

Nano-spectroscopie et nano-imagerie infrarouge : AFM-IR (1)*

Alexandre DAZZI

<https://doi.org/10.63133/scf.act-chim.2025.507.05>

La spectroscopie infrarouge, qui consiste à analyser les vibrations moléculaires dans le domaine infrarouge moyen, est un outil puissant pour la caractérisation des matériaux, et ce dans de nombreux domaines scientifiques. Non seulement, on peut retrouver les fonctions chimiques de la matière, mais on peut également, par une analyse plus précise, avoir accès à la structure de la molécule. Le couplage de la spectroscopie avec la microscopie devient alors un instrument incontournable pour la caractérisation des matériaux, permettant à la fois l'analyse chimique des composantes de l'échantillon, mais également la localisation spatiale des espèces chimiques présentes.

Cependant, la limitation en résolution imposée par la diffraction de la lumière infrarouge ne permet pas de descendre la résolution des instruments conventionnels en dessous de quelques micromètres. Pour dépasser cette limite, il existe actuellement deux techniques, dites de champ proche, basées sur la technique de microscopie à force atomique qui sont parfaitement validées par la communauté scientifique. L'une, principalement axée sur la diffusion de la lumière par la pointe du microscope à force atomique (AFM, pour « *atomic force microscope* »), qui est une mesure purement optique (SSNOM : « *scattering type scanning nearfield optical microscopy* »), et l'autre, fondée sur la mesure de l'expansion thermique générée par l'absorption de la lumière, qui est une mesure photothermique et photoacoustique (AFM-IR : « *atomic force microscope-infrared radiation* », ou PTIR : « *photothermal induced resonance* ») [1]. L'avantage de l'approche photothermique est d'obtenir des spectres infrarouges exempts d'artefacts optiques générés par la diffusion de la lumière. Ces dernières années, la technique AFM-IR a su évoluer progressivement et augmenter ses performances à la fois grâce à l'amélioration des instruments AFM, mais aussi grâce à l'évolution des sources lasers infrarouges pour aboutir à une technique robuste et fiable devenant ainsi la référence pour l'analyse infrarouge à l'échelle nanométrique [2].

Principe de la mesure par l'expansion thermique

L'effet photothermique désigne l'échauffement d'un matériau lorsqu'il absorbe un rayonnement électromagnétique. Dans le cas de la technique AFM-IR, la source infrarouge est un laser pulsé et accordable en nombre d'onde et en fréquence de tir. Lorsque l'échantillon absorbe un nombre d'onde correspondant à une vibration moléculaire, il s'échauffe localement. Cette augmentation de température va engendrer une dilatation de l'échantillon. Dans la mesure où les temps d'irradiation sont de l'ordre de quelques dizaines de nanosecondes, l'échantillon va se dilater pendant l'irradiation puis se contracter en libérant la chaleur par diffusion thermique quand l'illumination cesse ; le processus se répète ainsi à chaque séquence de tir. Pour mesurer cette modulation rapide de la surface de l'échantillon (entre 50 kHz et 3 MHz), on utilise la pointe d'un AFM en mode contact (ou contact intermittent) [3,4]. La pointe va donc subir une modulation de force à la fréquence de tir du laser. Si cette fréquence de tir correspond à une résonance propre du levier AFM, l'oscillation du levier sera enregistrée grâce au détecteur optique intégré dans l'AFM pour l'analyse des forces. L'amplitude des oscillations du levier donnera directement une mesure proportionnelle de l'absorbance locale de l'échantillon [5] (figure 1). L'intérêt majeur de cette technique est qu'elle ne nécessite pas de détecteur infrarouge car la détection se fait de manière mécanique (acoustique).

