

Spectroscopie infrarouge par modulation de polarisation

Une nouvelle méthode optique pour étudier l'orientation et la conformation des molécules

Thierry Buffeteau et Bernard Desbat

Summary	Polarization modulation FT-IR spectroscopy Polarization modulation of the incident electromagnetic field is used to increase the sensibility and the <i>in situ</i> experiment ability of the reflexion-absorption infrared spectroscopy and the infrared linear dichroism. This method allows a precise determination of the molecular orientation on Langmuir-Blodgett monolayers and thin polymer films, and can be also used to obtain the vibrational circular dichroism of chiral molecules.
Mots-clés	Spectroscopie infrarouge, modulation de polarisation, réflectivité sur substrats métalliques, réflectivité à l'interface air/eau, dichroïsme linéaire, dichroïsme circulaire.
Key-words	Infrared spectroscopy, polarization modulation, reflectivity on metallic substrates, reflectivity at the air/water interface, linear dichroism, circular dichroism.

La spectroscopie infrarouge est une technique non destructive couramment utilisée par les chimistes, les physiciens et les industriels pour des études qualitatives et quantitatives structurales et de dynamique moléculaire sur tous types d'échantillons (molécules organiques ou inorganiques, semi-conducteurs, composites...), à l'état gazeux, liquide ou solide. En effet, la forme, l'intensité et la position des bandes observées sur les spectres infrarouge sont directement reliées à la conformation et à la structure des divers groupes fonctionnels des molécules étudiées. Cette spectroscopie permet également d'obtenir des informations quantitatives sur l'orientation moléculaire car l'absorption du rayonnement infrarouge dépend de l'angle entre le plan de polarisation du faisceau incident et le moment de transition des vibrations considérées.

La spectroscopie de réflexion-absorption infrarouge (IRRAS) en lumière polarisée parallèle au plan d'incidence et à incidence quasi rasante, est devenue une méthode très largement utilisée pour étudier des films minces déposés sur une surface métallique [1]. En plus d'une pénétration quasi nulle du rayonnement dans le substrat, ces conditions expérimentales particulières ont l'avantage de créer au voisinage immédiat de la surface métallique un champ électrique exalté et ayant une direction normale au substrat. Cette anisotropie du champ électrique peut être exploitée pour déterminer l'orientation des molécules par rapport à la surface. Bien que la spectroscopie infrarouge ait bénéficié ces dernières années de progrès considérables (transformée de Fourier, détecteurs sensibles et rapides), elle ne possède pas, la plupart du temps, une sensibilité suffisante pour l'étude de films ultraminces ayant des épaisseurs inférieures

à 100 Å. En effet, du fait des temps de mesure très longs nécessités par une faible intensité des signaux de surface, les dérives et instabilités expérimentales sur plusieurs heures (source, interféromètre, environnement de l'échantillon) viennent profondément affecter le rapport signal sur bruit du spectre de réflectivité mesuré.

Le dichroïsme linéaire infrarouge est également une méthode d'analyse très efficace pour obtenir des informations sur l'orientation des chaînes polymère d'un film soumis à une contrainte extérieure (mécanique ou optique) [2]. Cette méthode permet de remonter à l'orientation moléculaire dans le plan du film à partir de la différence ou du rapport dichroïque (respectivement, différence ou rapport des absorptions mesurées pour un rayonnement incident polarisés parallèlement et perpendiculairement à une direction de référence). Lorsque l'échantillon est suffisamment orienté, ces paramètres peuvent être déterminés avec une bonne précision par des mesures séparées des spectres des absorptions polarisées. Cependant, pour des échantillons faiblement orientés (différence dichroïque inférieure à 0,01), les fluctuations expérimentales qui se produisent inévitablement entre l'enregistrement consécutif des deux spectres, vont affecter de manière considérable les mesures du rapport ou de la différence dichroïque. De plus, les temps d'enregistrement nécessaires pour obtenir un signal significatif sont en général beaucoup trop longs pour permettre une étude cinétique rapide telle que, par exemple, celle de la relaxation de l'orientation (lorsque la contrainte exercée sur l'échantillon est supprimée).

Pour mener à bien des études de surface ou de dichroïsme linéaire, il est donc nécessaire d'utiliser des méthodes plus

sensibles, telles que les spectroscopies différentielles détectant exclusivement le signal recherché et normalisant en temps réel ce signal par rapport à toute modification expérimentale. La modulation rapide de la polarisation du faisceau infrarouge peut permettre d'obtenir un signal différentiel normalisé. Bien que relativement ancienne dans son principe, cette méthode n'a pu être adaptée à la spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (IRTF) qu'à partir des années 80, grâce au développement de modulateurs photoélastiques transparents dans ce domaine spectral.

Depuis une quinzaine d'années, nous avons donc décidé de développer la spectroscopie infrarouge par modulation de polarisation au laboratoire de physico-chimie moléculaire. La spectroscopie de réflectivité différentielle a permis de caractériser des couches ultraminces déposées sur des surfaces métalliques [3-5]. Les résultats obtenus sur de nombreux systèmes modèles (couches monomoléculaires de type Langmuir-Blodgett, couches minces de polymères et de cristaux liquides) ont montré les potentialités de cette spectroscopie, en particulier son aptitude à déterminer quantitativement l'orientation moléculaire des systèmes étudiés [4]. A la suite de ces résultats très encourageants, nous avons étendu cette méthodologie à l'étude des couches minces déposées sur des substrats diélectriques et même directement à l'interface air/eau [6-8]. Nous avons également développé le dichroïsme linéaire infrarouge par modulation de polarisation afin d'étudier l'orientation d'un polymère soumis à une contrainte mécanique [9-11] ou bien l'orientation photoinduite dans des polymères possédant des groupements photoactifs [12-14]. Enfin, nous avons réalisé récemment un montage basé sur la modulation de polarisation pour déterminer le dichroïsme circulaire vibrationnel de molécules optiquement actives ou de systèmes supramoléculaires présentant des phases chirales. Une approche théorique du dichroïsme circulaire vibrationnel permet de remonter à la configuration et/ou à la conformation des molécules étudiées.

Cet article a pour objectif de mettre en évidence les potentialités de la spectroscopie infrarouge par modulation de polarisation. Après avoir décrit le principe général de cette nouvelle méthode d'analyse, nous présenterons, à travers quelques exemples, les divers domaines d'application de cette spectroscopie.

Spectroscopie infrarouge par modulation de polarisation

La technique de modulation de polarisation consiste à appliquer au faisceau infrarouge incident, déjà modulé à basse fréquence par l'interféromètre ($f_i = 400\text{--}4\,000\text{ Hz}$), une modulation très rapide ($f_m = 50\text{ KHz}$) de la polarisation entre les états linéaires parallèle et perpendiculaire à une direction de référence, au moyen d'un modulateur photoélastique transparent dans l'infrarouge. Le filtrage, la démodulation et le traitement mathématique de l'intensité détectée permettent d'obtenir un signal différentiel normalisé.

