



LICENCE SCIENCE DE LA MATIÈRE
École Normale Supérieure de Lyon
Université Claude Bernard Lyon I

Stage 2011–2012
Alexis Morvan
L3 Physique

Spectroscopie dans l'infrarouge lointain de molécules réactives d'intérêt astrophysique

Résumé : *le but de ce stage a été de tester la faisabilité d'une détection d'ions moléculaires grâce à la technique de spectroscopie à transformation de Fourier. Ce travail rend compte de l'observation de la transition ro-vibrationnelle de HN_2^+ dans l'infrarouge moyen (3224 cm^{-1}) et de la transition de rotation pure dans l'infrarouge lointain (30 cm^{-1}) par cette technique et ouvre ainsi un nouveau champs d'investigation pour la spectroscopie par transformation de Fourier. Une technique de modulation a elle aussi été tentée afin d'améliorer les conditions de détection des ions dans ces régions spectrales.*

Mot clés : *Infrarouge, Infrarouge lointain, Spectroscopie par transformation de Fourier, Spectroscopie haute résolution, Spectre rotationnel, HN_2^+ .*

Stage supervisé par : **Olivier Pirali**

olivier.pirali@synchrotron-soleil.fr / tl. (+33) 1 69 35 97 64

Laboratoire d'accueil : SOLEIL - Ligne AILES ligne AILES, Synchrotron SOLEIL

L'Orme des Merisiers

Saint-Aubin - BP 48 91192 GIF-SUR-YVETTE CEDEX

<http://www.synchrotron-soleil.fr/Recherche/LignesLumiere/AILES>



Remerciements

J'aimerais remercier celles et ceux qui m'ont aidé lors de ce stage : Olivier Pirali qui m'a proposé ce stage, qui m'a encadré, conseillé et a répondu à nombre de mes questions. Je remercie aussi tous les membres de la ligne AILES :

- Pascale Roy, directrice de la ligne de lumière AILES ;
- Jean-Blaise Brubach et Laurent Manceron chercheurs sur la ligne ;
- Mylène Chapuis, assistante ingénieur de la ligne ;
- Marie-Aline, Joanna Barros doctorantes de la ligne ;
- Fabrice Willaert, post-doctorant sur la ligne ;
- Thierry Gallet, Romane Ursu et Sebastien Gruet, stagiaires.

Table des matières

1	Généralités	1
1.1	Motivations	1
1.2	Synchrotron SOLEIL	1
1.3	Ligne de lumière AILES	1
2	Spectromètre	3
2.1	Spectromètre à transformation de Fourier	3
2.2	Résolution	4
2.3	Échantillonnage	4
2.4	Détecteur : bolomètre	5
3	Cellule à Décharge	6
3.1	Généralités sur les plasmas	6
3.2	Colonne positive et lueur négative	7
3.3	Cellule à cathode creuse	8
3.4	Protocole expérimental	9
4	Spectroscopie haute résolution de l'ion HN_2^+	10
4.1	HN_2^+ dans l'infrarouge moyen	10
4.2	Paramètres de l'Hamiltonien rotationnel	11
4.3	Spectre dans l'infrarouge lointain	11
5	Détection synchrone	14
5.1	Principe	14
5.2	Résultats	15

1 Généralités

1.1 Motivations

Depuis 2009, l'observatoire spatial Herschel, nommé ainsi en l'honneur de la découverte des radiations infrarouges par William Herschel, observe le spectre infrarouge et sub-millimétrique des étoiles. Le satellite Herschel scrute les régions froides de l'univers, inobservables par les autres télescopes. En particulier, l'instrument H.I.F.I. embarqué sur Herschel enregistre la signature rotationnelle des molécules présentes dans les différents objets du milieu interstellaire dans la gamme de l'infrarouge lointain (FIR pour *Far Infrared* en anglais). L'exploitation de ces données observées requière une connaissance précise de la spectroscopie des molécules suspectées être présentes dans ces milieux. Cela n'étant possible qu'avec des observations spectroscopiques en laboratoire. Pour des raisons technologiques ainsi que des difficultés expérimentales, peu de données ont été obtenues dans cette gamme spectrale. De plus, certaines molécules sont très réactives et ont des durées de vie très courtes mais peuvent exister en abondance dans différents objets du milieu interstellaire car elles y ont un libre parcours moyen beaucoup plus grand. Un exemple simple est celui des ions qui sont des espèces très réactives mais pourtant présentes dans l'espace : sur cent soixante espèces moléculaires identifiées dans l'espace, seize sont des cations.

Il y a donc un besoin d'investigation en laboratoire sur ces molécules pour déterminer leur spectre infrarouge lointain afin de pouvoir analyser avec précision les spectres collectés par Herschel.

1.2 Synchrotron SOLEIL

SOLEIL est à la fois un centre de recherche et un Très Grand Équipement qui utilise les radiations synchrotron pour diverses applications [12]. Le rayonnement synchrotron provient d'électrons de très haute énergie soumis à l'action d'un champs magnétique pour courber leur trajectoire. Il perdent alors de l'énergie sous forme de rayonnement lumineux qui alimente 24 lignes de lumières.



FIGURE 1 – Photo aérienne du synchrotron SOLEIL.

1.3 Ligne de lumière AILES

La ligne de lumière AILES (*Advanced Infrared Line Exploited for Spectroscopy*) extrait l'émission synchrotron infrarouge (de 12500 cm^{-1} à 30 cm^{-1}) et l'exploite avec deux spectromètres à transformation de Fourier (FTS pour *Fourier Transform Spectrometer*) commerciaux de type *Bruker IFS 125*. L'un à haute résolution pour l'étude des molécules en phase gazeuse, l'autre à moyenne résolution pour l'étude des matériaux solides ou liquides.

J'ai effectué mon stage de fin de troisième année de Licence sous la tutelle de M. Olivier Pirali dans la partie haute résolution de la ligne AILES avec pour thématique la spectroscopie infrarouge de molécules d'intérêt astrophysique. J'ai plus particulièrement participé à la mise en place et aux premiers tests d'une cellule à cathode creuse avec pour molécule de référence le cation HN_2^+ (déjà identifié dans différentes sources du milieu interstellaire). Le but étant de montrer la faisabilité d'une détection d'ions dans l'infrarouge lointain par spectrométrie à transformation de Fourier.

2 Spectromètre

2.1 Spectromètre à transformation de Fourier

L'instrument de mesure utilisé pour l'acquisition de spectres est un spectromètre à transformation de Fourier dont le principe repose sur l'interféromètre de Michelson (figure 2).

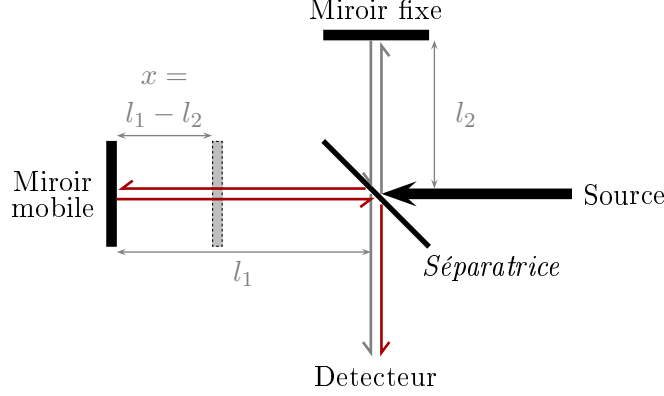


FIGURE 2 – Interféromètre de Michelson.

La différence de chemin optique δ entre les deux branches du Michelson vaut $\delta = 2x$ où x désigne la position du miroir mobile par rapport au miroir fixe.