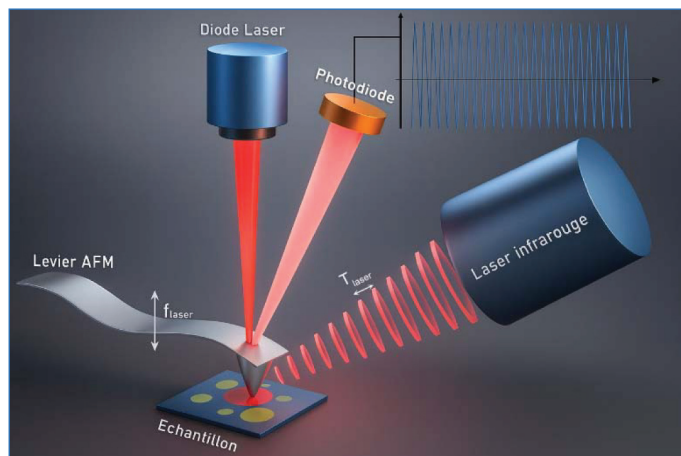


Figure 1 - Schéma de principe de la technique AFM-IR. Un laser infrarouge pulsé illumine l'échantillon. L'effet photothermique va produire une dilatation de la surface avec la même fréquence que la pulsation du laser si l'échantillon absorbe le rayonnement infrarouge produit par le laser. Le laser est accordable en nombre d'onde (lumière infrarouge de 1900-800 cm^{-1}) et en fréquence de tir (modulation des pulses de 10 Hz à 3 MHz). Pour mesurer l'absorption, la pointe d'un microscope à force atomique est placée en contact avec la surface de l'échantillon. Le signal de la photodiode permet de mesurer l'amplitude des oscillations du levier excité par la dilatation de la surface sous la pointe et donc d'estimer l'absorption locale.

Pour obtenir un spectre infrarouge, il suffit de placer la pointe de l'AFM sur la zone d'intérêt et de balayer les nombres d'onde du laser en fixant sa fréquence de tir à la résonance du levier. De cette manière, l'amplitude des oscillations du levier pour chaque nombre d'onde donnera directement le spectre d'absorption. Pour les cartographies infrarouges, on procède de manière inverse : on fixe le nombre d'onde et on balaye la surface avec la pointe tout en gardant la fréquence de tir du laser centrée sur la résonance. De cette manière, l'amplitude du signal décrira spatialement la répartition de l'absorption au sein de l'échantillon pour un nombre d'onde donné, et ce avec une résolution de quelques nanomètres.

Les modes d'imagerie et leurs avantages

La technique AFM-IR propose désormais de nombreux modes pour l'étude de divers types d'échantillons. Le mode contact, le plus simple, consiste à balayer la surface à analyser par la pointe AFM, tout en contrôlant la force appliquée. Cette approche, rapide (dix à vingt minutes en moyenne par zone analysée) et simple, ne convient toutefois qu'aux échantillons suffisamment rigides. Les modes « tapping » et « peakforce », qui sont des modes de contact intermittent, permettent d'imager des échantillons fragiles et/ou non adhérents à la surface. Le mode « surface sensitive » permet de mesurer l'absorption infrarouge à quelques nanomètres sous la surface, tandis que les autres modes voient leur profondeur d'analyse varier de plusieurs dizaines de nanomètres à plusieurs micromètres [6]. La possibilité de sonder en profondeur constitue un atout majeur pour cette technique, ayant récemment permis de démontrer la faisabilité de la reconstruction d'images d'absorption en profondeur (tomographie infrarouge [7]). Enfin, le mode « force volume », récemment développé [8], permet de caractériser les propriétés mécaniques