Ainsi, par rapport à une spectroscopie IRTF conventionnelle, on obtient par cette méthode : i) une insensibilité quasi parfaite aux dérives et instabilités expérimentales, liée à la normalisation en temps réel du signal modulé à haute fréquence par rapport à celui modulé à basse fréquence ; ii) une compensation quasi parfaite des absorptions isotropes de l'environnement de l'échantillon, permettant des mesures *in situ* à l'air libre ou dans des fluides même

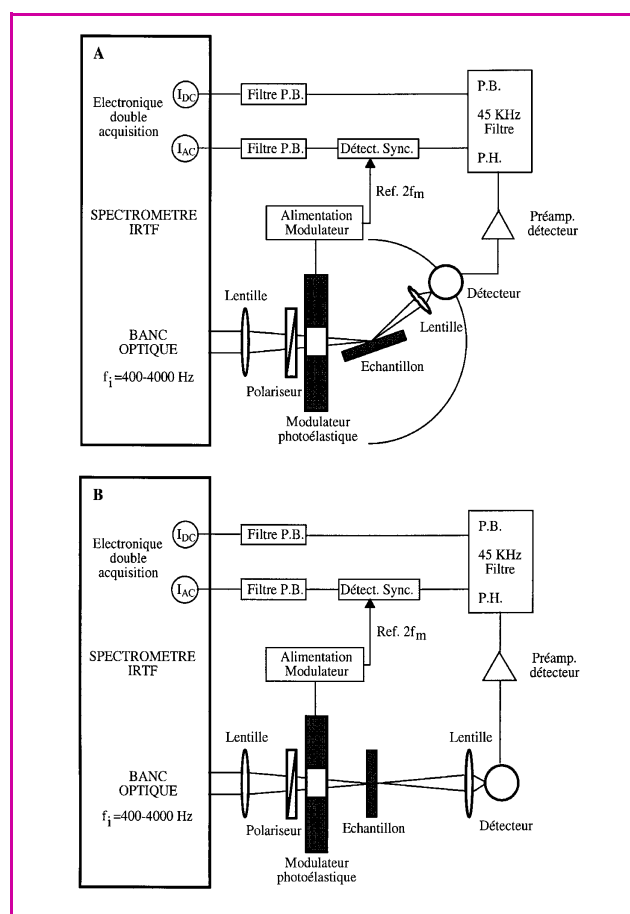


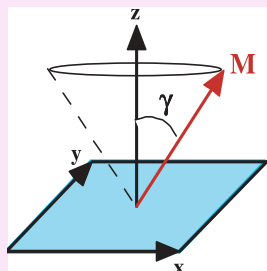
Figure 1 - Montage optique et traitement électronique du signal de modulation de polarisation. A) Montage de réflectivité différentielle. B) Montage de dichroïsme linéaire.

absorbants ; iii) une détectivité amplifiée de plusieurs ordres de grandeur des signaux caractéristiques de l'anisotropie de l'échantillon étudié, du fait de la modulation et du caractère différentiel du signal obtenu.

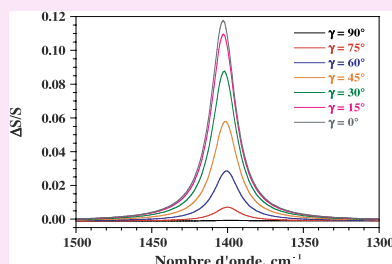
Le montage optique et le traitement électronique du signal de modulation de polarisation sont présentés sur la figure 1. A la sortie de l'interféromètre, le faisceau infrarouge parallèle est dirigé vers l'extérieur du spectromètre à l'aide d'un miroir basculant, puis est focalisé sur l'échantillon par une lentille en sélénure de zinc (ZnSe) de grande focale (190 mm). Le faisceau est polarisé par un polariseur à grille en fluorure de baryum et passe à travers un modulateur photoélastique (PEM) en ZnSe permettant de couvrir tout le moyen infrarouge. L'application d'une tension sinusoïdale sur ce dispositif permet de moduler la polarisation du faisceau infrarouge à une fréquence fixe, $2f_m$, entre des états linéaires // et $\perp$; le PEM se comportant comme une lame demi-onde. Le faisceau est réfléchi par l'échantillon avec un angle d'incidence proche de 75° ou traverse l'échantillon à incidence normale, puis est focalisé par une deuxième lentille en ZnSe de courte focale (40 mm) sur un détecteur suffisamment rapide, de type MCT ou InSb, de façon à couvrir de la manière la plus efficace tout le moyen infrarouge. Les figures 1a et 1b montrent respectivement les conditions pour les mesures de réflectivité différentielle et de dichroïsme linéaire.

A la sortie du PEM, le faisceau infrarouge est doublement modulé : i) en intensité par l'interféromètre, à des fréquences

Encadré 1



Les règles de sélection de surface ont été déterminées en calculant le signal de réflectivité différentielle normalisé pour une vibration dont le moment de transition est orienté de façon uniaxe par rapport à la normale à la surface. γ représente l'angle entre le moment de transition $\mathbf{M}$ et la normale à la surface $\mathbf{z}$.



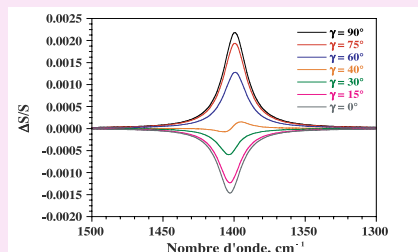
Surface métallique

Les bandes sont toujours positives par rapport à la ligne de base du spectre de modulation de polarisation, mais leur intensité est maximale si le moment de transition est perpendi-

culaire à la surface, alors qu'elle est nulle si le moment de transition est parallèle à la surface.

Interface air/eau

Les vibrations ayant un moment de transition parallèle à la surface présentent des bandes positives par rapport à la ligne de base du spectre de modulation de polarisation, alors que les vibrations ayant un moment de transition perpendiculaire à la surface présentent des bandes négatives. L'intensité de la bande est quasi nulle lorsque le moment de transition est orienté à 40° de la normale à la surface.