Pour un signal lumineux monochromatique incident de nombre d'onde σ et d'intensité $I_0/2$, l'intensité observée au niveau du détecteur s'écrit :

$$I(\delta) = I_0(1 + \cos(2\pi\sigma\delta))$$

La partie utile de cet interférogramme est la composante qui dépend de la distance optique. C'est pourquoi la composante continue est éliminée par une capacité lors de la pré-amplification du signal du détecteur. Finalement, le résultat pour un signal monochromatique est :

$$I(\delta) = I_0 \cos(2\pi\sigma\delta) \quad (1)$$

L'intérêt de ce montage est qu'il permet d'utiliser des sources polychromatiques. L'interférogramme total sera alors la superposition des interférogrammes due à chaque nombre d'onde. En notant $B(\sigma)$ la répartition spectrale, l'interférogramme total est donné par l'équation :

$$I(\delta) = \int_0^{+\infty} B(\sigma) \cos(2\pi\sigma\delta) d\sigma$$

En symétrisant la répartition spectrale : $B(-\sigma) = B(\sigma)$, ce résultat peut s'écrire :

$$I(\delta) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} B(\sigma) e^{-2i\pi\sigma\delta} d\sigma$$

Ainsi, l'interférogramme n'est autre que la transformée de Fourier de la répartition spectrale. Pour déterminer cette dernière, il suffit alors d'appliquer la transformation inverse :

$$B(\sigma) = 2TF^{-1}[I](\sigma) = 2 \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) e^{2i\pi\sigma\delta} d\delta. \quad (2)$$

2.2 Résolution

Dans les conditions expérimentales, le miroir mobile ne peut se déplacer que sur une longueur finie, ainsi, il y a un maximum pour la distance optique δ que nous noterons Δ :

$$B(\sigma)_{exp} = 2 \int_{-\Delta}^{+\Delta} I(\delta) e^{2i\pi\sigma\delta} d\delta. \quad (3)$$

Ceci revient à multiplier l'interférogramme $I(\delta)$ par une fonction porte $\Pi(\delta)$ qui vaut 1 pour $|\delta| \leq \Delta$ et 0 ailleurs. Lorsque la transformation de Fourier inverse est appliquée, ceci est équivalent à la convolution de la densité spectrale $B(\sigma)$ par une fonction sinus cardinal qui élargit les pics. La résolution spectrale s'écrit alors comme la distance minimale entre deux pics permettant de les distinguer.

$$R = \frac{1}{2\Delta} \quad (4)$$

Pour le spectromètre haute résolution *Bruker IFS 125* de la ligne AILES, la longueur du bras vaut 4,41 m soit une résolution de $R = 0,001 \text{ cm}^{-1}$ ce qui est la plus haute résolution pour un appareil commercial. Cette technique est très complémentaire avec les techniques lasers [1] qui ont une résolution plus élevée mais des gammes spectrales nettement moins étendues.

2.3 Échantillonnage

L'interférogramme n'est pas pris par l'outil numérique de façon continue. La distance optique δ est mesurée à l'aide d'un laser monochromatique Hélium-Néon stabilisé en fréquence de nombre d'onde $\sigma_0 = 15798 \text{ cm}^{-1}$ ou $\lambda_0 = 632,991 \text{ m}$: le laser Hélium-Néon parcourt le Michelson en parallèle du faisceau utilisé pour l'expérience. Une diode dénombre le défilement des franges du laser. C'est ce nombre de franges qui détermine la position du miroir mobile par rapport à la séparatrice.

Pour l'échantillonnage, le spectromètre prend en compte le domaine spectral étudié : il va compter le nombre de franges d'Hélium-Néon en fonction du plus grand nombre d'onde de la gamme spectrale d'étude (i.e. de la plus petite longueur d'onde). En effet, le théorème de Shannon requière au moins deux points par période pour reconstituer un signal. Le spectromètre échantillonne deux points par la plus petite longueur d'onde du domaine spectral d'étude. Ainsi, par le théorème de Shannon, toutes les longueurs d'onde plus grandes que cette dernière auront plus de deux points par période et seront donc reconstituables.

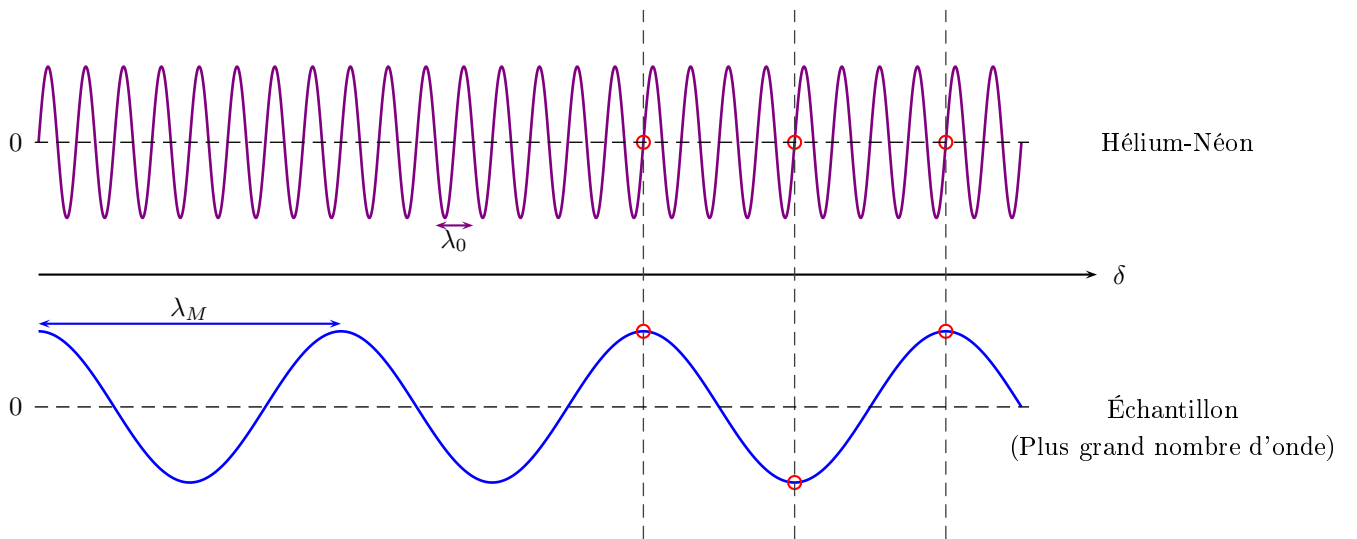


FIGURE 3 – Principe de la mesure de la distance optique et de l'échantillonnage.

2.4 Détecteur : bolomètre

Dans l'infrarouge lointain, nous avons utilisé des détecteurs bolométriques. Ces détecteurs convertissent la lumière reçue en chaleur au sein d'un matériau dont les propriétés électriques dépendent de la température. Ce sont ainsi les variations d'impédance du détecteur qui sont mesurées en sortie du détecteur. Les bolomètres sont refroidis à l'Hélium liquide (4,2 K) afin d'éviter les perturbations thermiques et augmenter leur sensibilité. Pour enregistrer le spectre dans la gamme de 10 cm^{-1} à 40 cm^{-1} , nous avons utilisé un bolomètre à l'hélium superfluide (1,6 K). Ces bolomètres ont un temps de réponse caractéristique correspondant à la fréquence maximale qu'ils peuvent détecter sans amortissement. Nous avons utilisé deux bolomètres différents : le premier peut mesurer des nombres d'ondes très bas mais est très lent avec une réponse diminuée de moitié pour des signaux de fréquence plus grande que 150 Hz. Le second est moins performant pour de si petits nombres d'onde, mais bien plus rapide, avec une coupure en fréquence supérieure à 600 Hz que nous avons utilisé pour la détection synchrone.



FIGURE 4 – Photo d'un bolomètre.

