

Avant-propos

L'univers observable est la partie visible grâce à la lumière qui nous atteint du point considéré. Ces points extrêmes donnent le contour d'une boule dont la limite est située à l'horizon cosmologique, et dont la Terre constitue le centre. D'autres observateurs situés ailleurs dans l'univers verront chacun une boule observable différente de même rayon. C'est une notion relative.

Rappelons qu'en cosmologie, les distances sont mesurées en année lumière qui est la distance parcourue par la lumière en une année, ce qui correspond à environ $9,5 \cdot 10^{12}$ m. Le mégaparsec qui vaut 3,26 millions ($3,26 \cdot 10^6$) années-lumière est une autre unité de distance également utilisée, en particulier en astrophysique extragalactique. Le « modèle standard de la cosmologie » élaboré au début de ce siècle, vers les années 2000, est probablement le meilleur actuellement qui permet de décrire l'évolution de l'univers, c'est-à-dire les grandes étapes de l'histoire de l'univers observable, ainsi que sa composition actuelle telle que révélée par les observations des astronomes. Un modèle inflationniste est proposé par les cosmologistes pour expliquer les innombrables galaxies et systèmes planétaires, soleils et trous noirs observables.

Dans les avant-propos des volumes précédents, nous avons montré à quel point l'univers constitue un environnement spatial de choix pour les chercheurs astrophysiciens, cosmologistes, astronomes ou physiciens, à la fois pour les observations, la confrontation de la théorie générale de la relativité de Albert Einstein avec les phénomènes prédits et observés, l'élaboration de nouvelles théories en attendant leur confirmation par les observations. C'est dans cette logique que l'on peut situer l'attribution du prix Nobel 2020 en physique à Sir Roger Penrose pour ses travaux sur l'existence des trous noirs à partir de la théorie générale de la relativité et aux astronomes Andrea Ghez et Reinhard Genzel pour leurs recherches sur les phénomènes observés au centre de la galaxie de la Voie lactée

dans la région Sagittaire A, où l'existence d'un trou noir était prédite, et qui ont montré qu'en effet un trou noir super-massif y était présent.

Dans ce quatrième et dernier volume de la série, nous donnons un aperçu de quelques dispositifs expérimentaux utilisés pour observer et analyser un système physico-chimique afin d'en déterminer les caractéristiques pertinentes comme la position, les intensités et largeurs des raies d'absorption en IR. Certains dispositifs sont basés sur le principe d'interférences lumineuses comme avec les appareils à transformée de Fourier (FTIR, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) ou sur le principe du fonctionnement d'une cavité laser résonante comme avec la technique de la CRDS (*Cavity Ring Down Spectroscopy*) ou des peignes de fréquences. Les espèces présentes dans une atmosphère donnée comme les tholins sur Titan, satellite de la planète Saturne, peuvent être fabriquées *in situ* dans un laboratoire et être étudiées par ellipsométrie spectroscopique pour la détermination de leurs propriétés optiques. Ces données sont utiles pour le calcul de l'albedo par exemple. L'emploi d'un spectromètre à base d'un AOTF (*Acoustic Optic Tunable Filter*) a permis d'obtenir des données IR des planètes Mars et Vénus à partir des missions Mars Express et Vénus Express. L'analyse des données a permis de préciser la nature de certaines observations dans le domaine IR et de lever des ambiguïtés possibles. Ainsi, l'absorption par l'espèce isotopique du 628 du CO₂ a pu être confirmée au détriment d'une possible absorption par une liaison C-H dans la même région IR. Enfin, le Lidar est un instrument de choix pour observer des objets à distance et sert à l'observation des espèces présentes dans les atmosphères des planètes dans un environnement donné.

L'essentiel de ce volume est cependant focalisé sur les applications des modèles théoriques décrits pour les molécules diatomiques et triatomiques aux molécules toupies symétriques comme NH₃ et/ou sphériques comme CH₄, lorsqu'elles sont dans un environnement susceptible d'être présent dans l'univers, c'est-à-dire lorsqu'elles sont piégées dans une nanocage de matrice de gaz rares, de clathrate, de fullerène ou adsorbées sur un substrat de graphite.