$f_i = 2V\bar{\nu}_i$ fonction du nombre d'onde $\bar{\nu}_i$ et de la vitesse de balayage V du miroir mobile de l'interféromètre ; et ii) en polarisation, à une fréquence fixe $2f_m$, imposée par le cristal du modulateur. En limitant électroniquement la détection aux fréquences comprises entre 0 et $2f_m$, l'intensité détectée à la sortie du préamplificateur du détecteur peut s'écrire, pour une fréquence de modulation en intensité f_i :

$$I_D(f_i) = C \cdot I_0(f_i) \{ G_+ [(I_{//} + I_{\perp}) + (I_{//} - I_{\perp}) \cdot J_0(\varphi_0)] + 2G_- [(I_{//} - I_{\perp}) \cdot J_2(\varphi_0)] \cdot \cos(4\pi f_m t) \}$$

où $I_0(f_i)$ est l'intensité du faisceau à la sortie du polariseur, $I_{//}$ et $I_{\perp}$ sont les réflectances ou les transmittances polarisées de l'échantillon, J_0 et J_2 sont les fonctions de Bessel d'ordre 0 et 2 pour un déphasage φ_0 introduit par le modulateur, G_+ et G_- sont des paramètres de filtrage électronique des deux signaux, et C représente la fonction de transmission du montage optique et de rendement du détecteur.

Quand toutes les fréquences f_i sont multiplexées, l'intensité détectée $I_D(f_i)$ est la somme de deux signaux $I_{DC}(f_i)$ et $I_{AC}(f_i)$ dont seul le second a une deuxième modulation à $2f_m$. Il est alors facile de séparer ces deux signaux par un filtre électronique passe bas/passe haut. Le signal $I_{AC}(f_i)$ est alors démodulé par une détection synchrone, dont le signal de référence à $2f_m$ est fourni par l'alimentation du modulateur photoélastique. Les deux signaux $I_{DC}(f_i)$ et $I_{AC}(f_i)$ sont filtrés électroniquement puis convertis simultanément sur deux cartes analogique/digitale. Le rapport de leur transformée de Fourier donne directement le spectre différentiel normalisé $S = I_{AC}(\bar{\nu})/I_{DC}(\bar{\nu})$.

La présence des fonctions de Bessel $J_0(\varphi_0)$ et $J_2(\varphi_0)$ traduit le fait que le retard optique introduit par le modulateur photoélastique n'est pas égal à $\lambda/2$ pour toutes les longueurs d'onde du rayonnement incident. Ces fonctions de Bessel peuvent être déterminées expérimentalement par une procédure de calibration.

Réflectivité sur substrats métalliques

Si un solide possédant une bonne conductivité électronique (ce qui est le cas des métaux dans l'infrarouge) est soumis à

une onde électromagnétique incidente, seule la composante du champ électrique normale à la surface est différente de zéro au voisinage immédiat (0 à $0,01\lambda$) de la surface ; de plus, cette composante est exaltée pour un angle d'incidence proche de $80-85^\circ$. Par des mesures de différence de réflectance polarisée parallèlement et perpendiculairement au plan d'incidence ($R_{//}-R_{\perp}$), sous incidence rasante, seules les absorptions des espèces moléculaires situées à l'interface sont mises en évidence, les signaux de volume et de l'environnement (non polarisés) se compensant parfaitement. De plus, la règle de sélection de surface (due à l'anisotropie du champ électrique au voisinage d'une surface métallique) permet d'avoir une information directe sur l'orientation des différents groupements d'une molécule de surface par rapport au substrat (voir encadré 1). La spectroscopie infrarouge par modulation de polarisation est donc toute indiquée pour réaliser des mesures de réflectivité sur une surface métallique [3].

Afin d'illustrer les performances qu'il est possible d'atteindre par cette méthode, nous présentons sur la figure 2 les spectres de modulation de polarisation de deux monocouches d'arachidate de cadmium (CdAr) déposées sur un substrat d'or. L'épaisseur de ces monocouches est de l'ordre de $50 \text{ \AA}$. Ces spectres permettent d'apprécier les deux avantages majeurs de la modulation de polarisation : sa très haute sensibilité aux effets de surface et son immunité totale aux absorptions de l'environnement de l'échantillon. Nous pouvons observer le très bon rapport signal/bruit obtenu sur ces spectres et souligner la bonne définition des bandes de progression entre $1\,200$ et $1\,350 \text{ cm}^{-1}$ associées au couplage des vibrations « wagging » et « twisting » CH_2 . Ces bandes sont significatives d'une conformation totalement *trans* de la chaîne alkyle. La comparaison de ces spectres obtenus en quelques minutes, avec ceux nécessitant plusieurs heures en spectroscopie IRRAS conventionnelle, démontre clairement le gain de deux à trois ordres de grandeur apporté par la modulation de polarisation. Le deuxième avantage de la modulation de polarisation apparaît aussi sur les spectres présentés, si l'on se rappelle que l'échantillon et la plus grande partie du montage optique sont à l'air libre. Alors que les spectres simples faisceaux $I_{DC}(\bar{\nu})$ (figure 2a) et $I_{AC}(\bar{\nu})$ (figure 2b) sont largement dominés par les absorptions

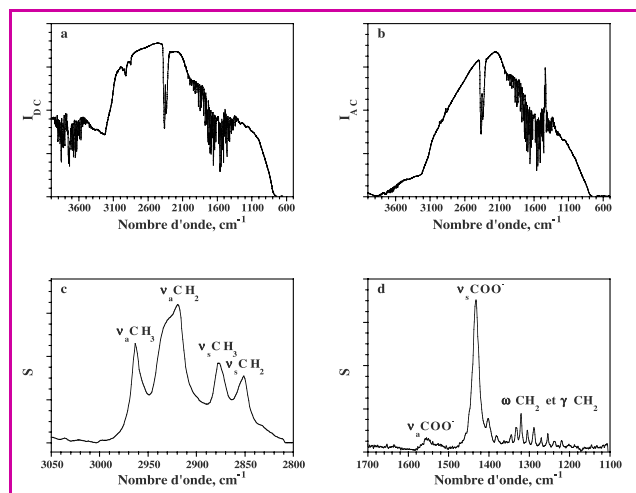


Figure 2 - Spectres simples faisceaux et de réflectivité différentielle par modulation de polarisation de deux monocouches d'arachidate de cadmium $[(CH_3(CH_2)_{18}COO^-)_2, Cd^{2+}]$ déposées sur un miroir d'or : a) spectre simple faisceau $I_{DC}(\bar{\nu})$; b) spectre simple faisceau $I_{AC}(\bar{\nu})$; c et d) spectres de réflectivité différentielle $S(\bar{\nu})$ dans les régions spectrales 2 800-3 050 cm^{-1} et 1 100-1 700 cm^{-1} .

parasites de l'environnement (H_2O et CO_2) de l'échantillon, nous voyons sur les spectres de réflectivité différentielle (figures 2c et 2d) que ces absorptions, isotropes, sont parfaitement compensées et que seules les bandes associées aux monocouches d'arachidate de cadmium apparaissent. Cette très bonne compensation est due à l'acquisition simultanée des deux signaux $I_{DC}(f_i)$ et $I_{AC}(f_i)$. Ainsi, de très faibles absorptions de surface peuvent être détectées, même si l'échantillon est placé dans un environnement absorbant et fluctuant. En collaboration avec l'Institut Français du Pétrole, nous avons exploité cette propriété pour étudier la structure et l'organisation de films d'additifs très minces à l'interface lubrifiant/métal [15].