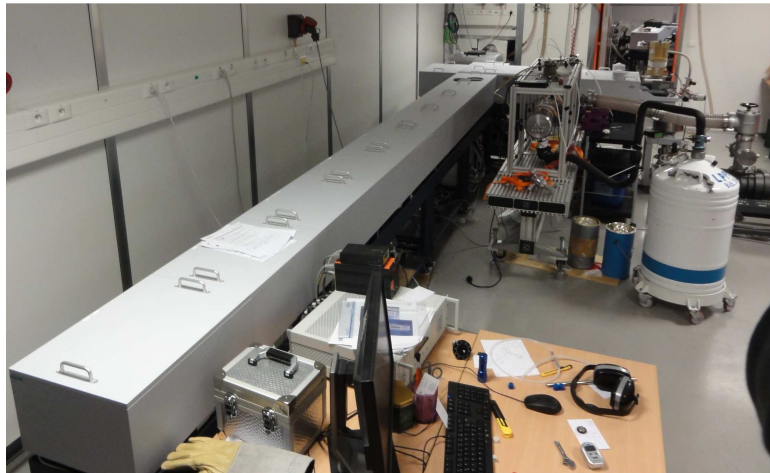


FIGURE 5 – Photo du spectromètre haute résolution avec la cellule à cathode creuse mise en place.

3 Cellule à Décharge

3.1 Généralités sur les plasmas

Un plasma est un gaz de particules chargées (ions) et d'électrons. Lorsqu'une forte différence de potentiel est appliquée entre deux électrodes placées dans un gaz, celui-ci produit des ions positifs et des électrons. Un ensemble de réactions complexes ont lieu dans le plasma produisant des molécules et des atomes dans des niveaux électroniques excités qui relaxent en produisant une intense émission dans la gamme visible. On parle de décharge D.C. (*direct current*). La position et la forme des électrodes jouent un rôle essentiel dans le type de plasma [2].

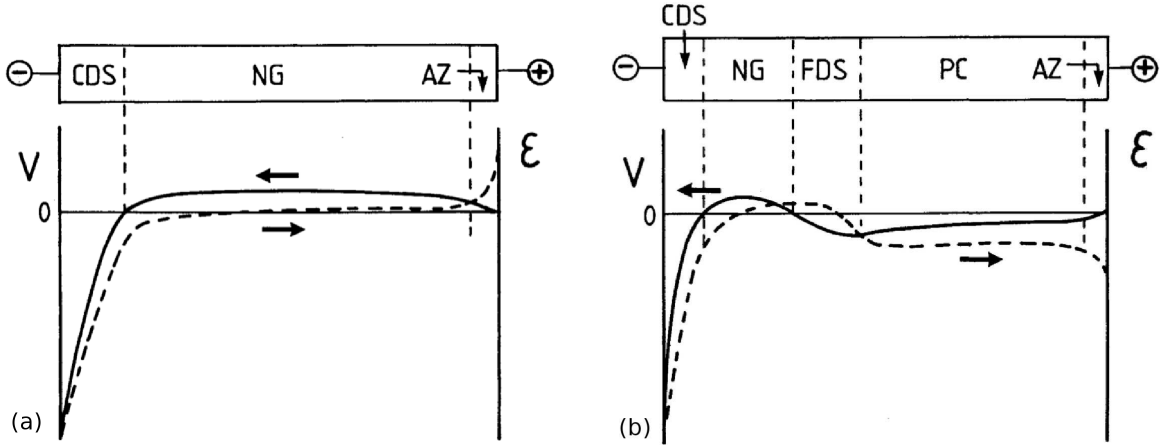


FIGURE 6 – Représentation des régions spatiales présentes dans une décharge D.C. à gauche pour une petite distance cathode-anode et/ou de faible pression. À droite pour une plus grande distance anode-cathode et/ou de haute pression. (CDS=*Cathode Dark Space* ; NG=*negative glow* ; FDS=*Faraday Dark Space* ; PC=*Positive Column* ; AZ=*Anode Zone*). La ligne pleine (axe de gauche) représente le potentiel et la ligne pointillée (axe de droite) l'intensité du champ électrique.

Comme le montre la figure 6, les deux cas extrêmes ont des caractéristiques très différentes, dans le cas (a) où les électrodes sont très proches, la lueur négative (*Negative Glow*) est très étendue alors que dans le cas (b) où les électrodes sont éloignées, la colonne positive (*Positive Column*) est la zone majoritaire. Ainsi deux types de cellules à décharge D.C. sont envisageables : une colonne positive (*Positive Column*) et une lueur négative (*Negative Glow*).

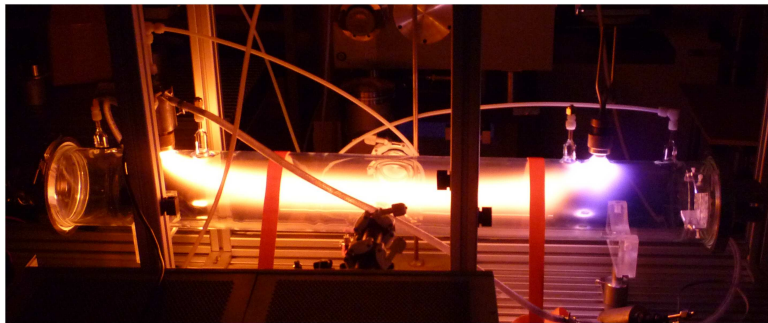


FIGURE 7 – Décharge dans un gaz de N_2 pur. On distingue très nettement la colonne positive (en orange) et la lueur négative (en violet). La cellule utilisée ici est celle développée pendant la thèse de Marie-Aline Martin [8].

3.2 Colonne positive et lueur négative

Les couleurs visibles sur la figure 7 laissent présager une grande hétérogénéité de la composition chimique entre la lueur négative et la colonne positive d'une décharge DC dans la configuration b de la figure 7. Nous avons analysé les différences de composition physico-chimique entre ces deux zones dans la gamme spectrale visible à l'aide d'un petit spectromètre à prisme équipé d'une fibre optique [7].

