



NATHALIE PICQUÉ, GUY GUELACHVILI

Laboratoire de Photophysique Moléculaire
Unité Propre du CNRS
Faculté des sciences d'Orsay

SUIVRE LES GAZ À *la trace*



© CNRS PHOTOTHÈQUE / SERVICE D'AÉRONOMIE

Comment faire parler un corps ? En braquant sur lui un faisceau de lumière ! La scène ne se déroule pas dans un commissariat de police mais dans un laboratoire de physique chimie. Les molécules et les atomes du corps éclairé interagissent avec les photons et absorbent leur énergie. Cela diminue l'intensité du rayonnement qui peut être mesurée. Cette technique porte le nom de spectroscopie d'absorption.

Photo : Le gaz dans la galaxie.

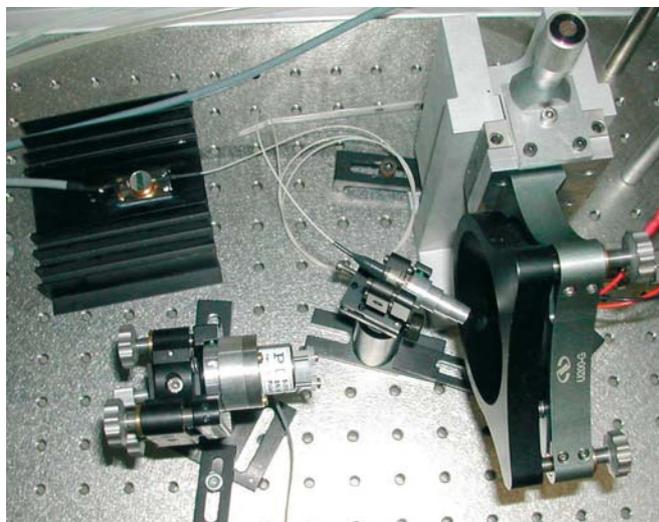
L'analyse de la lumière émise ou absorbée par les atomes ou les molécules d'un milieu donné nous renseigne sur la composition, la température et la densité de ce milieu. Cette analyse de la lumière en ses différentes longueurs d'ondes constitue ce qu'on appelle la spectroscopie. La spectroscopie est donc un outil puissant de recherche fondamentale en physique atomique et moléculaire et de caractérisation de milieux variés. Il existe différents types de spectroscopies suivant la grandeur physique mesurée ou le processus de la mesure. Au sein du laboratoire de photophysique moléculaire, nous avons développé une méthode de spectroscopie originale, d'une extrême sensibilité, qui permet par exemple la détection de gaz à l'état de traces.

La spectroscopie d'absorption : une méthode non intrusive, des résultats rapides

Parmi les différentes techniques de spectroscopie, la spectroscopie d'absorption est celle qui consiste à mesurer l'intensité du rayonnement provenant d'une source lumineuse, traversant un milieu, et atténué lorsque sa couleur (sa longueur d'onde) coïncide avec celle d'une transition entre deux niveaux d'énergie d'un des constituants du milieu sondé. La loi de Beer-Lambert* régit l'évolution de l'absorption en fonction de la longueur d'onde. Elle donne le rapport entre le flux lumineux pénétrant dans un milieu absorbant et le flux lumineux résiduel sortant après un parcours de longueur donnée. Ce rapport varie de façon exponentielle avec la longueur parcourue, la concentration et un facteur qualifiant l'aptitude spécifique à absorber du milieu. La source de lumière peut, par exemple, être le soleil servant à sonder l'atmosphère terrestre ou un laser utilisé en laboratoire pour déterminer une structure moléculaire inconnue. La spectroscopie d'absorption est un domaine de recherche lié à des préoccupations fondamentales et appliquées. Parmi elles, on peut citer la spectroscopie fondamentale, la métrologie, la physico-chimie du milieu interstellaire, la détection *in situ* de composés à l'état de traces impliqués