Tous ces modèles constituent des instruments théoriques pour observer une molécule par simulation. Les résultats de ces modèles théoriques doivent être confrontés aux résultats de l'observation expérimentale à partir d'instruments mis au point spécifiquement pour les différentes situations d'observations. Celles-ci peuvent concerner le lieu pour observer, comme dans un laboratoire, à partir d'un observatoire ou à partir d'une sonde spatiale ou d'un télescope situé dans l'espace. Elles peuvent aussi concerner le type de système moléculaire observé, molécules ou espèces chimiques (ions, radicaux, macromolécules, nanocages, etc.) qui constituent d'une part les atmosphères de planètes, de la Terre ou des planètes du système solaire et de leurs satellites éventuellement, et d'autre part les milieux interstellaires, les comètes ou les exoplanètes dans l'étendue spatiale de l'univers qui est positionnée à 10²⁶ m par les cosmologistes.

Comme nous l'avons souligné dans les volumes 1, 2 et 3, les spectroscopies abordées par la théorie et par l'expérience concourent au développement des méthodes et des dispositifs pour l'observation et l'analyse des spectres caractéristiques des espèces chimiques, molécules, radicaux, ions dans des environnements spécifiques. Dans les volumes 1 et 2 de cette série [DAH 17, DAH 18], nous avons décrit les modèles théoriques développés pour déterminer les spectres d'absorption de molécules diatomiques (homonucléaires ou hétéronucléaires), de molécules triatomiques (linéaires ou non linéaires, symétriques ou non symétriques) en phase gazeuse, et en particulier lorsqu'elles sont piégées dans des nanocages de matrices inertes de gaz rares ou de clathrates hydrates à très basse température. Dans le volume 3, nous avons abordé le cas de la spectroscopie des toupies symétriques et sphériques en phase gazeuse.

Ce volume 4 est une suite au volume 3 par l'application des modèles théoriques permettant de simuler les spectres IR des espèces toupies symétriques ou sphériques évoluant dans différents milieux. La méthode d'un modèle de substitution étendu est explicitée en tant que détermination du type de symétrie de l'environnement dans le voisinage immédiat de la molécule piégée. L'objectif est de pouvoir proposer des spectres théoriques pour analyser par confrontation les données IR expérimentales et ainsi identifier des molécules à partir de transitions et de profils, non seulement en phase gazeuse, mais également lorsqu'elles sont contraintes d'évoluer dans un environnement qui peut être une nanocage ou une surface.

Dans le chapitre 1, nous donnons un bref aperçu d'instruments développés et utilisés en laboratoire pour les études ou les observations de molécules, appareil à transformée de Fourier ou spectroscopie laser en cavité. Un exemple d'instruments embarqués comme Spicam, Spicav ou Soir à bord d'un orbiter ou d'une sonde spatiale permet d'illustrer le contexte instrumental de l'observation spatiale et de la collaboration internationale nécessaire pour mettre en œuvre les instruments de mesure et aussi les méthodes d'analyse pour identifier, selon les normes scientifiques, les molécules susceptibles d'être présentes dans l'atmosphère sondée comme sur Mars ou Vénus dans les missions de Mars Express et de Vénus Express. La caractérisation d'aérosol par ellipsométrie spectroscopique est également abordée comme méthode optique non standard. La technique Lidar, très utilisée pour observer l'atmosphère terrestre, est également décrite.

Dans le chapitre 2, les différentes contributions à l'énergie potentielle d'interaction entre la molécule étudiée et son environnement solide, sont présentées dans l'hypothèse d'interactions binaires « molécule étudiée – molécule ou atome de l'environnement ». La contribution quantique « dispersion-répulsion » est modélisée par une énergie potentielle atome-atome de type Lennard-Jones, tandis que la contribution électrique est modélisée

par une énergie potentielle charge-charge dans le cas des nanocages de clathrates ou multipôle-multipôle dans le cas des nanocages de matrice de gaz rares, de fullerène ou de substrat de graphite.

Dans le chapitre 3, nous donnons une description du modèle de substitution appliqué à l'étude de NH_3 en matrices de gaz rares. Un potentiel atome-atome est utilisé pour calculer l'interaction entre la molécule piégée et son environnement. Une méthode numérique est appliquée pour déterminer les mouvements perturbés de la molécule. Les profils spectraux IR sont déterminés et comparés aux spectres expérimentaux. L'influence des modes de phonons du réseau sur les déplacements et largeurs des raies spectrales est également discutée.

Dans les chapitres 4 et 5, nous donnons une description du modèle de substitution étendu basée sur l'effet de la symétrie locale autour de la position d'équilibre de la molécule dans la cage pour le calcul des spectres IR dans des nanocages naturelles comme les clathrates, le fullerène. Ce modèle est basé sur le modèle de substitution utilisé pour construire les modèles théoriques en spectroscopie IR en matrices inertes de gaz rares. Le modèle est appliqué aux molécules CH_4 et NH_3 incluses dans des nanocages de clathrates (chapitre 4) et NH_3 dans une nanocage de fullerène.

