Le spectromètre à transformée de Fourier de la ligne DESIRS à SOLEIL

Un outil unique et novateur pour la spectroscopie d'absorption VUV à ultra-haute résolution

Nelson de Oliveira (nelson.de.oliveira@synchrotron-soleil.fr), **Denis Joyeux**⁽¹⁾

et **Laurent Nahon** (laurent.nahon@synchrotron-soleil.fr)

Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Saint-Aubin, BP 48, 91192 Gif-sur-Yvette Cedex

(1) Aussi au Laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique, 91127 Palaiseau Cedex

La spectroscopie d'absorption à haute résolution dans l'ultraviolet du vide (VUV) est un outil unique pour identifier et comprendre la structure électronique des atomes et des molécules. Mais aucune des méthodes utilisées jusqu'à ce jour ne permet d'offrir simultanément l'accès à la très haute résolution, une large accordabilité* et une bonne précision en longueur d'onde.

C'est dans ce contexte que nous avons conçu, réalisé et mis en service sur la ligne de lumière DESIRS du synchrotron SOLEIL, un spectromètre d'absorption basé sur un concept novateur, avec des performances exceptionnelles en termes de résolution, précision et rapidité d'acquisition des données.

Les termes suivis d'un astérisque (*) sont définis dans le glossaire.

L'étude de la spectroscopie d'absorption à ultra-haute résolution de petits composés moléculaires en phase gazeuse d'intérêt astrophysique (milieu interstellaire, atmosphère de planètes), cosmologique ou atmosphérique, permet d'obtenir la « signature » du système étudié : nature, densité, température, composition isotopique. De plus, si les photons utilisés sont dans l'ultraviolet du vide (appelé VUV, voir glossaire p. 17), ils sont susceptibles d'induire une riche photochimie, par photodissociation*. Les données spectroscopiques correspondantes (position des raies, intensité, largeur) fournissent alors une information supplémentaire quant à la photodynamique de petits systèmes moléculaires. Par croisement avec les données de spectroscopies obtenues *via* des instruments embarqués sur des satellites (Hubble, par exemple), il devient possible de déterminer les conditions de survie de certaines molécules dans l'espace interstellaire, notamment de la matière carbonée d'importance prébiotique*.

Ces thématiques nécessitent l'obtention de spectres d'absorption de laboratoire, enregistrés avec un haut Pouvoir Résolvant* (PR) et sur un large domaine spectral. En effet, les grandeurs fondamentales qui décrivent les molécules d'intérêt astrophysique sont déduites de ces spectres, et sont d'autant plus fiables et précises que le PR et le nombre de raies considérées sont grands. En outre, la confrontation des données expérimentales à haute résolution avec les modèles théoriques conduit à une meilleure compréhension des processus gouvernant la chimie atmosphérique et interstellaire.

Comment étendre au VUV la spectrométrie par transformée de Fourier : la division de front d'onde

Afin de mener à bien ce programme de recherche, un nouvel instrument de spectrométrie par transformée de Fourier (TF) a été développé et mis en œuvre sur une branche dédiée de la ligne DESIRS au synchrotron SOLEIL. La spectrométrie par transformée de Fourier (STF) est une technique d'analyse très largement répandue, de l'infrarouge jusque dans l'ultraviolet moyen. Le succès de ce type d'instrument repose essentiellement sur l'exactitude de l'échelle spectrale, associée à la possibilité d'atteindre des pouvoirs de résolution très importants, le tout de façon simultanée sur une large gamme spectrale (par opposition aux techniques séquentielles, où le domaine spectral est exploré longueur d'onde par longueur d'onde). La plupart des spectromètres à transformée de Fourier sont basés sur une géométrie de type interféromètre de Michelson, nécessitant au moins une lame séparatrice (*cf.* encadré). C'est la difficulté à concevoir de telles lames aux plus courtes longueurs d'onde (< 140 nm) qui a été le principal frein au développement de la technique de STF dans le VUV.

L'instrument novateur installé sur la ligne DESIRS est basé sur un interféromètre VUV à division de front d'onde, qui s'appuie uniquement sur des surfaces réfléchissantes et donc sans lame séparatrice. Sa mise au point, fruit d'une collaboration entre l'Institut d'Optique-Laboratoire Charles Fabry (Orsay-Palaiseau) et

La ligne DESIRS avec, à droite au premier plan, le spectromètre à transformée de Fourier.

SOLEIL, est une prouesse instrumentale, qui repousse loin les limites technologiques actuelles, d'un point de vue opto-mécanique et codage nanométrique interférentiel.