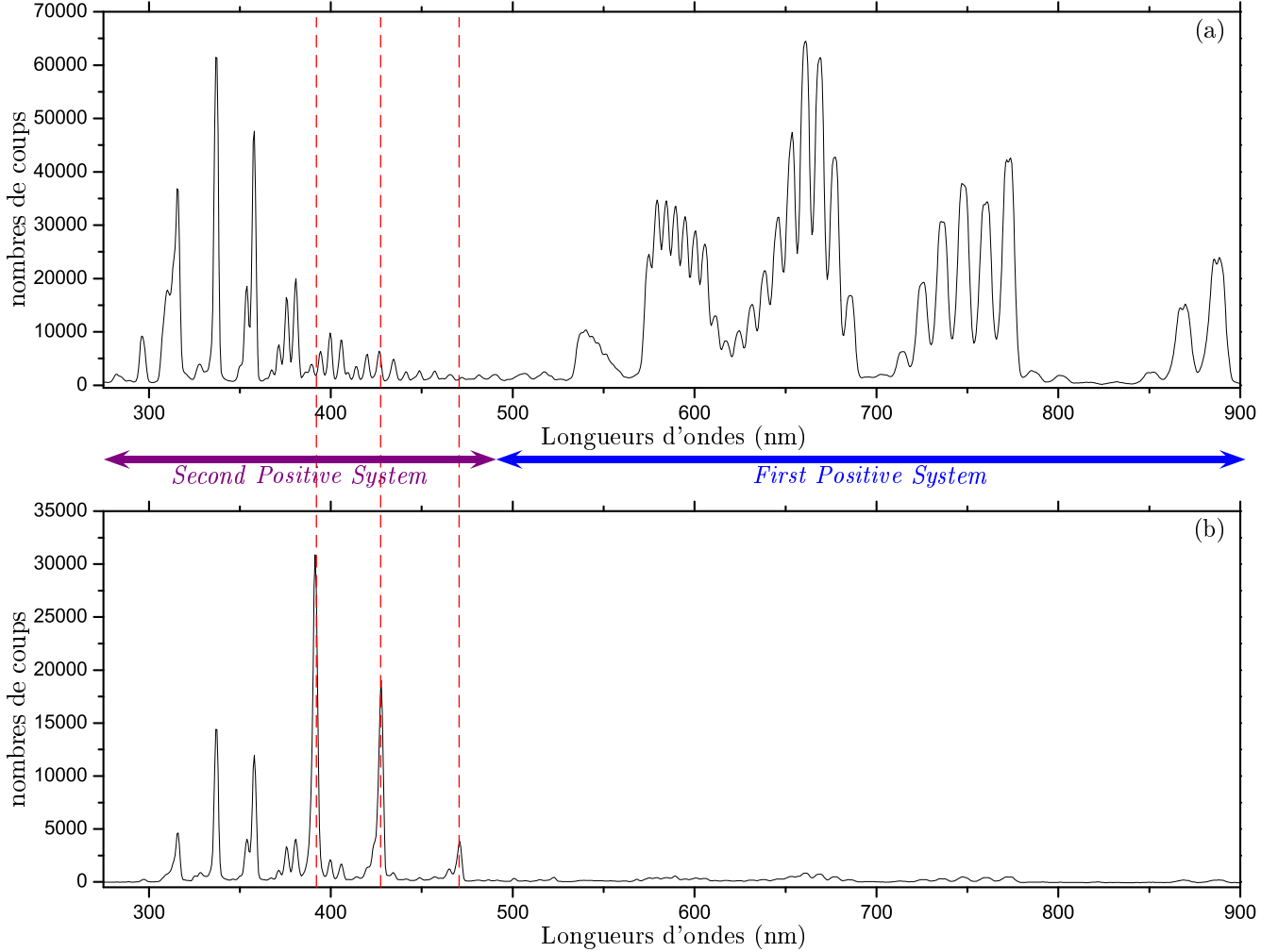


FIGURE 8 – Comparaison des spectres visibles (300 nm - 900 nm) de la colonne positive (a) et de la lueur négative (b) pour une décharge dans N_2 . Les flèches indiquent que les pics dans cette zone appartiennent au système indiqué. La *First Positive* correspond à une transition électronique de type : $B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Pi_u^+$ de N_2 et la *Second Positive* correspond à une transition électronique de type $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ de N_2 . En rouge sont indiquées les raies de la *First Negative* de N_2^+ seulement observables dans le spectre de la lueur négative.

L'analyse du spectre confirme une nette différence d'excitation et de composition chimique entre les deux zones du plasma : la colonne positive présente des pics intenses de la *First Positive* et de la *Second Positive* mais ne présente pas de pics de N_2^+ alors que la lueur négative présente de très faibles pics de la *first positive*, des pics d'intensité moyenne pour la *second positive* de N_2 et présente trois pics très intenses de la *First Négative* de N_2^+ . Ainsi, ces deux zones du plasma (colonne positive et lueur négative) sont complémentaires et permettent d'accéder à la spectroscopie d'espèces et des niveaux d'excitations différents.

3.3 Cellule à cathode creuse

La thèse de Marie-Aline Martin [8] a permis d'étudier les spectres infrarouges lointains de radicaux (NH_2 , NH , SH , OH ,...) et de molécules transitoires (C_3 ,...) produites dans la colonne positive d'une décharge DC. Mais, comme nous avons pu le voir dans la section précédente, la composition chimique des plasmas est très différente entre la lueur négative et la colonne positive. Ainsi, cette cellule ne permettait pas d'obtenir des spectres infrarouges lointains d'ions moléculaires. C'est pourquoi une cellule à cathode creuse a été développée par les services de l'ISMO.

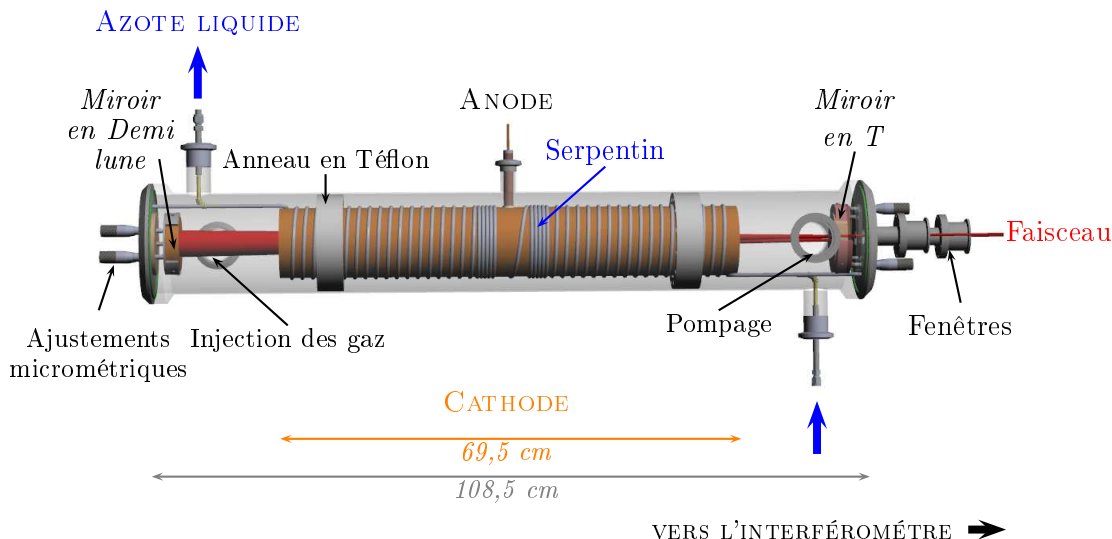


FIGURE 9 – Schéma de la cellule à cathode creuse.

Cette cellule répond à plusieurs attentes expérimentales :

- **Optique** : la cathode creuse a un diamètre de 10 cm qui laisse passer le faisceau de lumière dans la cellule. Celui-ci est réfléchi plusieurs fois dans la cathode creuse par un montage optique de trois miroirs sphériques dans une configuration de type White. Ce montage permet d'obtenir entre 16 et 24 passages dans le plasma. L'alignement est ajustable à l'aide de vis micrométriques installées sur chacun des miroirs.
- **Électrique** : afin d'obtenir une configuration qui donne accès à la lueur négative, la distance entre l'anode et la cathode est très petite. Un anneau isolant de Téflon sépare les deux électrodes au niveau du passage de l'anode dans la cathode (afin d'éviter les arcs électriques sur la surface extérieure de la cathode). La cathode est un tube en cuivre de diamètre 10 cm et de 69,5 cm de long. Le cuivre a été retenu car c'est un très bon conducteur électrique et thermique. La cathode est reliée électriquement à la masse et l'anode est soumise à un potentiel de quelques centaines de volts grâce à un générateur haute tension continu (avec des résistances de ballaste pour éviter un court-circuit lors de l'allumage de la décharge). Le plasma (lueur négative) est présent dans toute la longueur de la cathode permettant ainsi une grande longueur d'absorption.
- **Thermique** : afin de réduire les réactions chimiques en surface ainsi que l'agitation thermique, un système refroidi à l'azote liquide (77 K) la cathode : un serpentín de 6 mm de diamètre est enroulé autour de la cathode et de l'azote liquide circule dans ce serpentín afin de refroidir la cathode. L'anode est isolée du tube de Pyrex par deux anneaux en Téflon (très bon isolant thermique et électrique) et par le vide qui est fait dans la cellule. Nous avons mesuré la température de la cathode grâce à un thermocouple placé au niveau du piquage de sortie du flux d'azote liquide

(des tests préliminaires¹ avaient montré que la mesure de la température à ce niveau est très proche de celle de la cathode)

- **Injection des gaz et vide** : afin de permettre aux ions une plus grande durée de vie (en augmentant le libre parcours moyen) un vide est réalisé dans la cellule (quelques centièmes de mbar à vide). L'injection de gaz dans la cellule se fait par un système de vannes micro-fuite. La lecture de la pression se fait à l'aide d'une jauge à membrane. Le pompage est réalisé à l'aide d'un système de deux pompes : une pompe primaire à palette et une pompe *roots* qui possède un débit de 250 m³/h. Ce débit élevé permet d'évacuer rapidement les espèces après l'ionisation et limite la recombinaison électronique par collision moléculaires.