Si la grande sensibilité apportée par cette nouvelle méthode facilite considérablement l'analyse qualitative de films ultraminces, il faut cependant noter que l'analyse quantitative des intensités observées est beaucoup moins directe que celle de la spectroscopie infrarouge conventionnelle. Toutefois, en utilisant la règle de sélection de surface mentionnée précédemment, il est possible de mener une analyse comparative des intensités relatives des bandes observées sur les spectres de modulation de polarisation par rapport à celles observées sur les spectres d'absorbance du même composé massif supposé isotrope. Cette analyse comparative permet de trouver l'orientation des moments de transition par rapport à la surface métallique et d'en déduire des informations importantes sur l'orientation, la conformation et l'ordre structural des molécules de surface. Ainsi, pour le système présenté précédemment, nous avons montré que les chaînes alkyles des molécules de CdAr sont inclinées de $13^\circ \pm 2^\circ$ par rapport à la normale de la surface [4].

Réflectivité sur un substrat diélectrique et à l'interface air/eau

Bien que le gain apporté par la spectroscopie de réflectivité différentielle soit principalement lié à l'utilisation d'un substrat métallique (effets d'exaltation et d'anisotropie du champ électrique), cette méthode peut également être appliquée à la surface d'un diélectrique (verre) et d'un liquide

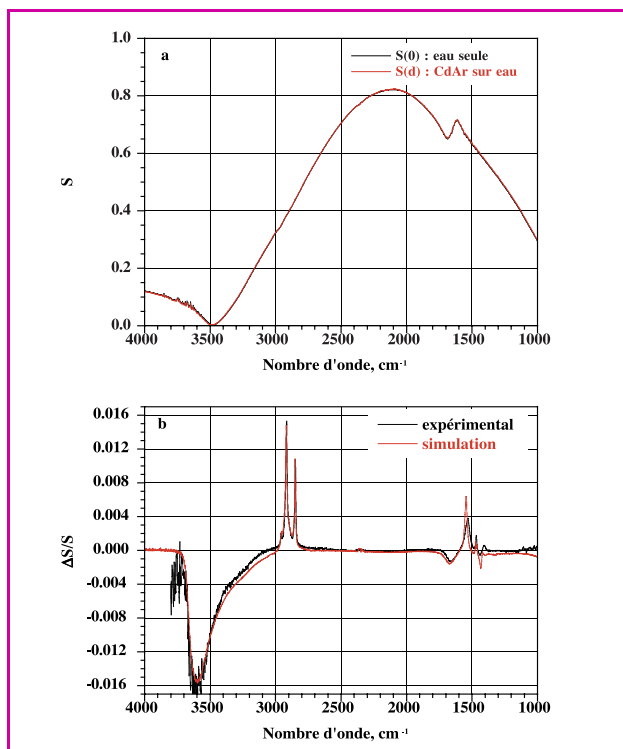


Figure 3 - a) spectres de réflectivité différentielle d'une monocouche d'arachidate de cadmium à l'interface air/eau $S(d)$ et de la sous-phase seule $S(0)$; b) spectres de réflectivité différentielle normalisé $\Delta S/S$ expérimental et simulé d'une monocouche d'arachidate de cadmium à l'interface air/eau.

(eau). En effet, nous avons montré que, même si nous ne bénéficions plus de l'exaltation du champ électrique produit au voisinage d'une surface métallique, nous pouvons utiliser toute la dynamique de la modulation de polarisation à la détection d'un effet de surface et exploiter l'énorme avantage d'une normalisation en temps réel [6]. Il a alors été nécessaire de définir les meilleures conditions d'observation pour obtenir des spectres de réflectivité différentielle de bonne qualité, ainsi que les règles de sélection de surface produites par ces nouvelles surfaces (voir encadré 1) [7]. Les spectres de réflectivité différentielle d'une monocouche d'arachidate de cadmium à l'interface air/eau $S(d)$ et de la sous-phase seule $S(0)$ sont présentés sur la figure 3a. Ces deux spectres sont pratiquement superposables et sont caractéristiques de la fonction de Bessel J_2 et des bandes d'absorption de l'eau. Les spectres de réflectivité différentielle sont essentiellement dominés par les absorptions du substrat car les réflectances $R_{//}$ et $R_{\perp}$ sont très différentes pour une incidence de 75° . Pour faire apparaître la contribution de la monocouche, il est nécessaire de faire la différence normalisée $\Delta S/S = (S(d) - S(0))/S(0)$ des deux spectres. Ce spectre de réflectivité différentielle normalisé, présenté sur la figure 3b, montre qu'il est possible d'observer avec un très bon rapport signal/bruit les bandes de la monocouche de CdAr complètement extraites des bandes d'absorption intenses de la vapeur d'eau environnante. En fonction de l'orientation des moments de transition associés, les bandes présentes sur ce spectre apparaissent i) positivement : vibrations d'élongation antisymétrique et symétrique des groupes méthylène à 2 918 et 2 850 cm^{-1} , vibration de déformation du groupe méthylène à 1 469 cm^{-1} et vibration

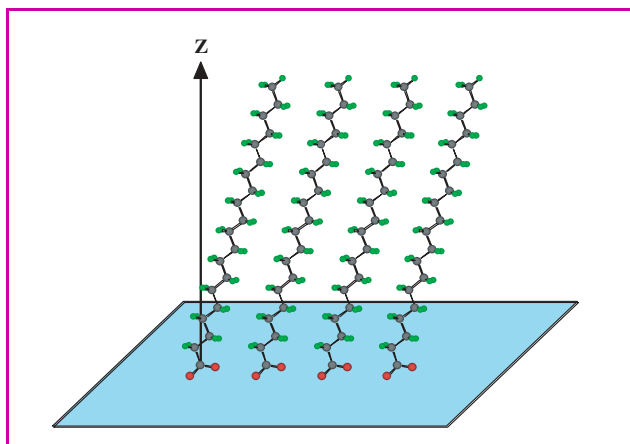


Figure 4 - Orientation des molécules d'arachidate de cadmium à l'interface air/eau.

antisymétrique du groupe carboxylate à $1\,540\text{ cm}^{-1}$; ou ii) négativement : vibration symétrique du groupe carboxylate à $1\,445\text{ cm}^{-1}$. La règle de sélection de surface indique que les chaînes aliphatiques sont orientées perpendiculairement à la surface de l'eau avec un ancrage plutôt symétrique du groupe carboxylate (figure 4). Pour remonter à l'orientation moléculaire de manière plus quantitative, nous avons développé une méthodologie qui consiste à simuler les spectres de modulation de polarisation à partir des constantes optiques anisotropes des systèmes étudiés [16]. Le spectre simulé d'une monocouche de CdAr à l'interface air/eau, présenté sur la figure 3b, reproduit parfaitement l'intensité des modes d'élongation antisymétrique ($\nu_{\text{a}}\text{CH}_2$) ou symétrique ($\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$) des groupes méthylène. Ce résultat indique que l'orientation des chaînes aliphatiques est pratiquement la même quand la monocouche est dans l'état condensé à l'interface air/eau ou lorsqu'elle est déposée sur un substrat solide. Par contre, les modifications observées dans la région $1\,600\text{--}1\,300\text{ cm}^{-1}$ montrent que la structure bidimensionnelle des chaînes aliphatiques n'est pas la même à l'interface air/eau (structure hexagonale) et sur un substrat solide (structure orthorhombique avec deux molécules par maille), et que les têtes polaires sont affectées par leur environnement et leurs interactions avec le substrat. Enfin, le bon accord entre l'expérimental et la simulation sur l'intensité des absorptions de l'eau (creux observés vers $3\,600$ et $1\,640\text{ cm}^{-1}$) suggère une faible structuration des molécules d'eau à l'interface.