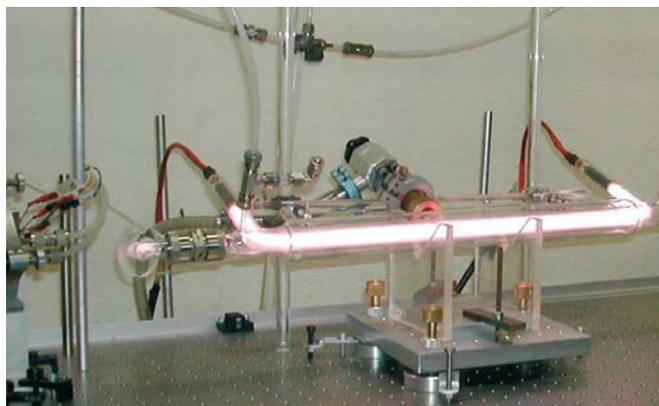
↓ PHOTOGRAPHIE 1

Vue partielle d'une expérience de spectroscopie intracavité laser utilisant un laser à semiconducteur à multipuits quantiques à émission de surface (VCSEL) pompé optiquement.



↓ PHOTOGRAPHIE 2

Dispositif expérimental pour le diagnostic ultrasensible de plasma froid. Le tube à décharge est ici en fonctionnement dans un mélange gazeux N_2/He . Il est inséré à l'intérieur de la cavité d'un laser VCSEL.



↓ PHOTOGRAPHIES 1 ET 2

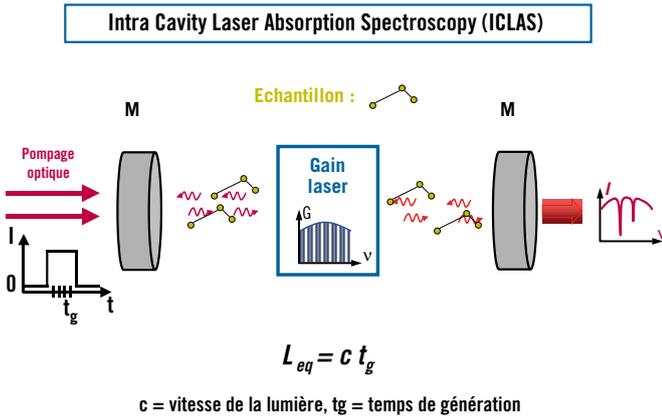
Les techniques modernes pour le traitement en surface des matériaux font appel à des décharges dans des gaz à basse pression, pour la gravure, le dépôt de couches minces ou encore la modification de propriétés des surfaces comme la résistance à la corrosion. La connaissance précise de la composition du plasma en interaction avec la surface est importante pour l'optimisation

de ces processus. Notre technique est bien adaptée à la caractérisation spatialement résolue de ces plasmas en phase gazeuse. Nous avons effectué une démonstration de ces avantages en insérant un plasma d'azote dans la cavité du laser : alors que la longueur du plasma est de l'ordre de 50 cm, nous avons pu le sonder avec une longueur équivalente de 30 kilomètres. D'un point de vue fon-

damental, cette grande sensibilité nous a permis la première mise en évidence de transitions très faibles de l'azote excité et de l'isotopologue $^{14}N^{15}N$. Nous avons également montré que nous pouvions déterminer à l'aide de nos spectres les propriétés thermodynamiques du plasma telles que sa température ou la densité de molécules d'azote dans un état métastable.

FIGURE 1

Schéma de principe de l'absorption intracavité laser. Le laser est constitué des deux miroirs M formant sa cavité, et du milieu amplificateur symboliquement représenté par le cadre « Gain laser ». Le pompage optique démarre périodiquement l'émission laser. L'échantillon inséré dans la cavité est analysé à la sortie du laser par un spectromètre de Fourier résolu en temps qui restitue les spectres d'absorption intracavité, correspondant à des temps de génération t_g de l'émission laser.



dans la pollution atmosphérique accidentelle ou criminelle, le contrôle de procédés industriels. Cette approche bénéficie d'avantages spécifiques. En effet, elle est non-intrusive et permet de sonder les milieux sans les perturber, de façon locale et *in situ*. Elle peut fournir des mesures de concentration. Elle a généralement des temps de réponse très rapides. Elle s'applique à tout type de molécule. Elle discrimine de façon non ambiguë les espèces détectées et leurs isotopologues. Chaque espèce moléculaire possède en effet une « empreinte digitale » spectrale univoque, qui consiste en des transitions radiatives bien définies. La concentration d'une molécule donnée peut alors être mesurée en sondant par spectroscopie d'absorption une de ses transitions.