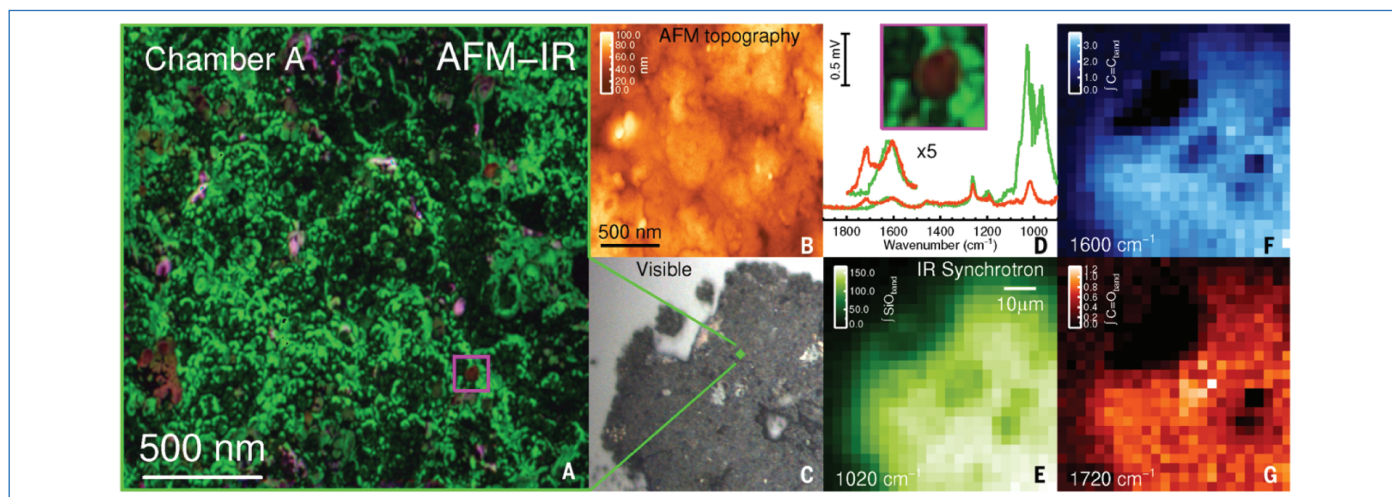


Figure 2 - Analyse AFM-IR d'un grain intact (A0108) de la météorite Ryugu. A) Image composite (à gauche) de la distribution des vibrations C=O (1720 cm^{-1} en rouge), des vibrations C=C (1600 cm^{-1} en bleu) et des vibrations Si-O (1020 cm^{-1} en vert) en mode tapping. Le carré violet indique la présence d'un globule de matière organique (en rouge brun) entouré de phyllosilicate (vert). Ce nanoglobule n'est pas détectable en topographie (B) et révèle une réponse spectroscopique (D) très différente de la matrice phyllosilicate. Les images C, E, F et G montrent successivement l'image optique du grain ainsi que les cartes infrarouges – Si-O pour E, C=C pour F et C=O pour G – obtenues par un spectromicroscope conventionnel utilisant le rayonnement infrarouge du synchrotron SOLEIL. Reproduit avec permission de [19], © 2023 Yabuta et al.

de l'échantillon en complément de ses propriétés chimiques, mais il nécessite un temps d'acquisition beaucoup plus long (de 30 minutes à quatre heures). La variété des modes d'imagerie constitue ainsi une richesse pour la technique AFM-IR, permettant d'adapter le mode d'analyse au type d'échantillon ou de choisir le mode le plus adapté à une question scientifique spécifique.

Les domaines d'application et la plateforme MUSIICS

Les deux premiers domaines d'application de la technique AFM-IR ont été la science des polymères et la biologie [4, 9-13]. Progressivement, les analyses sont passées de preuves de concept à des applications standardisées. En science des polymères par exemple, on observe une évolution des études sur les polymères massifs vers les analyses des interactions aux interfaces, jusqu'aux nanoparticules polymères [14]. Dans les applications liées à la biologie, les premières études ont été réalisées sur des cellules isolées et des microorganismes. Les études se sont ensuite orientées vers des échantillons extrêmement petits, tels que les fibres protéiques [15], et des échantillons de grande échelle, tels que les tissus et les os [16,17]. Grâce à ses modes variés, la technique s'est diversifiée dans des domaines liés à l'énergie pour étudier les polymères conducteurs et les composants des cellules solaires, et elle apporte des informations importantes dans le domaine des semi-conducteurs, des effets plasmoniques, ou de l'analyse des matériaux 2D [18]. Récemment, la technique AFM-IR s'est illustrée par l'analyse d'un fragment de l'astéroïde Ryugu rapporté par la mission spatiale japonaise Hayabusa2, où elle a pu démontrer la présence de nanoglobules de matière organique aliphatique dans la roche de phyllosilicate [19,20] (figure 2). Cette capacité à pouvoir étudier la matière complexe (hétérogène chimiquement et mécaniquement) ouvre des perspectives comme l'analyse des fossiles et des échantillons géologiques, ou encore des échantillons du patrimoine [21]. L'équipe AFM-IR de l'Institut de Chimie Physique (ICP) à Orsay a réalisé la majorité des avancées techniques et méthodologiques dans ce domaine. Forte de cette expérience unique, elle a créé la plateforme MUSIICS (« MultiScale Infrared Imaging platform for Complex Systems ») afin de partager son savoir-faire avec la communauté scientifique et de proposer un accès aux instruments permettant de réaliser des analyses infrarouges de l'échelle micrométrique à l'échelle nanométrique.