Cet interféromètre est une variante de celui dit des bimiroirs de Fresnel*. Dans ce cas spécifique, la conception d'un interféromètre non statique conduit à éclairer par un même faisceau cohérent deux réflecteurs séparés verticalement d'une centaine de microns. Tous deux présentent une géométrie en forme de toit à angle droit, l'un des réflecteurs étant fixe, l'autre mobile (fig. 1). Le faisceau incident subit deux réflexions successives sur chacun des réflecteurs, il est rétro-réfléchi. Le réflecteur supérieur, légèrement incliné, permet le croisement des deux faisceaux réfléchis qui interfèrent.

La conception d'un interféromètre VUV ne règle pas tous les problèmes. L'enregistrement de l'interférogramme nécessite la mesure précise de la différence de marche au cours du déplacement. En général, les tolérances sont évaluées pour être de l'ordre d'une fraction de la longueur d'onde à étudier, soit des erreurs cumulées inférieures à 10 nm pour des longueurs d'onde VUV autour de 100 nm : un vrai défi technologique. Pour atteindre ce niveau de tolérance, nous utilisons des méthodes optiques d'interférométrie et de déflectométrie (dans le visible) pour, respectivement, la mesure et le contrôle du déplacement. Ces deux dispositifs s'appuient sur une géométrie à réflexions multiples que subit un laser HeNe stabilisé en fréquence (fig. 1). Ce système de contrôle permet d'atteindre une sensibilité aux mouve-

► La spectrométrie par transformée de Fourier (STF)

Albert Michelson fut le premier à établir les principes de la technique de spectrométrie par transformée de Fourier, à la fin du XIX^e siècle. L'interféromètre éponyme lui permit d'observer la structure hyperfine de la radiation verte émise par une lampe à vapeur de mercure. Cet interféromètre comprend au minimum une lame semi-réfléchissante et deux miroirs, l'un fixe, l'autre mobile. Un faisceau incident est séparé en deux par la lame séparatrice ; après une réflexion en incidence normale sur les miroirs et une nouvelle traversée de la lame séparatrice, les deux faisceaux interfèrent. Le signal interférométrique modulé enregistré au cours du déplacement du miroir mobile, $I(\delta)$, est appelé interférogramme : δ est la différence de marche entre les deux ondes de l'interféromètre pour une position donnée du miroir mobile. On montre que l'interférogramme et le spectre du faisceau incident ($B(\sigma)$, où σ est le nombre d'onde) sont liés au travers d'une opération de transformée de Fourier :

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

La STF permet de déterminer la signature spectrale du faisceau incident, qui peut être discrète ou continue : c'est la spectrométrie en émission. Par exemple, dans le cas d'une source monochromatique, l'interférogramme est une sinusoïde ; si la source émet un doublet, l'interférogramme se présente sous forme de battements ; si le spectre du faisceau incident est gaussien, l'interférogramme est une sinusoïde dont l'amplitude s'amortit selon une gaussienne.

La spectrométrie en absorption consiste à mesurer quantitativement la transmission d'un échantillon placé sur le trajet d'un faisceau de lumière blanche ou pseudo-blanche.

La STF s'est développée parallèlement à l'essor des ordinateurs, notamment pour réaliser le calcul numérique de l'opération de transformée de Fourier. Les avantages en termes de pouvoir résolvant et d'efficacité de transmission expliquent le succès de cette technique comme outil d'analyse auprès des laboratoires ou dans le monde industriel. Ces instruments, tous conçus jusqu'à présent autour d'au moins une lame séparatrice, sont dits à division d'amplitude.

Principe de la spectrométrie par transformée de Fourier.

>>>

ments (angulaires et de translation) très élevée [1]. Après correction d'un certain nombre d'artefacts (erreur de phase notamment), on extrait par transformation de Fourier le spectre VUV de l'interférogramme enregistré.

Les performances obtenues

Les performances sont exceptionnelles, puisque les mesures récentes ont permis d'atteindre un pouvoir de résolution brut de l'ordre de 850 000 sur le spectre d'absorption du krypton enregistré dans une région proche du premier seuil d'ionisation vers 88 nm, ce PR étant accessible sur une large gamme dont l'étendue spectrale est de l'ordre de 1 eV ($\sim 8000 \text{ cm}^{-1}$) (fig. 2). La position de cette étendue spectrale dans le domaine VUV est elle-même ajustable de 200 à 30 nm, par simple modification des paramètres de l'onduleur. À titre de comparaison, les techniques expérimentales dites à larges bandes (spectromètre à base de réseaux) peuvent au mieux atteindre des PR de l'ordre de 100 000 à 200 000 dans cette même gamme d'énergie. De plus, leurs temps d'acquisition sont beaucoup plus longs (jusqu'à un facteur 30) que ceux du spectromètre TF pour une même qualité des données (même rapport signal/bruit), car le balayage en longueur d'onde est très pénalisant en terme de vitesse d'acquisition par rapport à la détection multiplexe. Si l'on ajoute la calibration absolue des raies d'environ deux ordres de grandeur plus précise avec le spectromètre TF, on mesure le saut qualitatif et quantitatif majeur introduit par cet instrument pour ce qui concerne la spectroscopie d'absorption dans le VUV [2].