Plus le trajet lumineux est long, plus la précision est grande

De nombreuses techniques expérimentales exploitent donc l'absorption moléculaire. La détection de gaz à l'état de traces est une des techniques qui fait actuellement l'objet d'une attention particulière. Elle requiert des sensibilités extrêmes, de l'ordre de la partie par milliard. La spectroscopie optique ultrasensible* est donc un thème de recherche et de développement instrumental, aussi bien qu'un

1 La technique spectroscopique d'absorption intracavité laser

Le principe de la technique d'absorption intracavité laser, illustré sur la fig. 1, consiste à placer l'échantillon à analyser à l'intérieur d'une cavité laser dont le milieu amplificateur a un profil de gain large-bande, c'est à dire la capacité d'émettre sur un large domaine spectral. C'est le cas pour beaucoup de matériaux lasers, comme les solides cristallins, les semi-conducteurs ou les colorants. La plupart des applications des lasers nécessitent de restreindre cette émission à un domaine spectral aussi fin que possible, ce qui peut être obtenu par une cavité appropriée et par l'adjonction d'éléments spectralement sélectifs. Au contraire, pour la spectroscopie intracavité laser, on cherche à obtenir une émission laser sur un domaine de couleurs le plus large possible. On dit alors que le laser est très fortement multimode. Pour obtenir l'émission du laser, on commence par apporter au matériau amplificateur de l'énergie,

le plus souvent sous forme lumineuse (pompage optique). L'émission de la lumière du laser (photons) démarre tout d'abord de façon spontanée, pratiquement simultanément sur une grande plage spectrale avec une distribution lumineuse aléatoire, puis de façon stimulée. Une redistribution de l'intensité des couleurs se produit ensuite, comme on peut le voir sur la fig. 2, où l'enveloppe de l'émission du laser s'affine et se condense vers le centre. En pratique cet affinement se prolonge jusqu'à devenir stationnaire, sur une distribution réduite à quelques modes. Si on ajoute un gaz absorbant dans la cavité du laser, on éteint sélectivement, de façon exponentielle, les plages d'émission du laser qui correspondent aux transitions où le gaz absorbe. On peut montrer que pendant environ la première milliseconde (il ne s'agit que d'un ordre de grandeur, et ce temps varie d'un laser à l'autre) de l'émission du laser, avant que l'évolu-

tion devienne stationnaire, la loi qui régit l'absorption est identique à la loi de Beer-Lambert si l'on considère que la longueur d'absorption équivalente L_{eq} évolue comme $c \times t$ où c est la vitesse de la lumière et t est le temps depuis le début du pompage optique du laser. Autrement dit, à 300 000 km/s, en 1 ms tout se passe comme si la lumière avait parcouru 300 kilomètres en aller-retours dans la cavité avant d'en sortir. Pour bénéficier de longs parcours d'absorption, il suffit donc d'insérer le milieu à sonder dans la cavité. On peut considérer que la cavité laser se comporte comme une cuve multipassage active, dont les pertes par réflexion sur les miroirs sont compensées par l'amplification laser. Couplée à des spectromètres à réseau, cette méthode a fourni des résultats spectroscopiques très nombreux dans le domaine spectral visible et très proche infra-rouge.