Cet exemple démontre clairement que la spectroscopie de réflectivité différentielle permet de caractériser précisément les molécules à l'interface air/eau. L'étude de systèmes modèles (couches de Langmuir, phospholipides) nous a permis de préciser l'organisation et l'orientation des molécules en fonction de la pression de surface des monocouches ainsi que la structuration des molécules d'eau à l'interface air/eau. Nous avons montré qu'il est possible d'étudier des systèmes plus complexes (polypeptides et protéines seuls ou en présence de phospholipides) afin de déterminer, d'une part, la ou les structures secondaires (hélices α , feuillets β , pelote statistique) des polypeptides et des protéines et, d'autre part, les interactions et réarrangements moléculaires produits par l'insertion d'un polypeptide dans une membrane phospholipidique. Pour cela, nous étudions ces systèmes biochimiques dans la région spectrale caractéristique des modes amide I et

amide II. En effet, la position en fréquence de ces modes est très sensible à la structure secondaire des polypeptides étudiés et le rapport d'intensité des modes amide I et amide II observé sur les spectres de modulation de polarisation est directement relié à l'orientation de ces structures secondaires [17].

Dichroïsme linéaire

Lorsque la polarisation du faisceau incident est modulée entre deux états linéaires orthogonaux (parallèle et perpendiculaire à la direction de sollicitation de l'échantillon), il est possible d'obtenir, par des mesures en transmission, le spectre de dichroïsme linéaire $\Delta A = A_{\parallel} - A_{\perp}$. Si un échantillon possède une anisotropie optique intrinsèque ou induite par une contrainte, seules les absorptions relatives à cette anisotropie sont détectées. Une telle situation est observée lorsque l'orientation de chaînes de polymères est produite par une contrainte mécanique. Dans ces conditions, la modulation de polarisation permet d'augmenter considérablement la sensibilité des expériences car toute la dynamique de la détection est mise au profit du phénomène recherché.

Nous avons utilisé le dichroïsme linéaire par modulation de polarisation pour étudier l'orientation moléculaire dans des films polymères faiblement étirés [9-11]. L'étude de réseaux modèles de polydiméthylsiloxane (PDMS) a permis de montrer toute la sensibilité de la méthode [10-11]. Les bandes associées aux vibrations fondamentales étant très intenses, il est nécessaire d'utiliser des films minces, d'épaisseur de l'ordre de $100\text{ }\mu\text{m}$, pour suivre l'orientation des réseaux PDMS. La figure 5a montre, en fonction du taux d'élongation λ , le comportement dichroïque de la bande située à $2\,500\text{ cm}^{-1}$, attribuée à une harmonique de la vibration de déformation des groupes méthyle (à $1\,260\text{ cm}^{-1}$). On peut noter que la valeur absolue de la différence dichroïque, et donc l'anisotropie de l'échantillon, augmente lorsque le taux d'élongation augmente. Cet exemple démontre la très grande sensibilité de la méthode puisque des différences dichroïques de l'ordre de 10^{-4} en unité d'absorbance ont été détectées. La figure 5b montre que des informations similaires peuvent être obtenues dans le proche infrarouge. En effet, les bandes de même symétrie à $4\,164$ et $2\,500\text{ cm}^{-1}$ donnent des fonctions d'orientation identiques pour chaque taux d'élongation (voir encadré 2) [10]. Cependant, l'avantage de la spectroscopie proche infrarouge est de pouvoir utiliser des films plus épais, donc plus résistants à l'étirage, car l'intensité des modes d'absorption est beaucoup plus faible dans ce domaine spectral. La figure 5b révèle un autre avantage du dichroïsme linéaire infrarouge par modulation de polarisation : il est possible de séparer des bandes possédant des effets dichroïques différents (cf. bandes à $4\,164$ et $4\,216\text{ cm}^{-1}$). En spectroscopie infrarouge conventionnelle, ces deux bandes se superposent, et la détermination du rapport dichroïque nécessite l'utilisation de programmes de décomposition de bandes et de correction de la ligne de base.

La très grande sensibilité du dichroïsme linéaire infrarouge par modulation de polarisation permet d'obtenir des spectres de différence dichroïque avec un très bon rapport signal/bruit en quelques secondes. Il est alors possible d'envisager des mesures cinétiques dans ce domaine temporel. Nous avons pu étudier la relaxation de l'orientation de films polymères, polystyrène en particulier, préalablement étirés très rapidement.

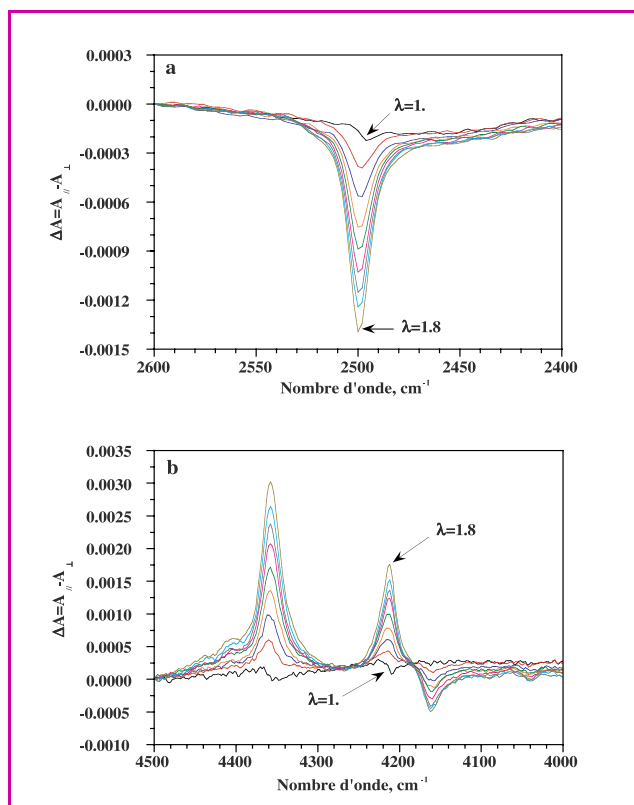


Figure 5 - Spectres de dichroïsme linéaire infrarouge par modulation de polarisation d'un film de PDMS de 100 μm d'épaisseur pour des taux d'élongation variant de 1 à 1,8 ; a) dans la région spectrale comprise entre 2 400 et 2 600 cm^{-1} et b) dans la région spectrale comprise entre 4 000 et 4 500 cm^{-1} .