* La seconde partie de cette fiche est publiée en pages 55-56 du numéro 507 (octobre 2025).

- [1] A. Centrone, *Annu. Rev. Anal. Chem.*, **2015**, 8, p. 101-126, <https://doi.org/10.1146/annurev-anchem-071114-040435>
- [2] A. Dazzi, C.B. Prater, *Chem. Rev.*, **2017**, 117, p. 5146-73, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00448>
- [3] A. Dazzi, F. Glotin, R. Carminati, *J. Appl. Phys.*, **2010**, 107, 124519, <https://doi.org/10.1063/1.3429214>
- [4] A. Dazzi et al., *Appl. Spectrosc.*, **2012**, 66, p. 1365-84, <https://doi.org/10.1366/12-06804>
- [5] J. Mathurin, A. Deniset-Besseau, A. Dazzi, *A. Phys. Pol. A*, **2020**, 137, p. 29-32, <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.137.29>
- [6] J. Mathurin et al., *J. Appl. Phys.*, **2022**, 131, 010901, <https://doi.org/10.1063/5.0063902>
- [7] A. Dazzi et al., *Anal. Chem.*, **2024**, 96, p. 17931-40, <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.4c01969>
- [8] M. Wagner et al., *ACS Nano*, **2025**, 19, p. 18791-803, <https://doi.org/10.1021/acsnano.5c04015>
- [9] S. Ghosh et al., *Nat. Mater.*, **2015**, 14, p. 505-511, <https://doi.org/10.1038/nmat4220>
- [10] A. Dazzi et al., *Ultramicroscopy*, **2008**, 108, p. 635-641, <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2007.10.008>
- [11] C. Polcar et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2011**, 50, p. 860-864, <https://doi.org/10.1002/anie.201003161>
- [12] A. Deniset-Besseau, C.B. Prater, M.-J. Virolle, A. Dazzi, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2014**, 5, p. 654-658, <https://doi.org/10.1021/jz402393a>
- [13] R. Rebois, D. Onidas, C. Marcott, I. Noda, A. Dazzi, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2017**, 409, p. 2353-61, <https://doi.org/10.1007/s00216-017-0181-5>
- [14] J. Mathurin et al., *Analyst*, **2018**, 143, p. 5940-49, <https://doi.org/10.1039/C8AN01239C>
- [15] J. Waeytens et al., *Analyst*, **2020**, 146, p. 132-145, <https://doi.org/10.1039/D0AN01545H>
- [16] L. Bildstein et al., *Anal. Chem.*, **2020**, 92, p. 11498-504, <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.0c01043>
- [17] S. Gourion-Arsiquaud, C. Marcott, Q. Hu, *Calcif. Tissue Int.*, **2014**, 95, p. 413-418, <https://doi.org/10.1007/s00223-014-9909-9>
- [18] J.J. Schwartz, D.S. Jacob, A. Centrone, *Chem Soc. Rev.*, **2022**, 51, p. 5248-67, <https://doi.org/10.1039/D2CS00095D>
- [19] H. Yabuta et al., *Science*, **2023**, 379, 162173, <https://doi.org/10.1126/science.abn9057>
- [20] J. Mathurin et al., *A&A*, **2024**, 684, A198, <https://doi.org/10.1051/0004-6361/202347435>
- [21] C. Reynaud et al., *PNAS*, **2020**, 117, p. 19670-19676, <https://doi.org/10.1073/pnas.2004139117>

Cette fiche a été préparée par **Alexandre DAZZI**, professeur des universités, Institut de Chimie Physique-Université Paris-Saclay (alexandre.dazzi@universite-paris-saclay.fr).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par Jean-Pierre FOULON (jpoulon@wanadoo.fr) et Julien LALANDE (jlalande@nordnet.fr). Elles sont en téléchargement libre sur www.lactualitechimique.org