3.4 Protocole expérimental

Les conditions expérimentales ont fait que nous avons dû suivre rigoureusement un protocole expérimental qu'il a fallu déterminer en cours d'expérimentation.

Lorsque le plasma est allumé, la cathode se réchauffe très vite (de l'ordre d'une centaine de degrés en une dizaine de minutes). Cela limite le temps d'enregistrement du spectre à une dizaine de minutes²). À la suite de l'acquisition du spectre, la cathode est à nouveau refroidie par la circulation d'azote liquide. Le temps de refroidissement permet d'enregistrer des spectres de références. Ce mode opératoire a été répété environ cinquante fois pour obtenir un spectre moyenné final. Ce réchauffement allonge considérablement la durée de l'expérience. Une solution à ce problème serait de refaire une cellule avec un serpentin de diamètre plus grand. De plus, l'injection d'azote liquide peut être optimisée (grâce notamment à un système d'acheminement mieux isolé).

D'autre part, nous avons remarqué un *sputtering* important sur la cathode. Le plasma arrache les atomes de cuivre de la cathode et ceci a pour effet de créer des arcs électriques localisés sur la surface interne de la cathode. Ce *sputtering* est à l'origine d'une partie du bruit sur le spectre. Afin d'atténuer ce phénomène, d'autres matériaux moins sujets au *sputtering* que le cuivre sont envisageables pour la cathode (acier par exemple). Cet inconvénient peut aussi se transformer en avantage : nous avons imaginé la possibilité de vaporiser sur la cathode un métal qui pourrait ensuite se faire arracher par *sputtering*. Ceci donnerait accès à des ions et des molécules difficiles à obtenir autrement en phase gazeuse³.

1. Réalisé par M. Gruet pendant son stage de Master.

2. La production d'ions est très dépendante de la température. Au dessus d'une certaine température, la concentration en ions est trop faible pour être détectable par spectroscopie TF.

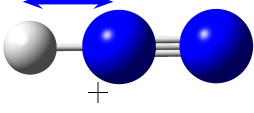
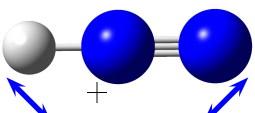
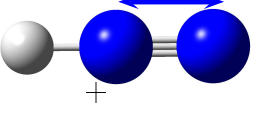
3. Cette technique a déjà été largement utilisée dans d'autres domaines. Le *sputtering* est déjà utilisé dans l'industrie par exemple pour étudier des matériaux couche par couche.

4 Spectroscopie haute résolution de l'ion HN_2^+

4.1 HN_2^+ dans l'infrarouge moyen

La structure à l'équilibre de HN_2^+ a été étudiée par Owrutsky et al. [10]. C'est une molécule linéaire. Il y a donc trois modes de vibration représentés dans le tableau ci-dessous avec les références des articles ayant rapporté les premiers enregistrements et analyses de ces spectres (obtenus dans chaque cas par des techniques lasers ultrasensibles).

TABLE 1 – Modes de vibrations de HN_2^+ .

Vibration	Étirement symétrique ν_1	Déformation angulaire ν_2	Étirement antisymétrique ν_3
Représentation			
Centre de bande (cm^{-1})	3223,9538 (32)	685,2510 (4)	2257.8667 (13)
Références	Gudeman et al. [6]	Sears et al. [11]	Foster et al. [5]

Nous avons observé la transition d'élongation symétrique ν_1 dans l'infrarouge moyen grâce à la cellule à cathode creuse. Le spectre que nous avons observé est représenté en absorbance sur la figure 10 :

$$A(\sigma) = -\ln \left(\frac{B(\sigma)}{B_{ref}(\sigma)} \right)$$

Où la référence est enregistrée avec le plasma éteint. Les spectres dans l'infrarouge moyen ont été enregistrés en utilisant une séparatrice KBr et la source interne (un filament de tungstène) du spectromètre. Nous avons utilisé des fenêtres en polypropylène⁴ et un filtre optique qui limite la gamme spectrale à $1800 - 3800\text{cm}^{-1}$. Le détecteur utilisé est un InSb refroidi à l'azote liquide (77 K). La vitesse de déplacement du miroir a été choisie à 40kHz (fréquence de défilement des franges du laser He-Ne). Les miroirs ont été ajustés de façon à obtenir 16 passages à l'intérieur de la décharge⁵.

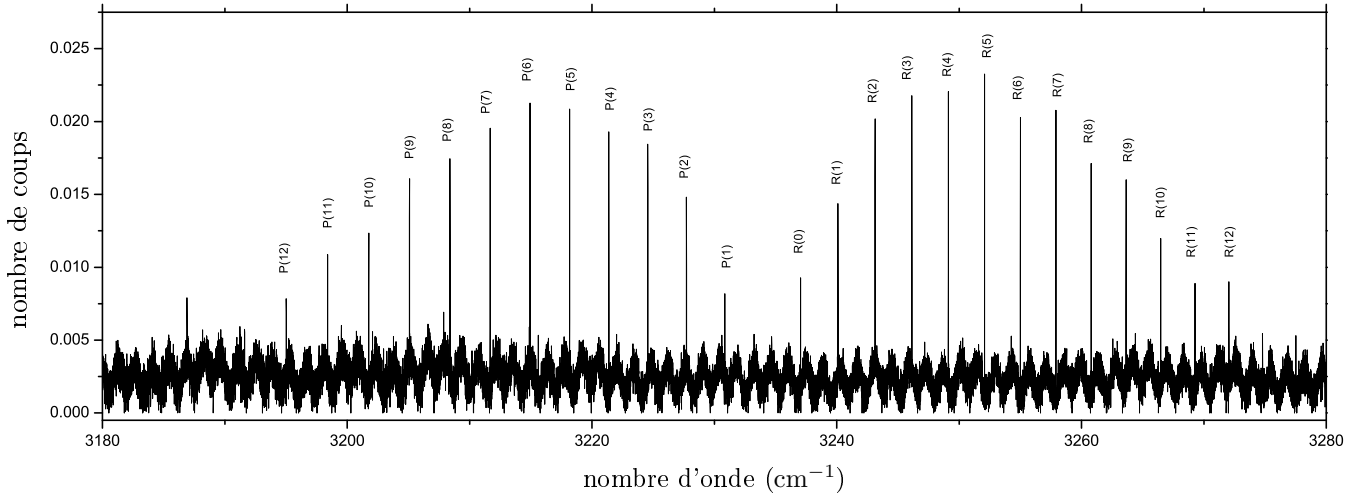


FIGURE 10 – Spectre observé de l'élongation symétrique ν_1 résolu en rotation de HN_2^+ .

4. Des fenêtres en CaF_2 auraient été plus adaptées à cette gamme, mais nous avons choisi le polypropylène en vue d'une détection dans l'infrarouge lointain.

5. Nous aurions pu avoir 28 passages, mais nous nous sommes directement placés dans les conditions d'enregistrement de l'infrarouge lointain.