Nous avons également utilisé cette méthode pour étudier la dynamique de l'orientation photoinduite dans des polymères dopés ou fonctionnalisés avec des groupements azobenzène [12-14]. Ces polymères sont susceptibles de devenir biréfringents lorsqu'ils sont éclairés avec une radiation visible polarisée. La biréfringence induite résulte d'un processus de photoisomérisation *trans-cis-trans* qui crée une distribution anisotrope des chromophores et peut être éliminée en irradiant le polymère avec une radiation

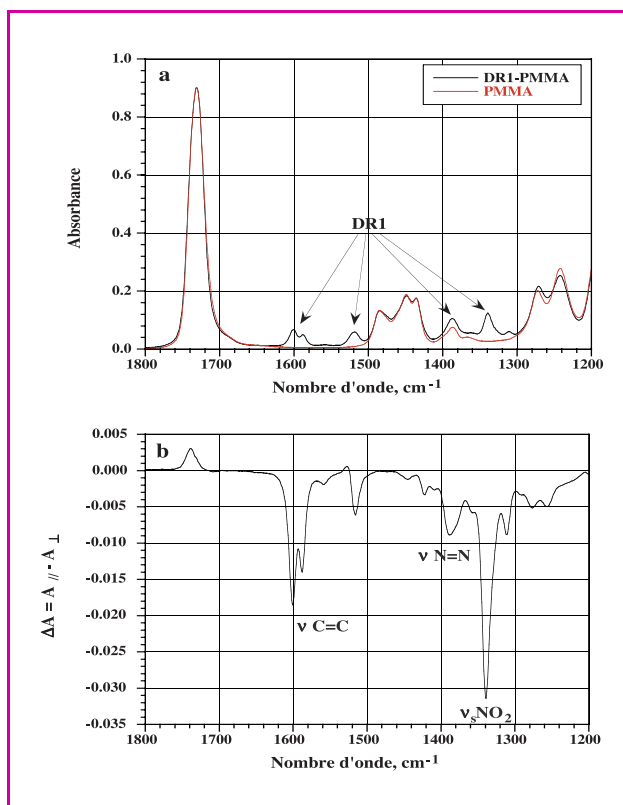


Figure 6 - a) spectres d'absorbance entre 1 200 et 1 800 cm^{-1} de films polymères de PMMA contenant 5 % de DR1 et de PMMA seul enregistrés avant irradiation ; b) spectre de dichroïsme linéaire par modulation de polarisation du système PMMA-DR1 (5 %) après une heure d'irradiation à 514,5 nm.

polarisée circulairement ou en chauffant l'échantillon au-dessus de la température de transition vitreuse du polymère. Un exemple illustrant la force du caractère différentiel du signal de modulation est présenté sur la figure 6 pour du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) dopé avec un colorant azobenzène commercial (DR1) [14]. La figure 6a montre, dans la région spectrale comprise entre 1 200 et 1 800 cm^{-1} , le spectre d'absorbance de couches minces de PMMA seul et de PMMA contenant 5 % de DR1. A cause de la faible

Encadré 2

Caractérisation de l'orientation moléculaire à partir du polynôme de Legendre $\langle P_2(\cos \theta) \rangle$

Lorsqu'un film polymère est étiré (suivant Z sur le schéma), les chaînes macromoléculaires s'orientent préférentiellement dans une direction spécifique. Si l'on considère une orientation uniaxe du film, l'orientation des chaînes peut être décrite à partir du second polynôme de Legendre :

$$\langle P_2(\cos \theta) \rangle = \frac{1}{2} (3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1)$$

où θ est l'angle entre l'axe **c** de la chaîne et la direction d'élongation **Z**.

La fonction d'orientation $\langle P_2(\cos \theta) \rangle$ est liée au rapport dichroïque R ou à la différence dichroïque ΔA par la relation :

$$\langle P_2(\cos \theta) \rangle = \frac{2}{3 \cos^2 \beta - 1} \cdot \frac{R - 1}{R + 2} = \frac{2}{3 \cos^2 \beta - 1} \cdot \frac{\Delta A}{A_{//} + 2A_{\perp}}$$

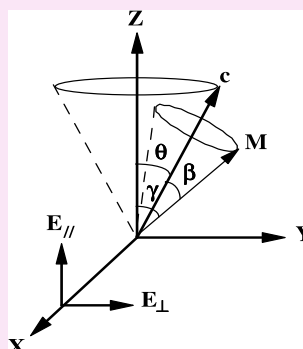
où β est l'angle entre le moment de transition **M** considéré et l'axe **c** de la chaîne.

Si l'on considère une déformation uniforme du film polymère, la

fonction d'orientation est donnée par la relation :

$$\langle P_2(\cos \theta) \rangle = \frac{2}{3 \cos^2 \beta - 1} \cdot \frac{R - 1}{R + 2} = \frac{2}{3 \cos^2 \beta - 1} \sqrt{\lambda} \frac{\Delta A}{3A_0}$$

où A_0 est l'absorbance de l'échantillon mesurée avant la déformation et λ le taux d'élongation défini comme le rapport des longueurs du film après et avant l'étirement.



concentration en colorant, les bandes d'absorption du DR1 sont souvent masquées par les absorptions du PMMA. Le spectre de dichroïsme linéaire infrarouge par modulation de polarisation enregistré sur la couche mince de PMMA contenant le colorant, après une heure d'irradiation avec un laser à 514,5 nm (irradiance de 10 mW/cm²), est présenté sur la *figure 6b*. Outre la bonne qualité du spectre obtenu en quelques dizaines de secondes, on peut remarquer que les bandes associées au PMMA ont totalement disparues. Ce résultat indique que la matrice polymère reste isotrope au cours de l'irradiation. En conséquence, toutes les bandes observées sur le spectre de modulation de polarisation sont associées au chromophore et permettent de suivre son orientation. Les bandes situées à 1 601, 1 588 et 1 510 cm⁻¹ sont associées aux vibrations d'élongation C=C des cycles para-substitués, alors que les bandes situées à 1 385 et 1 339 cm⁻¹ sont respectivement attribuées à la vibration d'élongation N=N et à la vibration d'élongation symétrique (ν_s NO₂) du groupe NO₂. Comme les vibrations associées à ces bandes ont leurs moments de transition quasi parallèles au long axe moléculaire du colorant, le signe négatif de la différence dichroïque indique que l'irradiation du film produit une orientation préférentielle des molécules DR1 perpendiculaire à la direction de polarisation du laser (*figure 7*). Les faibles temps d'acquisition nécessaires pour obtenir de très bons spectres de différence dichroïque ont permis d'entreprendre des mesures cinétiques. La *figure 8* montre la variation de la fonction d'orientation durant les périodes d'irradiation et de relaxation (laser éteint) pour les vibrations ν C=C des cycles (1 601 et 1 588 cm⁻¹), ν N=N (1 385 cm⁻¹) et ν_s NO₂ (1 339 cm⁻¹). Les différents dipôles mis en jeu ont des cinétiques d'orientation (constantes de vitesse et niveaux d'orientation) similaires et très proches de celles observées dans le visible pour le grand axe moléculaire. Ce résultat indique que la réorientation des chromophores est un processus global et concerté.