Nano-spectroscopie et nano-imagerie infrarouge : AFM-IR (2)*

Alexandre DAZZI

<https://doi.org/10.63133/scf.act-chim.2025.507.05>

Résolution et sensibilité ultime

Une collaboration entre les chercheurs de l'Institut de Chimie Physique (ICP) à Orsay et du laboratoire FEMTO-ST à Besançon a permis de mettre en évidence les performances inédites de la technique AFM-IR. En effet, la possibilité de mesurer un spectre infrarouge sur une monocouche moléculaire avec une résolution de un à deux nanomètres est une première dans ce domaine des nanosciences. Aucune autre technique de nanoscopie infrarouge n'a pu montrer de telles images et spectres. La surface choisie est une surface de graphite sur laquelle des molécules d'octadécyl-4'-octadécyloxy-4-biphénylcarboxylate (OC18) ont été déposées (figure 3A). Ces molécules ont été choisies pour leur capacité à s'autoassembler et à former un réseau. La surface a été caractérisée en STM et AFM (figure 3B et 3C) afin de s'assurer de la qualité

du dépôt moléculaire. Pour réaliser les spectres sur cette monocouche, le mode « tapping » AFM-IR a été choisi pour ses propriétés de sensibilité et de ne sonder que quelques nanomètres sous la surface, réduisant ainsi les signaux parasites du substrat (ici, le graphite). L'image de topographie (figure 3D) présente des zones claires correspondant aux formations multicouches alors que les zones sombres sont constituées d'une seule monocouche. Le spectre « bulk » de la molécule (figure 3E) montre la vibration de la liaison carbonyle (C=O) de l'ester située près des groupements phényle. Le doublet vers 1600 cm^{-1} correspond aux vibrations C=C des structures aromatiques et les bandes dans la région 1450 cm^{-1} sont associées aux vibrations en torsion des liaisons C-H. Le laser infrarouge possède une polarisation perpendiculaire à la surface. Il n'est donc pas possible de détecter les liaisons C=C et C-H des aromatiques sur la monocouche