Il convient ici d'évoquer une autre technique en plein essor : la spectroscopie basée sur des lasers VUV. Ici, on agit directement sur l'accordabilité* de la source laser, ce qui permet d'atteindre pour les dispositifs les plus performants, des pouvoirs de résolution de plusieurs millions, ainsi qu'une précision sur les mesures spectrales absolues d'un ordre de grandeur supérieur à notre instrument. Cependant, l'inconvénient majeur de cette technique réside dans l'impossibilité de couvrir de larges domaines spectraux et dans une relative lenteur de l'acquisition, à cause du balayage en longueur d'onde.

a

b

c

1. Un spectromètre à transformée de Fourier pour le VUV.

(a) Les deux réflecteurs en forme de toit de l'interféromètre VUV font face au faisceau incident issu d'un onduleur. Ce faisceau éclaire, à cheval, le réflecteur fixe de référence (VUV-F, en bleu), et le réflecteur mobile (VUV-M, en orange), l'un des réflecteurs étant légèrement incliné par rapport au plan horizontal pour qu'après deux réflexions successives à 45° d'incidence, les deux faisceaux se recombinent et interfèrent un peu plus loin sur une photodiode. L'utilisation d'un interféromètre à division de front d'onde requiert un certain degré de cohérence spatiale : la source onduleur de la ligne DESIRS fournit le flux cohérent indispensable.

(b) Vue de dessus, sans la partie fixe pour plus de clarté. Le déplacement de VUV-M est mesuré via un interféromètre de contrôle particulièrement sensible, basé sur un schéma à réflexions multiples (FM et BS sont respectivement le miroir de référence et la lame séparatrice de l'interféromètre de contrôle). Le laser HeNe de cet interféromètre subit 2p réflexions ($p = 11$ sur la figure) entre VUV-M et le prisme de référence (RW, en vert). C'est le signal d'indexation issu de cet interféromètre annexe qui commande l'acquisition côté interféromètre VUV.

(c) Photo de l'interféromètre VUV monté. On peut noter, sur la face arrière, les réflexions multiples du laser rouge HeNe qui font partie du bras mobile de l'interféromètre de contrôle. Les deux réflecteurs sont séparés verticalement d'environ 100 µm ; leurs dimensions sont (direction du scan/transverse/verticale) : 55 mm x 55 mm x 20 mm.

2. Spectre d'absorption du krypton, montrant les séries de Rydberg convergeant vers deux seuils d'ionisation, situés respectivement à 112 900 cm⁻¹ et 118 200 cm⁻¹ (88,6 et 84,6 nm). (a) Spectre dans sa globalité, c'est-à-dire sur les 7 % de bande passante de la source onduleur de la ligne DESIRS. (b) Série de Rydberg précédant le seuil à 112 900 cm⁻¹. (c) Structure fine des raies d'absorption.

L'électron promu perçoit l'influence du noyau et du reste du cortège électronique quasiment comme une charge ponctuelle positive, à l'instar d'un atome d'hydrogène ; cela se traduit dans le spectre d'absorption du krypton par des séries régulières de raies (séries de Rydberg), caractéristiques de ce que l'on rencontre sur l'atome d'hydrogène. Au-delà d'une certaine énergie, l'électron n'est plus lié à son noyau, l'atome est chargé positivement : c'est l'ion Kr⁺. Pour enregistrer ce spectre, les performances de l'instrument ont été poussées à leurs limites, avec un PR réel de l'instrument de l'ordre de 1 200 000. La largeur brute, mesurée à mi-hauteur des transitions, est de 0,13 cm⁻¹, ce qui correspond à un PR de 850 000. Le temps d'acquisition est de quatre heures. La cellule d'absorption utilisée est refroidie à l'azote liquide. En déconvoluant la fonction d'appareil théorique de l'instrument, on en déduit un élargissement Doppler de 0,095 cm⁻¹, qui correspond à une température du gaz de l'ordre de 110 K.

Ainsi, les sources laser VUV à ultra-haute résolution et le spectromètre par TF de DESIRS apparaissent comme étant parfaitement complémentaires.