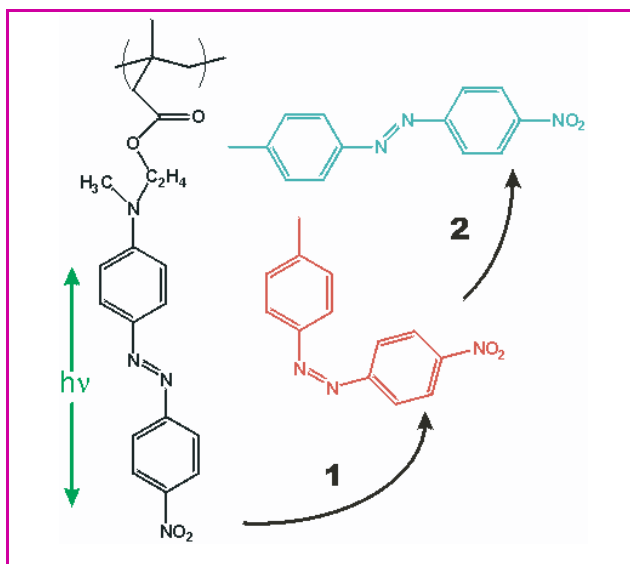


Figure 7 - Orientation d'un polymère contenant des groupements azobenzène sous une irradiation laser polarisée.

Dichroïsme circulaire

Toutes les techniques décrites précédemment (spectroscopie de réflectivité différentielle et dichroïsme linéaire infrarouge) impliquent l'utilisation d'une lumière polarisée

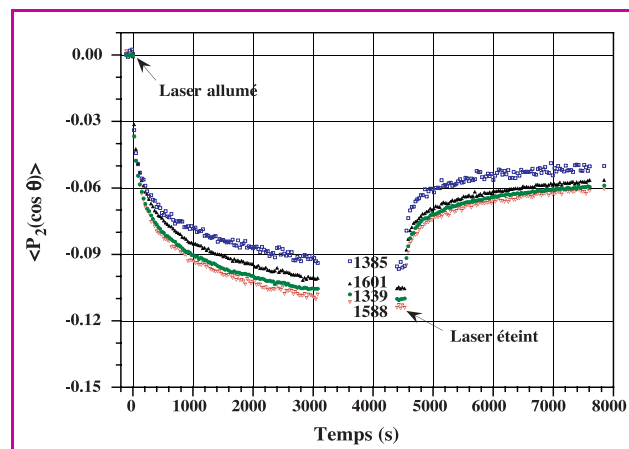


Figure 8 - Dépendance temporelle de la fonction d'orientation $\langle P_2(\cos \theta) \rangle$ pour différentes bandes du système PMMA-DR1 (5 %) au cours des périodes d'orientation (laser allumé) et de relaxation (laser éteint).

linéairement. L'utilisation d'une lumière circulaire peut apporter une autre dimension à la spectroscopie moléculaire. En effet, si un échantillon est constitué de molécules chirales (ou de phases chirales), nous observerons une différence d'absorption de l'échantillon pour une lumière polarisée circulairement droite et gauche. Ce phénomène est appelé le dichroïsme circulaire, et peut être mesuré dans l'UV-visible (dichroïsme circulaire électronique) ou bien dans l'infrarouge (dichroïsme circulaire vibrationnel ou VCD). Le VCD est très peu développé car le signal mesuré $\Delta A = A_L - A_R$ (défini comme étant la différence des spectres d'absorbance enregistrés avec une lumière polarisée circulairement gauche et droite) est très faible, de l'ordre de 10⁻⁴ à 10⁻⁶ en unité d'absorbance. Il est alors nécessaire de développer des techniques différentielles, comme le permet la spectroscopie infrarouge par modulation de polarisation [18].

Le montage optique utilisé pour le VCD est identique à celui utilisé pour le dichroïsme linéaire infrarouge (voir *figure 1b*). Cependant, la polarisation du faisceau infrarouge est modulée à une fréquence fixe, f_m , entre des états circulaire droit et circulaire gauche (le modulateur photoélastique se comporte comme une lame quart d'onde). Le traitement électronique du signal est le même que celui présenté précédemment, excepté la démodulation du signal $I_{AC}(f_i)$ qui est réalisée à la fréquence fixe f_m . Le rapport des transformées de Fourier des signaux $I_{AC}(f_i)$ et $I_{DC}(f_i)$ donne directement le spectre de dichroïsme circulaire.

Les principales applications du dichroïsme circulaire vibrationnel décrites dans la littérature peuvent être regroupées en quatre domaines. L'application la plus simple du VCD est la détermination de la pureté énantiomérique d'un échantillon par rapport à un standard parfaitement connu [19]. En effet, l'intensité du signal VCD est directement proportionnelle à la pureté énantiomérique de l'échantillon. La détermination de la configuration absolue d'une molécule chirale est le second domaine important d'applications de cette spectroscopie [20]. Cette utilisation du VCD est assez récente et a bénéficié du développement des méthodes de calcul *ab initio*. Le spectre expérimental VCD d'une molécule chirale, de configuration inconnue, est mesuré. Les spectres VCD de la même molécule sont simulés en utilisant des programmes de chimie quantique, pour différentes configurations.

Une simple comparaison des spectres expérimentaux et simulés permettra de définir la configuration absolue de la molécule. La troisième application du VCD concerne la détermination de la conformation de molécules biologiques en solution [21]. Ces études sont réalisées sur des petits polypeptides, mais également sur des molécules plus grosses telles que les protéines. Pour les petites molécules (jusqu'à 5 ou 6 résidus), les calculs théoriques *ab initio* sont réalisés afin d'évaluer les populations des conformères présents à une température donnée. Pour les grosses molécules, la détermination de la conformation reste essentiellement empirique. Enfin, à l'heure actuelle, une application importante du VCD concerne la détermination de la configuration absolue et de la conformation de molécules d'intérêt pharmaceutique. En effet, un nombre important de nouvelles molécules « pharmaceutiques » chirales sont synthétisées ou isolées chaque année, dont il convient de déterminer les structures et les conformations.