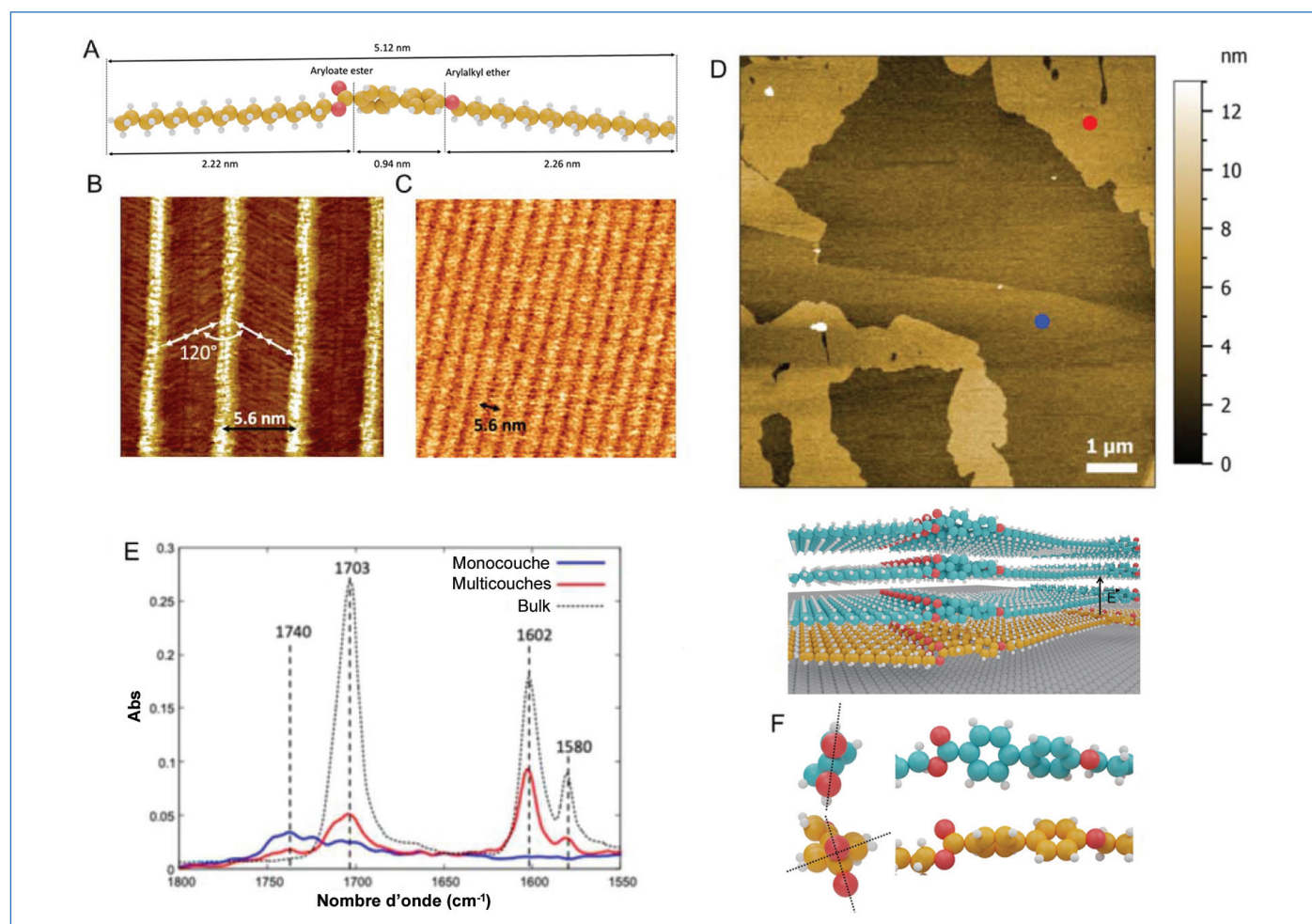


Figure 3 - A) Schéma et dimension de la molécule organique OC18. B) Image STM de l'autoassemblage des molécules de OC18. C) Image AFM en « peakforce tapping » de l'autoassemblage. D) Image topographique de l'autoassemblage des molécules OC18 sur surface de graphite imagée en mode « tapping ». E) Spectres infrarouges obtenus par AFM-IR à différentes positions de la surface (en noir spectre FTIR des molécules, en bleu spectre AFM-IR de la monocouche, et en rouge spectre AFM-IR de la multicouche). F) Schéma des orientations moléculaires par rapport aux champs électriques du laser. Reproduit et adapté avec permission de [22], © 2023 A. Hamadeh et al.