4.2 Paramètres de l'Hamiltonien rotationnel

La structure rotationnelle des molécules linéaires est décrite par un seul nombre quantique rotationnel J . En spectroscopie d'absorption, la transition dipolaire électrique observée se fait entre l'état fondamental et l'état de vibration ν_1 . Dans ce cas, la règle de sélection rotationnelle s'appliquant est : $\Delta J = \pm 1$. L'approximation du rotateur rigide définie les niveaux d'énergie par :

$$F_i(J) = \nu_i + B_i J(J+1) - D_i J^2(J+1)^2,$$

où B est la constante rotationnelle principale et D le paramètre de distorsion centrifuge. Ainsi, les transitions entre l'état fondamental et l'état de vibration ν_1 correspondent à deux branches dans le spectre : la branche R ($\Delta J = +1$) et la branche P ($\Delta J = -1$). La branche Q ($\Delta J = 0$) étant interdite dans le cas d'une transition vibrationnelle de type étirement d'une molécule linéaire :

$$\sigma_R(J) = F_1(J+1) - F_0(J), \text{ Branche R, } J \geq 0$$

$$\sigma_P(J) = F_1(J-1) - F_0(J), \text{ Branche P, } J \geq 1$$

À partir des transitions ro-vibrationnelles observées figure 10, les paramètres moléculaires ont été ajustés à l'aide du logiciel PGOPHER [3] :

TABLE 2 – Constantes moléculaires de HN_2^+ pour la bande ν_1 . L'incertitude sur la valeur du paramètre est donnée entre parenthèse dans l'unité des derniers chiffres significatifs

Constantes	Ce travail	Ref. [6]	Ref. [9]	Ref. [10]
B_0	1,553 9707*	1,554 049 (81)	1,553 9707 (16)	1,553 971 (20)
$D_0 \times 10^6$	2,926*	3,11 (14)	2,926 (34)	2,927 (18)
ν_1	3233,96168 (8)	3233,9538 (32)	3233,9608 (2)	3233,952 (3)
B_1	1,541 3669 (21)	1,541 429 (81)	1,541 369 (22)	1,541 361 (19)
$D_1 \times 10^6$	2,916 (98)	3,07 (14)	2,912 (53)	2,901 (16)

* : Valeurs fixées au travail de référence de Nakanaga et al. [9]

[6] : Gudeman et al.

[9] : Nakanaga et al.

[10] : Owrutsky et al.

Les intensités relatives des raies reflètent la population des molécules dans les différents niveaux rotationnels. La répartition de population est décrite par l'équation de Boltzmann qui définit la température rotationnelle effective [4] :

$$I(J) = I_0 \cdot g_J \cdot \exp(-E_J/kT_{rot}) \quad (5)$$

où g_J vaut J pour la branche P et $J+1$ pour la branche R. Ainsi, en traçant le logarithme de l'intensité divisé par g_J nous obtenons la figure 11.

Nous estimons la température rotationnelle effective à 160 K.

4.3 Spectre dans l'infrarouge lointain

Pour enregistrer des spectres dans la gamme de l'infrarouge lointain, l'émission synchrotron extraite par la ligne AILES est très avantageuse. Nous avons obtenu sept *shifts* de 8 h (3 nuits et 2 jours) de temps de faisceau.

Grâce au travail fait dans l'infrarouge moyen et à la détermination des paramètres rotationnels de l'état fondamental, nous pouvons prédire avec précision les nombres d'onde des transitions du spectre. Ces prédictions ont été calculées grâce au travail d'Amano et al. [1]. Les transitions de rotation pure ont des nombres d'onde déterminés à partir des règles de transitions $\Delta J = +1$ ⁶ (branche R).

$$\sigma_{rot}(J) = F_0(J+1) - F_0(J) = 2B_0(J+1) - 4D_0(J+1)^3. \quad (6)$$

6. Le spectre rotationnel ne présente pas de branche Q car la molécule est linéaire dans l'état fondamental et ne présente pas de branche P car celle-ci serait dans les nombres d'ondes négatifs.

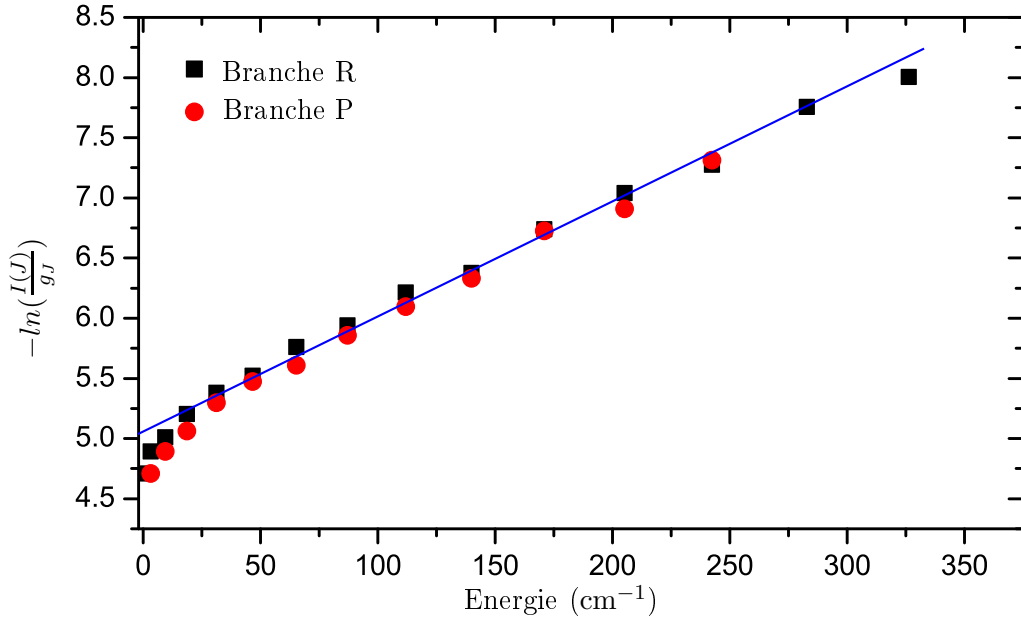


FIGURE 11 – Estimation de la température rotationnelle à partir de l'équation de Boltzmann.

Le résultat final de ce travail représenté figure 12 montre clairement quatre raies de HN_2^+ . Ce spectre constitue la première détection d'un ion, HN_2^+ , dans l'infrarouge lointain par spectroscopie TF et démontre la faisabilité de la détection d'ions par cette méthode.

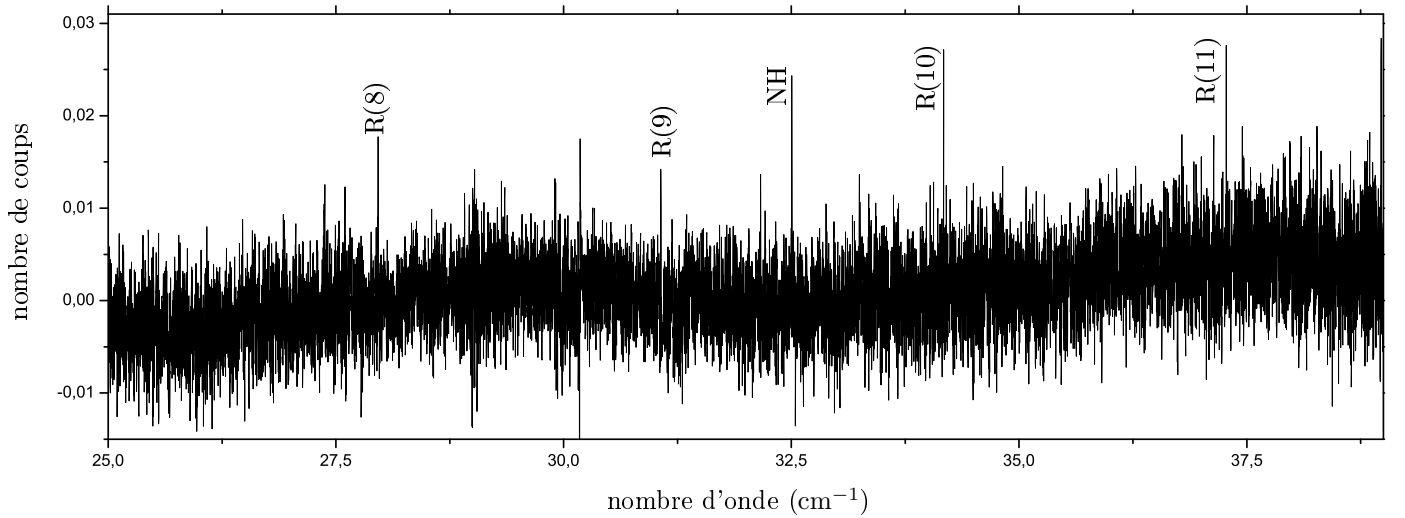


FIGURE 12 – Spectre de rotation pure de HN_2^+ observé.