Conclusion

La spectroscopie infrarouge par modulation de polarisation permet d'augmenter la sensibilité des méthodes d'analyse conventionnelles (réflectivités sur substrat métallique et à l'interface air/eau, dichroïsme linéaire infrarouge) de plusieurs ordres de grandeur. Ceci est dû essentiellement au caractère différentiel du signal de modulation de polarisation et à sa normalisation en temps réel.

En réflectivité sur substrats métalliques, le signal modulé à basse fréquence n'est pas sensible à l'anisotropie de la couche étudiée ; il n'est donc pas nécessaire d'utiliser un substrat de référence. De plus, la normalisation en temps réel du signal de modulation permet de réaliser les expériences dans un environnement absorbant. Des études *in situ* de surfaces sont alors possibles, notamment en spectroélectrochimie et en catalyse.

À l'interface air/eau, la modulation de polarisation permet de s'affranchir des absorptions de l'environnement, mais les spectres de réflectivité sont fortement dominés par les absorptions de l'eau. Nous pensons pouvoir diminuer cet effet en modifiant légèrement le montage afin de minimiser la différence des réflectances polarisées. Une telle évolution permettrait d'obtenir une plus grande dynamique sur le signal différentiel et donc une meilleure qualité des spectres mesurés.

En dichroïsme linéaire, la modulation de polarisation permet de suivre de très faibles anisotropies induites dans des films polymères. La spécificité de la spectroscopie infrarouge peut permettre de suivre l'orientation des différents constituants d'un mélange polymère ou d'un copolymère et mettre ainsi en évidence des effets d'orientation coopératifs.

Enfin, la plupart des applications du dichroïsme circulaire réalisées jusqu'à présent concerne l'étude de molécules chirales en solution. Il nous semble intéressant d'étudier également des molécules chirales en phase gazeuse, en phase gel ou même déposées en couches minces sur des substrats solides. En effet, ce domaine est inexploré à l'heure actuelle alors que ces systèmes devraient être favorables pour stabiliser une conformation des molécules étudiées. De plus, ces systèmes peuvent être à l'origine d'une chiralité supramoléculaire qu'il serait intéressant de caractériser, notamment pour la chiralité photoinduite dans des polymères ou le transfert de chiralité d'une molécule à un édifice moléculaire.

Remerciements

Les auteurs de l'article tiennent à remercier Jean-Marie Turllet et Daniel Blaudez, du Centre de physique moléculaire optique et hertzienne (université Bordeaux I), Michel Pézolet du Centre de recherche en sciences et ingénierie des macromolécules (université Laval, Québec, Canada), François Lagugné-Labarhet et Claude Sourisseau du Laboratoire de physico-chimie moléculaire (université Bordeaux I) et Liliane Bokobza du Laboratoire de physico-chimie structurale et macromoléculaire (ESPCI, Paris), pour leur collaboration dans le développement de la spectroscopie infrarouge par modulation de polarisation et dans les applications présentées.

Références

- [1] Umemura J., Reflection-absorption spectroscopy of thin films on metallic substrates, *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, J.M. Chalmers et P.R. Griffiths (eds.), John Wiley & Sons, **2002**, 2, p. 1982.
- [2] Buffeteau T., Pézolet M., Linear dichroism in infrared spectroscopy, *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, J.M. Chalmers et P.R. Griffiths (eds.), John Wiley & Sons, **2002**, 1, p. 693.
- [3] Buffeteau T., Desbat B., Turllet J.M., *Applied Spectroscopy*, **1991**, 45, p. 380.
- [4] Blaudez D., Buffeteau T., Desbat B., Orrit M., Turllet J.M., *Thin Solid Films*, **1992**, 210/211, p. 648.
- [5] Blaudez D., Buffeteau T., Castaings N., Desbat B., Turllet J.M., *J. Chem. Phys.*, **1996**, 104, p. 9983.
- [6] Blaudez D., Buffeteau T., Cornut J.C., Desbat B., Escadre N., Pézolet M., Turllet J.M., *Applied Spectroscopy*, **1993**, 47, p. 869.
- [7] Blaudez D., Turllet J.M., Dufourcq J., Bard D., Buffeteau T., Desbat B., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1996**, 92, p. 525.
- [8] Le Calvez E., Blaudez D., Buffeteau T., Desbat B., *Langmuir*, **2001**, 17, p. 670.
- [9] Buffeteau T., Desbat B., Pézolet M., Turllet J.M., *Journal de Chimie Physique*, **1993**, 90, p. 1467.
- [10] Buffeteau T., Desbat B., Bokobza L., *Polymer*, **1995**, 36, p. 4339.
- [11] Bokobza L., Buffeteau T., Desbat B., *Applied Spectroscopy*, **2000**, 54, p. 360.
- [12] Buffeteau T., Pézolet M., *Applied Spectroscopy*, **1996**, 50, p. 948.
- [13] Buffeteau T., Natansohn A., Rochon P., Pézolet M., *Macromolecules*, **1996**, 29, p. 8783.
- [14] Buffeteau T., Lagugné Labarhet F., Pézolet M., Sourisseau C., *Macromolecules*, **1998**, 31, p. 7312.
- [15] Giasson S., Palermo T., Buffeteau T., Desbat B., Turllet J.M., *Thin Solid Films*, **1994**, 252, p. 111.
- [16] Buffeteau T., Blaudez D., Péré E., Desbat B., *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, p. 5020.
- [17] Buffeteau T., Le Calvez E., Castano S., Desbat B., Blaudez D., Dufourcq J., *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, p. 4537.
- [18] Nafie L.A., Dukor R.K., Freedman T.B., Vibrational circular dichroism, *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, J.M. Chalmers et P.R. Griffiths (eds.), John Wiley & Sons, **2002**, 1, p. 731.
- [19] Zhao C., Polavarapu P., *Applied Spectroscopy*, **2001**, 55, p. 913.
- [20] Stephens P.J., Devlin F.J., *Chirality*, **2000**, 12, p. 172.
- [21] Baumruk V., Keiderling T., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, p. 6939.



T. Buffeteau

Thierry Buffeteau¹

est chargé de recherche au Laboratoire de physico-chimie moléculaire de l'université de Bordeaux I*.



B. Desbat

Bernard Desbat²

est directeur de recherche dans ce même laboratoire.

* Laboratoire de physico-chimie moléculaire (UMR 5803 CNRS), Université Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 Talence.

¹ Tél. : 05 56 84 63 65. Fax : 05 56 84 84 02.

E-mail : t.buffeteau@lpcm.u-bordeaux1.fr

² Tél. : 05 56 84 63 64. Fax : 05 56 84 84 02.

E-mail : b.desbat@lpcm.u-bordeaux1.fr