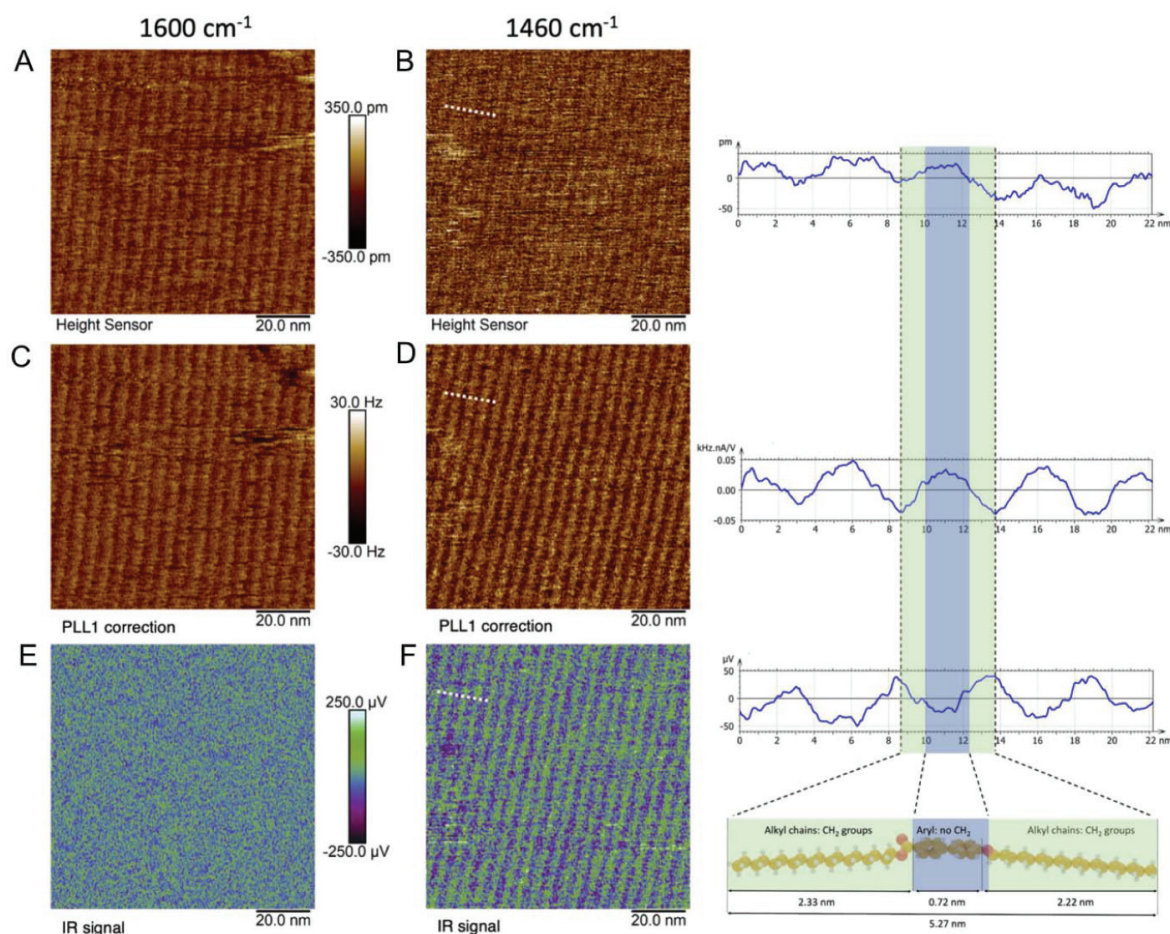


Figure 4 - A-B) Images de topographie. C-D) Images de la correction topographique des modes « tapping » AFM-IR. E-F) Cartographies infrarouge correspondant aux vibrations C=C (1600 cm^{-1}) et CH₂ (1460 cm^{-1}). La coupe de l'image infrarouge à 1460 cm^{-1} (pointillés blancs) révèle la périodicité attendue de la structure et permet de montrer qu'on peut détecter un objet de 2 nm (chaines alkyles) séparé de 1 nm (groupement phényle). Adapté avec permission de [23], © 2025 American Chemical Society.

(spectre bleu *figure 3E*), alors que ces mêmes liaisons se détectent facilement pour une multicouche (spectre rouge *figure 3E*). Cette observation s'explique par l'inclinaison des groupements phényle par rapport à la surface pour une monocouche ou une bicouche (*figure 3F*).

Une région de quelques centaines de nanomètres de côté a été analysée sur la monocouche. Ici également, nous constatons que seuls les vibrations C=O (1740 cm^{-1}) et CH₂ (1460 cm^{-1}) des chaines alkyles sont détectables en infrarouge à cause de la polarisation du laser [23]. Les distances mesurées sur les images de cartographies chimiques correspondent aux dimensions attendues des assemblages et permettent de démontrer que la résolution de la technique peut atteindre ici 1 nm (*figure 4*). Un calcul rapide montre également que le signal généré par les vibrations C=O ne représente que trois liaisons chimiques sous la pointe [23]. L'ensemble de ces résultats démontre que la technique AFM-IR est la technique la plus performante pour effectuer des mesures infrarouges à l'échelle nanométrique

et qu'il n'y a aucune raison de ne pas détecter la vibration moléculaire unique avec cette technologie.

La microscopie à force atomique infrarouge (AFM-IR) constitue désormais un outil robuste et indispensable pour l'analyse infrarouge à l'échelle nanométrique. Cette approche permet de répondre aux problématiques de nombreux domaines scientifiques, allant des dépôts moléculaires aux matériaux extraterrestres, en passant par la science des polymères, la biologie et la microbiologie, le biomédical et, plus généralement, la science des matériaux. La plateforme MUSIICS [24] de l'Institut de Chimie Physique à Orsay offre un accès à cette technologie, à la communauté scientifique académique comme industrielle.

* La première partie de cette fiche est publiée en pages 53-54 du numéro 507 (octobre 2025).

[22] A. Hamadeh *et al.*, *Comm. Chem.*, **2023**, 6, 246, <https://doi.org/10.1038/s42004-023-01036-8>

[23] A. Dazzi *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2025**, 16, p.3422-37, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5c00360>

[24] www.icp.universite-paris-saclay.fr/musiics

Cette fiche a été préparée par **Alexandre DAZZI**, professeur des universités, Institut de Chimie Physique-Université Paris-Saclay (alexandre.dazzi@universite-paris-saclay.fr).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par Jean-Pierre FOULON (jpfoulon@wanadoo.fr) et Julien LALANDE (jlalande@nordnet.fr). Elles sont en téléchargement libre sur www.lactualitechimique.org