Cependant, comme le montre le faible rapport signal sur bruit de la figure 12, cette région spectrale reste difficilement accessible pour la spectroscopie TF. Afin d'améliorer ce rapport, il faudrait augmenter considérablement le temps d'acquisition qui est limité par le temps de faisceau obtenu. D'autres pistes ont été envisagées : un mode de rayonnement du synchrotron différent (appelée mode *low-alpha*) pourrait permettre d'obtenir un meilleur rapport signal sur bruit. La production d'ions peut elle aussi être optimisée, notamment en utilisant d'autres matériaux, en changeant les mélanges de gaz injectés,... Dans la dernière section, je présente une technique d'optimisation du rapport signal sur bruit répandu parmi les lasers mais peu utilisé par la spectroscopie TF : la détection synchrone.

De nouveau, nous avons utilisé PGOPHER [3] pour attribuer les raies. Les résidus correspondent à la différence entre la valeur observée et la valeur prédite grâce aux paramètres moléculaires calculées par Nakanaga et al.[9]. Enfin, la dernière colonne présente les résultats obtenus par Amano et al. [1] avec des techniques lasers très précises.

TABLE 3 – Raie du spectre de rotation pure de HN_2^+ .

R(J)	Observation	résidu $\times 10^6$	Ref. [1]
7	24,85770	6,50	24,857 525 (1)
8	27,96281	-4,66	27,962 914 (33)
9	31,06722	-15,77	31,067 699 (33)
10	34,17145	-9,58	34,171 746 (33)
11	37,27513	1,55	37,275 023 (33)

Précision sur les raie de 5.10^{-4}cm^{-1} au vue du faible rapport signal/bruit.
[1] : Amano et al.

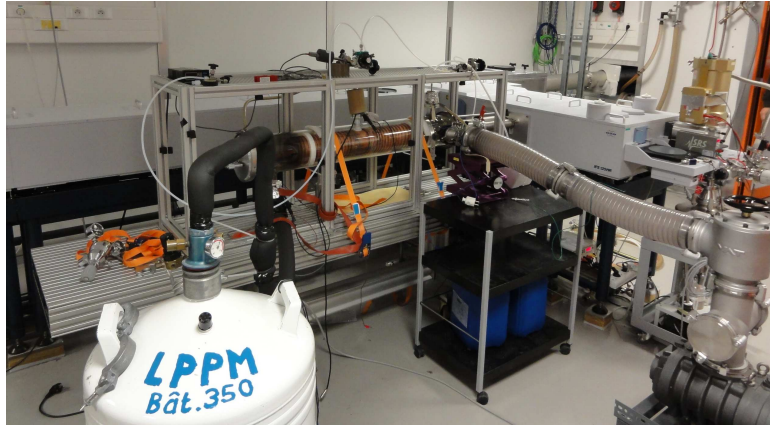


FIGURE 13 – Cellule à cathode creuse. On distingue la circulation d'azote liquide, l'injection de gaz ainsi qu'une partie du pompage haut débit (pompe *root* à droite). Le spectromètre est visible derrière la cellule.

5 Détection synchrone

5.1 Principe

La détection synchrone est un outil classique en spectroscopie laser mais n'a jamais été vraiment exploitée en spectroscopie TF pour des raisons techniques. Le principe de cette détection synchrone est de moduler la concentration des espèces transitoires dans le temps. Ceci aura pour effet de moduler l'absorption et par conséquent de moduler l'intensité lumineuse reçue par le détecteur. Un détecteur synchronisé avec la modulation imposée au plasma peut alors récupérer avec précision l'information modulée. Le schéma de principe est donné par la figure 14.

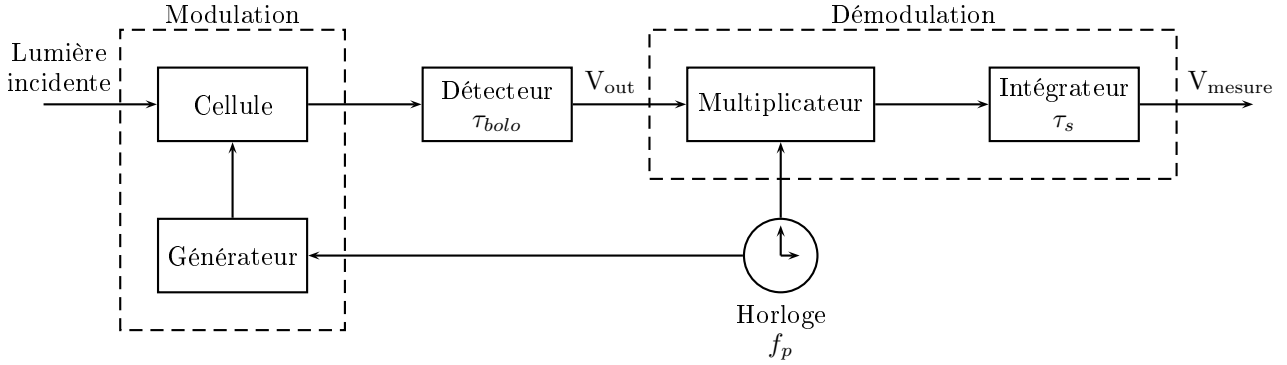


FIGURE 14 – Principe de la modulation synchrone.

Une modulation est ici possible car les ions sont très réactifs. Leurs durées de vie sont très courtes. Ainsi, si on impose au plasma une tension sinusoïdale, la concentration d'ions devrait suivre la modulation imposée. L'absorption due à ces ions et donc modulée et peut être récupérée par un détecteur synchrone.

Cependant, dans le cas de la spectroscopie TF, la lumière subit déjà une modulation par l'interféromètre de Michelson et il faut choisir soigneusement les différentes constantes de temps qui apparaissent :

- $\tau_p = \frac{1}{f_p}$ la constante de temps de modulation,
- τ_s le temps d'intégration du filtre synchrone,
- τ_{bolo} le temps de réponse du bolomètre,
- $\tau_F = \frac{1}{f_F}$ le temps caractéristique de variation du signal.

Afin que la détection synchrone fonctionne, il faut remplir les conditions :

$$\tau_F \gg \tau_s \geq \tau_p \gg \tau_{bolo}. \quad (7)$$

En effet, les variations dues à la modulation doivent pouvoir être détectées, d'où l'inégalité de droite. Afin d'éliminer la partie non synchrone, le temps d'intégration doit être supérieur au temps de modulation. Enfin, la durée caractéristique de variation de l'intensité modulée par le Michelson doit être plus grande que toutes ces autres temps caractéristiques pour que les nombres d'ondes étudiés puissent être observés.

Une modélisation simpliste de l'amplitude reçue par le détecteur s'écrit :

$$A_\sigma(\delta) = [B_0(\sigma) + B_1(\sigma) \cos(2\pi f_p t)](1 + \cos(2\pi \sigma \delta))$$

En supposant que la concentration en ions varie comme une sinusoïde. B_0 correspond à la densité spectrale de la source et B_1 la densité spectrale d'absorption du cation.

Le détecteur intègre alors sur toutes les longueurs d'ondes et élimine la composante continue. Ce qui donne l'intensité :

$$I(\delta) = \frac{1}{2} I_0(\delta) + A \cos(2\pi f_p t) + \frac{1}{2} I_1(\delta) \cos(2\pi f_p t)$$

En notant $I_i = \text{TF}[B_i]$ et $A = \int_0^{+\infty} B_1(\sigma) d\sigma$. L'astuce de la détection synchrone consiste alors à multiplier cette intensité par un signal sinusoïdale de même période et de moyenner pour éliminer les parties non synchrones. Le signal final s'écrit alors :

$$I_{\text{final}}(\delta) = A + \frac{1}{2}I_1(\delta) \quad (8)$$

Le terme A peut poser problème car il peut être bien plus grand que les variations de I_1 ce qui peut conduire à ne pas détecter le signal voulu.