outil prisé pour les études de laboratoire ou de terrain. Quand le signal d'absorption est très faible, il devient en effet difficile de le distinguer du bruit qui entache les résultats, dû par exemple, aux fluctuations d'intensité de la source lumineuse. Il y a deux moyens essentiels pour améliorer la sensibilité en spectroscopie d'absorption. Il faut augmenter le signal, c'est-à-dire l'absorption et/ou diminuer le bruit d'origine technique. Augmenter l'absorption par un milieu donné s'obtient, comme l'indique la loi de Beer-Lambert, par l'accroissement de la longueur du trajet lumineux dans le milieu. Diminuer le niveau de bruit passe par un traitement approprié de la réalisation de la mesure du signal recherché. Bien que, comme nous l'évoquons plus loin, l'amélioration du traitement du signal soit en partie prise en compte par l'approche spectroscopique que nous employons, nous rapportons essentiellement dans cet article la méthode choisie dans notre laboratoire pour obtenir et exploiter des parcours d'absorption importants. Traditionnellement, en laboratoire, il est en pratique difficile avec un montage compact de réaliser un trajet optique de plus d'une centaine de mètres. Cependant, l'augmentation du parcours d'absorption se traduit par un accroissement spectaculaire de la sensibilité de la détection de l'absorption. A titre d'exemple on peut dire simplement qu'avec une longueur d'absorption passant de 100 mètres à 100 kilomètres, le nombre minimal de molécules nécessaires pour détecter un signal est divisé par 1 000. Autrement dit, l'expérience devient 1 000 fois plus sensible. Au laboratoire de photophysique moléculaire, nous avons développé une méthode qui permet d'obtenir, à partir d'un montage de table, des longueurs d'interaction de plusieurs centaines de kilomètres. Cette méthode repose sur le couplage de lasers et de techniques spectroscopiques développés par l'équipe. Elle présente également l'originalité de fonctionner dans le domaine spectral infrarouge, zone où l'aptitude spécifique à absorber (section efficace d'absorption) des molécules est plus importante et où l'identification de ces molécules est facilitée par des spectres généralement moins complexes. Cette méthode repose sur le couplage de deux techniques spectroscopiques performantes : l'absorption intracavité laser communément dénommée ICLAS (**encadré 1**) et la spectroscopie par transformation de Fourier résolue en temps (STFRT) (**encadré 2**).

Deux méthodes pour un double avantage

En une unique expérience ICLAS-STFRT, une centaine de spectres - dont la résolution n'est limitée que par la largeur intrinsèque des raies moléculaires - est enregistrée. Ces spectres correspondent à des longueurs d'absorption en progression jusqu'à plusieurs centaines de kilomètres, et ont une étendue spectrale d'au mieux 100 000 couleurs individuelles bien définies (125 nm), limitée par l'émission du

PHOTOGRAPHIE 3

Laser $\text{Cr}^{2+} : \text{ZnSe}$ émettant dans la région de $2,5 \mu\text{m}$. Ce type de laser permet d'obtenir un fonctionnement très fortement multimode (émission sur 125 nm) et accordable. Le laser est monté dans une enceinte évacuée sous vide secondaire pour s'affranchir de l'absorption des molécules présentes dans l'air, principalement de la vapeur d'eau.