Dans le chapitre 6, les modèles théoriques, développés dans les volumes 1 et 2 pour traiter l'adsorption de molécules diatomiques et triatomiques sur un substrat de graphite, sont appliqués au cas de la molécule NH_3 afin d'en déterminer les spectres d'absorption IR à très basse température. Ce substrat est fréquemment utilisé pour modéliser la surface des grains de poussières présents dans le milieu interstellaire.

Préface

La spectroscopie est la voie royale d'accès aux mesures physico-chimiques des objets astrophysiques, qu'il s'agisse du milieu interstellaire, des étoiles ou des planètes et exoplanètes. La compréhension de détails toujours plus fins de l'interaction matière-rayonnement, qui se traduit dans le domaine spectral par des effets parfois inattendus sur les spectres observés, a conduit lors des dernières décennies à des avancées spectaculaires en spectroscopie, à partir d'observations au sol ou dans l'espace. Pour ce faire, des instruments toujours plus sophistiqués ont été développés pour les sondes spatiales, s'inspirant au départ des instruments de laboratoire pour s'adapter aux dures contraintes du spatial.

L'enjeu de la spectroscopie de laboratoire développé dans le dernier volume de cette série est, non seulement dans l'enregistrement de spectres toujours plus complexes, même pour les molécules les plus simples observées à haute température ou excitées dans des états vibrationnels élevés, mais aussi dans la compréhension de mécanismes moléculaires particuliers comme la spectroscopie de molécules en matrices de gaz rares, clathrates ou de mécanismes physico-chimiques liés à l'adsorption sur des substrats de graphite. Ces mécanismes peuvent permettre d'extrapoler aux conditions très particulières du milieu interstellaire où la très riche chimie, découverte par les observations du domaine millimétrique depuis cinquante ans, est très dépendante de mécanismes ion-molécules-substrats.

L'instrumentation spatiale en spectroscopie à distance a permis l'exploration des planètes à atmosphères, en particulier grâce à des instruments à moyenne ou haute résolution. On mettra à part ici les observations de la Terre qui ont d'autres objectifs, en particulier opérationnels, et ont une approche et des contraintes différentes des missions d'exploration lointaine, même si les catégories d'instruments sont les mêmes. Les spectromètres à transformée de Fourier ont, en particulier, mesuré les atmosphères de Mars, Vénus et des planètes géantes et leurs satellites, grâce à leurs performances alliant grande

étendue spectrale et (relativement) haute résolution. Les missions Mariner, Venera, Voyager en ont été les pionnières. Les spectromètres à réseaux ou prismes, en particulier les prismes modulables (AOTF), ont également produit des résultats remarquables sur Mars et Vénus. Les comètes, dont l'atmosphère est très particulière, après les premières observations en spectrophotométrie à filtre circulaire variable (IKS sur la sonde Vega) ont bénéficié d'observations de spectromètres à réseaux (Virtis sur Rosetta) qui ont permis de mieux comprendre leur composition et d'observer des rapports isotopiques étonnants.

Les questions sur la spectroscopie de substrat rejoignent des problématiques d'études planétaires pour comprendre la chimie d'adsorption à l'œuvre dans le milieu interstellaire, mais aussi dans la très haute atmosphère des planètes : un des résultats marquants de la mission Cassini a été de montrer que les hydrocarbures complexes observés sur Titan étaient générés, non seulement dans la photochimie de l'atmosphère d'azote et de méthane au niveau des nuages supérieurs, mais également dans la chimie ionique de la très haute atmosphère, mesurée directement par spectrométrie de masse de l'instrument à bord de Cassini lors de ses survols rasants de Titan.

Il ne fait pas de doute que le futur de la spectroscopie embarquée a encore de grandes possibilités d'évoluer sur les missions spatiales à venir : les méthodes de spectroscopie Raman, encore récentes sur les sondes planétaires (missions martiennes Curiosity et Perseverance), les observations Lidar ou la technique CRDS autoriseront à n'en pas douter de nouvelles avancées que les techniques de laboratoire et les modèles théoriques permettront d'interpréter. L'avancée conjointe des disciplines diverses de la chimie, de la spectroscopie et des sciences de la Terre et de l'univers constitue un exemple remarquable d'une approche pluridisciplinaire coordonnée qui permet aux laboratoires de diverses thématiques de mettre en commun leurs recherches. Ce dernier volume de « Spectroscopie infrarouge de molécules pour l'observation du spatial » en aborde le contexte et les résultats.

Pierre DROSSART
Institut d'astrophysique de Paris
CNRS, Sorbonne Université