Un outil au service d'une large communauté d'utilisateurs

Opérationnel depuis 2008 sur la ligne DESIRS du synchrotron SOLEIL, l'instrument est associé à une chambre d'échantillon située immédiatement en amont, comportant une cellule d'absorption refroidie par un flux continu d'azote liquide ainsi qu'un jet moléculaire (détente adiabatique). Ces deux dispositifs permettent notamment de se rapprocher des conditions de température froide de l'espace interstellaire et de réduire l'élargissement Doppler. Plusieurs équipes internationales ont déjà été accueillies sur le spectromètre TF et ont pu exploiter ses possibilités uniques. Nous présentons ci-dessous deux exemples de résultats obtenus.

Possible variation de la constante fondamentale $\mu = m_p/m_e$ sur une échelle de temps cosmologique

Les implications d'une possible variation des constantes fondamentales issues du Modèle Standard ont souvent entraîné de vifs débats au sein de la communauté scientifique [3, 4]. Une preuve expérimentale d'une telle variation serait de nature à entraîner une profonde remise en question des théories actuelles. Depuis plusieurs années, une équipe de chercheurs néerlandais^(a) s'est penchée sur le cas de la constante μ , définie comme le rapport des masses du proton et de l'électron : $\mu = m_p/m_e$. On montre que si μ varie, alors les propriétés spectroscopiques des molécules et atomes sont modifiées et donc que la position des raies d'absorption de ces espèces est susceptible de changer.

L'idée est de comparer des mesures spectroscopiques réalisées à l'aide de télescopes terrestres sur des objets très éloignés (dont la lumière a été émise il y a plusieurs milliards d'années par de la matière « ancienne »), à des mesures en laboratoire sur de la matière « contemporaine ». Il a été possible de mesurer très finement les transitions moléculaires de l'hydrogène par des techniques de spectroscopie laser dans le VUV. Parallèlement, cette équipe a observé et

Glossaire

Photodissociation :

mécanisme photo-induit, en général dans l'ultraviolet, pour lequel une molécule est excitée depuis le niveau fondamental vers un état électronique dissociatif (promotion d'un électron vers une orbitale antiliante). Ce processus, qui conduit à la rupture d'une liaison chimique ($AB + h\nu \rightarrow A+B$), peut être direct, ou indirect (prédissociation) via un état discret de durée de vie finie dont il est important de connaître la spectroscopie.

Prébiotique :

se dit de petits composés moléculaires présents notamment dans l'espace interstellaire, qui sont des précurseurs directs ou indirects des briques élémentaires du vivant, telles que les acides aminés par exemple.

Pouvoir Résolvant (PR) :

mesure de la capacité d'un spectromètre à résoudre spectralement des structures fines et rapprochées. C'est un nombre sans dimension qui s'exprime par $\lambda/\Delta\lambda$, où $\Delta\lambda$ est la largeur instrumentale à la longueur d'onde λ .

Accordabilité :

possibilité de faire varier la longueur d'onde.

Interféromètre à bimiros de Fresnel :

interféromètre à division de front d'onde, conçu au XIX^e siècle par Augustin Fresnel. Voici comment il décrivait son instrument : « Après avoir placé les deux miroirs l'un à côté de l'autre, et de sorte que leurs bords se touchent parfaitement, on les fait tourner jusqu'à ce qu'ils se trouvent presque dans le même plan et forment néanmoins entre eux un angle légèrement rentrant, de manière à présenter à la fois deux images du point lumineux [...] Alors on cherche les franges dans l'espace où se réunissent les rayons réfléchis sur les deux miroirs, [...] ces franges présentent une série de bandes brillantes et obscures, parallèles entre elles et à égale distance les unes des autres. »

(a) Department of Physics and Astronomy, LaserLab, VU University, De Boelelaan 1081, 1081 HV Amsterdam, The Netherlands.

(b) Observatoire de Paris, 5 place Jules Janssen, 92195 Meudon.

(c) Department of Physics and Astronomy, University of Toledo, Toledo, OH, USA.

(d) Department of Physics, Wellesley College, Wellesley, MA, USA.

Références

- 1• N. de Oliveira et al., *Rev. Sci. Instrum.*, **80** (2009) 43101.
- 2• N. de Oliveira et al., *Nature Photonics*, **5** (2011) 149.
- 3• P.A.M. Dirac, *Nature (London)*, **139** (1937) 323.
- 4• J.-P. Uzan et R. Lehoucq, *Les constantes fondamentales*, Belin (2005).
- 5• T.I. Ivanov et al., *Mol. Phys.*, **108** (2010) 771-786.
- 6• M. Eidelberg et al., *Astronomy & Astrophysics*, **543** (2012) A69.