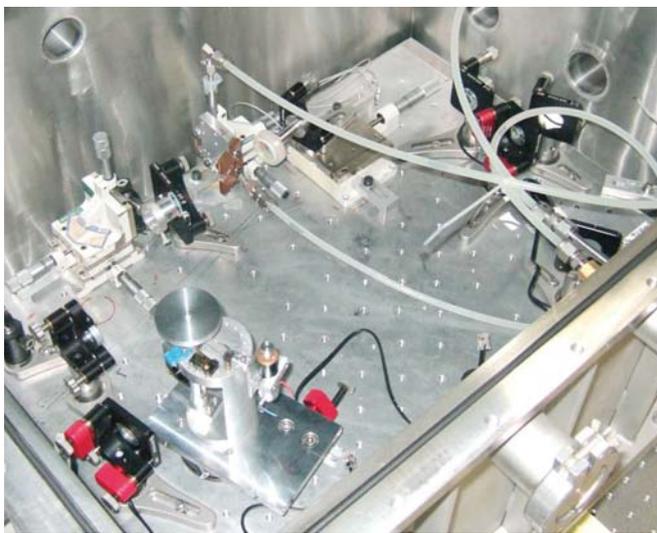


FIGURE 2

Spectre ICLAS-STFRT vers $1 \mu\text{m}$ de la molécule acétylène C_2H_2 contenue à très faible pression dans une cuve insérée dans la cavité laser. On remarque que la largeur de l'émission laser diminue avec le temps de génération. D'autre part, dans le premier spectre de la figure, pratiquement aucune raie de l'acétylène n'est observable. Plus le temps de génération (la longueur d'absorption L) croît, plus les transitions de C_2H_2 apparaissent.

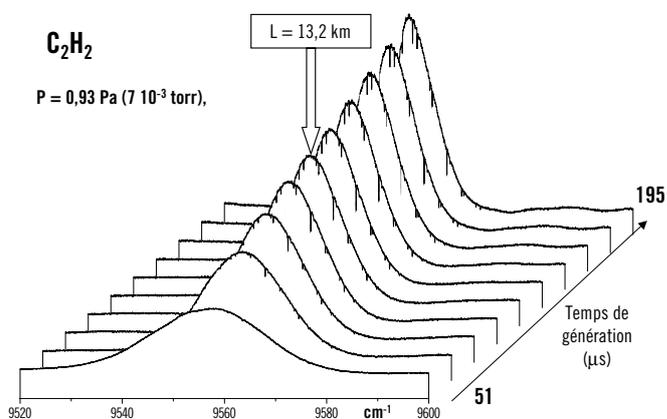
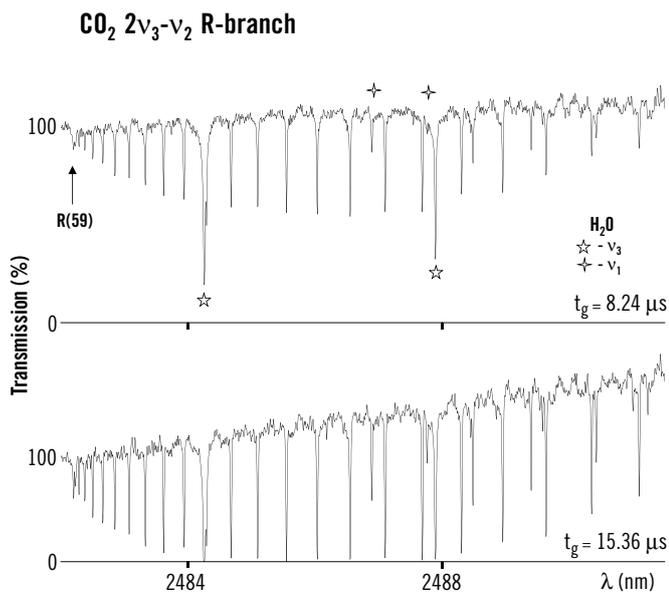


FIGURE 3

Portions d'un spectre de CO_2 obtenu par couplage ICLAS-STFRT avec un laser $\text{Cr}^{2+} : \text{ZnSe}$. Les bandes faibles de vibration-rotation $2\nu_3 - \nu_2$, $2\nu_3 + \nu_2 - 2\nu_2$, qui sont observées pour la première fois en laboratoire, sont présentes dans des spectres de Vénus. t_g est le temps de génération. Les longueurs d'absorption correspondantes sont respectivement d'environ 2,5 et 4,6 kilomètres.