5.2 Résultats

Lors du dernier *shift* que nous avons obtenu, nous avons essayé cette technique de modulation pour améliorer le rapport signal sur bruit lors de la détection de l'ion HN_2^+ . Malheureusement, nous nous sommes heurtés à un problème technique illustré figure 15 :

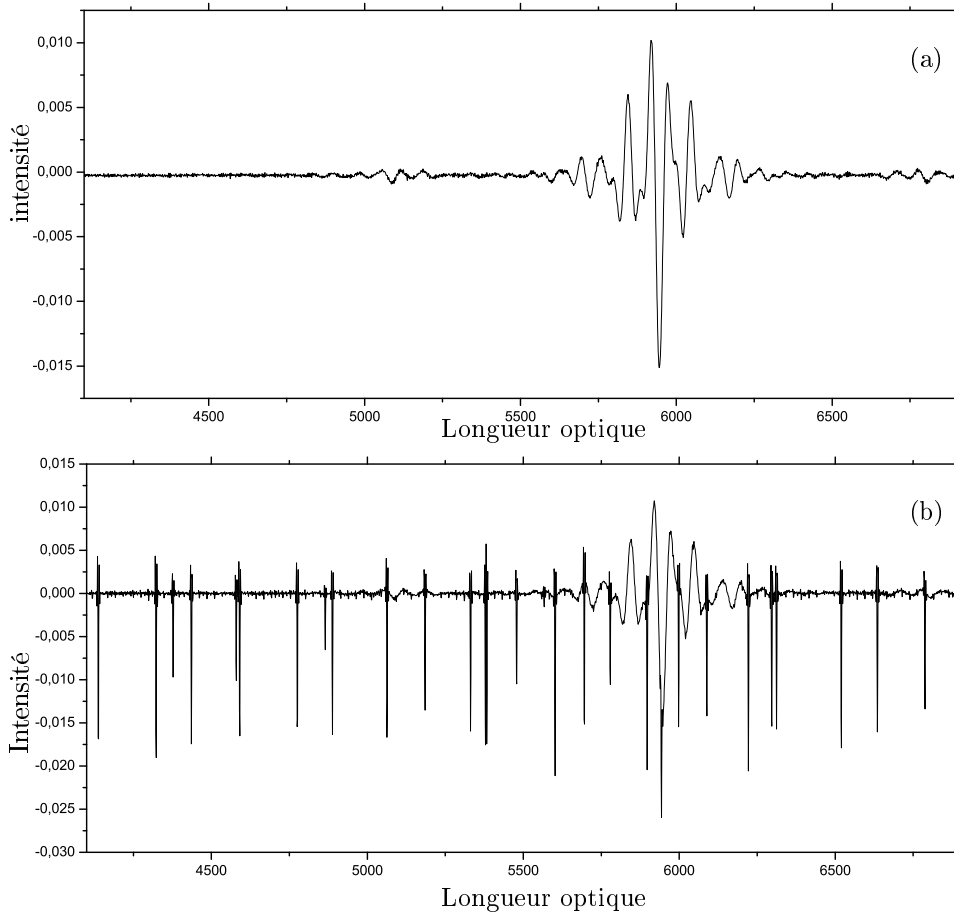


FIGURE 15 – Interferogramme pris sans passage dans la cellule. Lorsque la modulation est éteinte (a) et lorsque la modulation est allumée (b). Les pics sont des interférences du champs électromagnétique créées par l'allumage et l'extinction de l'arc électrique.

Les pics observés sur le deuxième interferogramme ne peuvent provenir de l'absorption du plasma, ni de l'émission de celui-ci car lors de l'enregistrement de ces deux interferogramme, la lumière ne passait pas par la cellule. Ainsi, la modulation du plasma crée un champs électromagnétique intense qui empêche la transformation de Fourier numérique. Une solution est de construire une cage de Faraday, mais cela n'était pas possible dans les délais qui nous avaient été accordés. Mais cette technique sera essayée de nouveau prochainement.

Conclusion

Lors de ce stage, un nouvel outil expérimental a été développé sur la ligne AILES du Synchrotron SOLEIL dans le but d'enregistrer les spectres d'absorption infrarouge lointain des ions moléculaires d'intérêt astrophysique. Ce dispositif s'est révélé efficace en permettant l'enregistrement des spectres infrarouges moyens et lointains de du cation moléculaire HN_2^+ .

Cette détection dans l'infrarouge lointain constitue la première détection d'ion moléculaire dans l'infrarouge lointain par spectroscopie à transformation de Fourier et ouvre la voie à de nombreuses détections d'autres cations moléculaires. Malgré quelques difficultés expérimentales, certaines améliorations du dispositif comme la détection synchrone ou l'utilisation d'un rayonnement synchrotron *low-alpha* laissent envisager un bel avenir pour cette expérience.

Ces résultats permettent d'envisager la détection d'autre cations d'intérêt astrophysique dans l'infrarouge lointain comme les cations primaire (H_2O^+ , CO^+ , SO^+ , CH^+) ou encore des isotopes (DN_2^+ , $\text{H}^{15}\text{N}_2^+$, H^{13}CO^+ , HC^{18}O^+).

Ce stage m'a permis d'aborder la physique fondamentale d'un point de vue expérimental et m'a mis face aux impératifs de l'expérimentation (préparation des instruments, tests préliminaires, choix des bons paramètres, etc...) et enfin, il m'a fait découvrir la large thématique qu'est la spectroscopie moléculaire.

Références

- [1] T. AMANO, T. HIRAO et J. TAKANO. “Submillimeter-wave spectroscopy of HN_2^+ and DN_2^+ in the excited vibrational states”. Dans : *Journal of Molecular Spectroscopy* 234 (2005), p. 170–175.
- [2] A. BOGAERTS et al. “Gas discharge plasmas and their applications”. Dans : *Spectrochimica Acta Part B* (2002).
- [3] University of Bristol C.M. WESTERN. *PGOPHER, A Program for Simulating Rotational Structure*. 2011. URL : pgopher.chm.bris.ac.uk.
- [4] W. DEMTRÖDER. *Atoms, Molecules and Photons*. Springer, 2006.
- [5] S.C. FOSTER et A.R.W. MCKELLAR. “The NU-3 Fundamental Bands of HN_2^+ , DN_2^+ , AND DCO^+ ”. Dans : *Journal of Chemical Physics* 81.8 (1984), 3424–3428.
- [6] C.S. GUDEMAN et al. “Velocity-Modulated Infrared-Laser Spectroscopy of Molecular-Ions - the NU-1 Band of HNN^+ ”. Dans : *Journal of Chemical Physics* 78.9 (1983), 5837–5838.
- [7] K-MAC. *Spectromètre AvaSpec*. 2012. URL : kmacever.en.ec21.com/Spectrometer--5585825.html.
- [8] Marie-Aline MARTIN. “Spectroscopie térahertz de molécules d'intérêt astrophysique”. Thèse de doct. ISMO, 2012.
- [9] T. NAKANAGA et al. “Observation of Infrared-Absorption Spectra of Molecular-Ions, H_3^+ and HN_2^+ , by FTIR Spectroscopys”. Dans : *Chemical Physics Letters* 169.3 (1990), 269–273.
- [10] J.C. OWRUTSKY et al. “Determination of the Equilibrium Structure of Protonated Nitrogen by High-Resolution Infrared-Laser Spectroscopy”. Dans : *Journal of Chemical Physics* 84.2 (1986), 605–617.
- [11] TJ SEARS. “Observation of the ν_2 (Bending) Fundamental of the HN_2^+ ion at 14.6 micrometers”. Dans : *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics* 2.5 (1985), 786–789.
- [12] SOLEIL. *Site internet de SOLEIL*. 2012. URL : www.synchrotron-soleil.fr.