>>>

mesuré ces mêmes transitions au voisinage de galaxies très éloignées et très lumineuses : les quasars. Cette mesure spectrale est cette fois réalisée dans le visible (ou UV proche) à cause du phénomène de "red-shift", conséquence de l'effet Doppler ; c'est ce décalage vers le rouge que l'on traduit par l'équation suivante : $\lambda_{\text{obs}} = \lambda_0(1+z)$, où z décrit le décalage vers le rouge des raies d'absorption, et λ_{obs} et λ_0 sont respectivement les longueurs d'onde observées au télescope et mesurées en laboratoire. Si l'on suppose une variation de μ au cours des âges, cette équation devient :

$$\lambda_{\text{obs}} = \lambda_0(1+z) (1 + K_i \Delta\mu/\mu),$$

où $\Delta\mu/\mu$ est la variation relative de la constante fondamentale μ , et K_i un facteur de sensibilité déterminé théoriquement avec grande précision et qui dépend de la transition mesurée.

Lors des mesures effectuées au VLT (Very Large Telescope), plusieurs transitions de HD, un des isotopologues de l'hydrogène moléculaire, avaient également été détectées. C'est pour permettre une mesure précise, rapide et sur une très large bande du spectre d'absorption de la molécule de HD dans le VUV, qu'une campagne a été menée sur le spectromètre par TF [5].

Ces expériences de métrologie des fréquences se poursuivent dans le but de pousser encore plus loin la précision et la qualité des mesures spectroscopiques, afin de déterminer une limite supérieure à une possible variation $|\Delta\mu/\mu|$ de la « constante » fondamentale ; d'après les mesures les plus récentes, cette variation devrait être inférieure à $4 \cdot 10^{-6}$ sur une période de temps de quelques dix milliards d'années.

Spectroscopie de la molécule CO et de ses isotopes dans l'ultraviolet du vide (VUV)

Le monoxyde de carbone (CO) est la molécule la plus abondante détectée dans le milieu interstellaire, après l'hydrogène (H_2). Du fait de l'asymétrie de sa molécule, CO est beaucoup plus facile à détecter que H_2 , en émission ou en absorption. Son observation est donc à la base de la grande majorité des informations obtenues sur les différents milieux interstellaires (nuages moléculaires dans lesquels des protoétoiles se forment ; disques circumstellaires de gaz et de poussière entourant les étoiles en

fin de vie – nébuleuses planétaires ; et, enfin, gaz cométaires). Dans tous les cas, sous l'effet du rayonnement ultraviolet produit au cours du cycle stellaire, CO est l'objet d'une riche photochimie. Il est donc indispensable, afin d'interpréter les observations, d'avoir la connaissance spectroscopique la plus précise possible, par des mesures de laboratoire, de l'interaction entre le rayonnement ultraviolet et la molécule CO. Les données de laboratoire permettent alors de modéliser les milieux observés et d'en déduire, à partir des abondances moléculaires, leurs caractéristiques physico-chimiques. En outre, l'abondance de la variété isotopique la plus commune, $^{12}C^{16}O$, est parfois telle que ses raies spectrales sont saturées et que la connaissance des autres variétés isotopiques de CO, beaucoup moins abondantes ($^{13}C^{16}O$, $^{12}C^{18}O$, $^{13}C^{18}O...$), est également indispensable.

Une équipe internationale menée par l'Observatoire de Paris^(b), à laquelle participent des collègues américains^(c, d), met à profit les caractéristiques de résolution spectrale uniques au monde du spectromètre VUV par TF installé sur la ligne DESIRS à SOLEIL. Elle mène depuis quelques années une campagne d'étude exhaustive sur la spectroscopie de CO et de ses isotopes, dans des gammes de longueurs d'onde (90 à 150 nm) d'intérêt astrophysique [6].

La figure 3 permet d'apprécier l'apport de la STF par rapport aux données précédemment obtenues à l'aide d'un spectromètre à réseau sur la bande d'absorption $(4\pi\pi)L^1\Pi - X^1\Sigma^+(0,0)$ de CO. La mesure de la section efficace d'absorption (en ordonnée) traduit, sur une échelle linéaire, la probabilité de la molécule à absorber telle ou telle longueur d'onde. ■

3. Section efficace d'absorption de la molécule de CO, en fonction de la longueur d'onde, entre 96,815 et 96,835 nm. Comparaison des données de DESIRS (en rouge) et d'un spectromètre à réseau (sur Super-ACO, en bleu).