2 La spectroscopie de Fourier résolue en temps

La spectroscopie de Fourier résolue en temps (STFRT) est une méthode, développée à haute résolution spectrale au LPPM, qui permet d'étudier sur un large domaine spectral des sources lumineuses variant dans le temps. Telle qu'elle est pratiquée au LPPM, elle permet d'obtenir, en une seule expérience, des séries de centaines de spectres décrivant le comportement dynamique de la source étudiée. Au mieux les spectres rapportent l'évolution de la source à des intervalles de 2 milliardièmes de seconde (2 ns). Chacun de ces spectres représentant le comportement de la source à chaque intervalle de temps, a toutes les qualités des spectres de Fourier classiques. Ils couvrent un grand domaine spectral avec une grande finesse d'analyse (résolution). Typiquement ils fournissent l'intensité d'un million de couleurs individuelles qu'ils restituent sans déformation.

laser fortement multimode utilisé. La réunion des avantages respectifs de ces deux méthodes : la très grande sensibilité de mesure de profils d'absorption d'une part, la qualité de la définition des temps de mesure et l'analyse résolue sur de très larges domaines spectraux d'autre part, résume les performances inédites de cette nouvelle approche. L'observation d'un grand domaine spectral permet de détecter un nombre important de transitions pouvant appartenir à une seule ou à plusieurs molécules, ce qui est particulièrement intéressant pour la détection *in situ*. La méthode permet de travailler avec de très faibles quantités d'échantillon. Un couplage avec des sources d'absorption variées est aisé : cuve simple, jet moléculaire, plasmas, cristal moléculaire. Des mesures de traces, par sondage local sensible, sont possibles. Les spectres aux temps de génération courts (à faibles longueurs d'absorption) permettent la mesure de raies intenses (de fortes sections efficaces). Les raies faibles sont par ailleurs mesurées au cours de la même expérience, sur les spectres correspondant aux temps de génération longs. En particulier, l'échelle de couleurs (nombres d'ondes) est identique pour l'ensemble des spectres STFRT. Un même enregistrement STFRT dispose donc à la fois des avantages d'une dynamique très importante de mesure d'intensités et de la même exactitude de mesure de position de raies.

De la physique quantique à la protection de l'environnement

Les résultats obtenus et les projets à l'étude à l'aide de cette instrumentation sont d'intérêt fondamental (structure des molécules, test de postulats fondamentaux de la mécanique quantique), ou plus appliqués (production des données nécessaires à la physique de l'atmosphère et l'astrophysique). Ainsi nous développons actuellement un capteur capable de mesures de polluants sur le terrain. A l'aide d'une expérience basée sur un laser à semi-conducteur émettant dans la région de 1 μm (montage expérimental illustré sur les photographies 1 et 2), nous avons appliqué notre méthode au diagnostic de plasmas froids. Enfin, nous avons étendu le domaine de fonctionnement de la spectroscopie ICLAS vers l'infrarouge à la région de 2,5 μm (encadré 3).

Parmi nos différents projets d'application, figurent également des tests fondamentaux d'un des postulats de la mécanique quantique : le postulat de symétrisation. La description, en mécanique quantique, de systèmes contenant plusieurs particules indiscernables est basée sur le postulat de symétrisation, qui impose à leur fonction d'onde totale d'être soit symétrique, soit antisymétrique par rapport à toute permutation de particules identiques. Des théories convaincantes permettent une faible déviation au postulat de symétrisation tout en respectant les principes de la mécanique quantique, mais aucune violation n'a été observée expérimentalement. La spectroscopie

moléculaire d'absorption ultrasensible est un outil de choix pour la réalisation de ces tests fondamentaux. Le principe d'une telle expérience consiste à tenter la détection de transitions bien choisies, interdites par le postulat de symétrisation. Dans un cadre plus appliqué, nous étudions les possibilités d'appliquer nos techniques à l'identification et l'analyse de composés très dilués comme les polluants, les stupéfiants, les traces d'explosifs et aux diagnostics industriel, environnemental, médical. ■



© DENIS PEPIN

Glossaire

Infrarouge :

Le rayonnement infrarouge (IR) est un rayonnement électromagnétique d'une longueur d'onde supérieure à celle de la lumière visible mais plus courte que celle des micro-ondes. Le nom signifie « en-deçà du rouge » (du latin *infra*: « en-deçà de »), le rouge étant la couleur de longueur d'onde la plus longue de la lumière visible. Cette longueur d'onde est comprise entre 800 nm et 1 mm.

Loi de Beer Lambert :

Cette loi régit l'évolution de l'absorption en fonction de la longueur d'onde: $I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp(-\alpha(\lambda) L)$, où I_0 est l'intensité de la lumière incidente sur l'échantillon, I est l'intensité de la lumière transmise après l'interaction avec l'échantillon sur une longueur L . α est le coefficient d'absorption : il est proportionnel à la section efficace d'absorption et à la concentration des molécules ou des atomes responsables de l'absorption.

Spectroscopie optique ultrasensible :

La sensibilité dans nos expériences est l'aptitude à distinguer de faibles absorptions. Il s'agit d'une grandeur que l'on peut quantifier en l'assimilant au plus petit coefficient d'absorption détectable α_{\min} sur le spectre. Une méthode spectroscopique est généralement considérée comme ultrasensible lorsqu'elle permet d'obtenir des sensibilités α_{\min} plus faibles que 10^{-8} cm^{-1} .

3 Dans le domaine de l'infrarouge

Le domaine spectral de l'infrarouge est particulièrement intéressant pour les applications de la spectroscopie ultrasensible, car les transitions des molécules y sont relativement intenses. En spectroscopie fondamentale, c'est donc une région adéquate pour chercher à détecter de nouvelles molécules, par exemple des espèces instables produites en très faibles quantités. La possibilité d'y observer des transitions faibles impliquant des états très excités fait également progresser les théories moléculaires. Dans les disciplines aval qui utilisent la spectroscopie, l'intensité des transitions permet de détecter avec plus de sensibilité des composés à l'état de traces. Ces disciplines ont besoin à la fois d'instruments spectroscopiques, mais aussi de données de référence élaborées en laboratoire. En effet, l'identification spectroscopique d'une molécule dans un milieu passe par la détermination précise de la fréquence de ses transitions, et la connaissance des inten-

sités est un moyen d'en mesurer la concentration globale. Ces données de référence doivent permettre de reproduire au mieux les conditions d'observation in situ : cela peut nécessiter de grandes sensibilités. Par exemple, de nombreux instruments de sondage de l'atmosphère terrestre, qui sont embarqués sur des satellites ou des ballons, fonctionnent dans l'infrarouge. Ils enregistrent des spectres à travers des couches de l'atmosphère qui peuvent représenter des longueurs d'absorption de centaines de kilomètres. Jusqu'à récemment, les lasers nécessaires pour étendre l'ICLAS au domaine spectral infrarouge n'étaient pas disponibles. Ils nécessitaient en effet d'importantes puissances de pompage optique, un fonctionnement cryogénique ou ne fonctionnaient qu'en régime impulsionnel. La décennie 1990 a vu d'importants progrès dans l'élaboration de nouveaux milieux amplificateurs infrarouges, constitués de semi-conducteurs ou des cristaux massifs.

Nous avons mis à profit ces avancées dans l'infrarouge pour développer avec succès plusieurs expériences ICLAS-STFRT. Elles sont basées sur des lasers à semi-conducteurs (lasers à multi-puits quantiques à émission de surface -VCSEL- dans la région de 1 et 1,5 μm) et des lasers à solide (Cr^{4+} :YAG dans la région de 1,5 μm et Cr^{2+} : ZnS dans la région de 2,5 μm). Un laser Cr^{2+} :ZnSe, illustré sur la photographie 3, a été adapté à des expériences ICLAS-STFRT. Le fonctionnement sous vide secondaire a été obtenu de façon à s'affranchir de l'absorption atmosphérique très intense. Des spectres de nombreuses molécules ont été enregistrés. Nous avons en particulier observé pour la première fois en laboratoire des raies très faibles de CO_2 . Elles sont illustrées sur la fig. 3. Elles n'avaient été observées précédemment que dans des spectres, observés à partir du sol, de la lumière solaire traversant l'atmosphère de Vénus, faite de 96 % de dioxyde de carbone.