

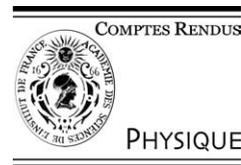


ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

C. R. Physique 5 (2004) 159–160



Gas phase molecular spectroscopy/Spectroscopie moléculaire en phase gazeuse

Foreword

Gas phase molecular spectroscopy is a “grande dame”, born about one hundred and fifty years ago, who is very healthy in spite of her age. Indeed, she remains one of the very active disciplines of physics, present in numerous international conferences and journals, and represented by a large community of research workers. Such is the case in France, where the national network of molecular spectroscopy ‘SpecMo’ (www.specmo.u-psud.fr and jean-michel.hartmann@ppm.u-psud.fr) federates more than a hundred and fifty scientists from fifteen laboratories. The reasons for the longevity and vitality of the field are many of which a few, non-exhaustive, examples are given in this issue, while others can be found in a preceding issue of the Comptes Rendus de physique (Série IV, Tome 2, N° 7, September 2001).

Molecular spectroscopy, which extends from the micro-wave to the ultra-violet, is often the only tool to obtain information on the geometry and internal structure of ‘isolated’ molecules, as well as on the interactions that they undergo. It thus enables a profound knowledge of some fundamental parameters and processes. Within this framework, always increasing spectral resolution and signal/noise ratio of light sources and ever improving diagnostic techniques contribute to the constant renewal of the research themes. Indeed, the availability of more and more refined probing tools constantly brings up new scientific challenges and pushes ahead the frontiers of knowledge.

Another aspect is the study of internal dynamics or of collisional processes (relaxation, reactions) where spectroscopy is an invaluable tool. Quite often, the monitoring of these processes is only possible with the ‘eye’ of spectroscopy, and the photons, in some cases, can even participate in the control of the mechanisms themselves. The development of laser sources of shorter and shorter pulses has led to entire new fields of investigation. The time resolution made possible by these instruments, as well as by some broadband devices (Fourier transform spectrometers, for instance), now permits researchers to follow the evolution of molecular systems in detail and to analyze the mechanisms that govern their behavior.

In cases where the ‘target’ molecule is not isolated but diluted in some gas mixture, spectroscopy also enables the probing of some inter-molecular interactions. These interactions lead to, among other effects, modifications of the shape of absorption/emission spectra which thus contain some information on the dynamics of interactions and the inter-molecular potential energy surface. Here again, the huge progress of the last decades in the spectral and temporal resolution of experimental devices generates an always-renewed need for more and more sophisticated models in order to explain the observed effects.

Finally, when coupled with optical techniques, spectroscopy is used more and more for the non-intrusive sounding of gas media. Raman spectroscopy, for instance, has largely proved its efficiency for the measurement of temperature and gas composition in combustion media. Similarly, remote sensing in the infrared has no equivalent for the sounding of atmospheres. The new generation instruments onboard satellite platforms nowadays transmit considerable amounts of spectral information of the absorption/emission by the Earth’s atmosphere. The treatment of these spectra must now be made with increasing precision in order to characterize pollution and anthropogenic effects in climate change. Here again, only precise spectroscopic knowledge and models can make possible the remote sensing determination of geophysical parameters (vertical profiles of pressure, temperature, mixing ratios, ...) with an accuracy that fulfils the needs.

The diversity of experimental techniques and theoretical problems in the field of gas phase molecular spectroscopy is too great for an exhaustive review to be given by a few articles. I have therefore attempted, in the choice of the authors and subjects, to illustrate the variety of the problems than can be studied, while remaining conscious that entire fields of the discipline have been omitted. Even if this issue gives only a limited vision, the numerous references cited in the papers are some paths that the reader may follow for an extended panorama of gas phase molecular spectroscopy.

Avant-propos

La spectroscopie moléculaire en phase gazeuse est une « vieille dame » dont on peu situer la naissance il y a environ cent cinquante ans et qui, malgré son grand âge, se porte bien. Elle reste en effet une discipline de la physique très active, présente dans de nombreux congrès internationaux et revues spécialisés, et représentée par une communauté importante de chercheurs et enseignants-chercheur. C’est le cas en France, où le réseau national de spectroscopie moléculaire à haute résolution « SpecMo »

(www.specmo.u-psud.fr et jean-michel.hartmann@ppm.u-psud.fr) rassemble plus de cent-cinquante scientifiques de groupes répartis dans une quinzaine de laboratoires. Les raisons de cette longévité et jouvence de la discipline sont multiples dont quelques exemples, non exhaustifs, sont donnés ci-dessous, d'autres étant illustrés dans un numéro précédent des *Comptes Rendus de physique* (Série IV, Tome 2, N° 7, septembre 2001).

Tout d'abord, en s'étendant des micro-ondes à l'ultra-violet, elle est un moyen, souvent incontournable, d'obtenir des informations sur la géométrie et la structure interne des molécules « isolées » comme sur les interactions qui y règnent. Elle permet ainsi d'accéder à une connaissance, en profondeur, de certains paramètres et mécanismes fondamentaux. Dans ce cadre, la résolution spectrale et le rapport signal/bruit toujours croissants des sources lumineuses et des moyens de diagnostic contribuent au renouvellement permanent des thématiques de recherche. En effet, ces moyens de sondage de plus en plus fins soulèvent constamment de nouveaux défis et repoussent ainsi toujours plus loin les frontières de la connaissance.

Un autre aspect est celui de l'étude de la dynamique interne ou des phénomènes collisionnels (relaxation, réactionnels) où la spectroscopie offre également des outils précieux. Bien souvent, en effet, le suivi de ces processus ne peut se faire que grâce à « l'œil » de la spectroscopie, les photons pouvant même, dans certain cas, participer au contrôle des mécanismes. Le développement de sources laser d'impulsions de plus en plus courtes a, dans ce cadre, ouvert un champ entier d'investigation. La résolution temporelle inégalée permise par ces instruments comme par certains dispositifs à large bande (à Transformée de Fourier, par exemple) permettent maintenant de suivre dans le détail l'évolution des systèmes moléculaires et de « disséquer » les mécanismes qui régissent leurs évolutions.

Lorsque la molécule « cible » n'est plus seule mais diluée dans un mélange gazeux, la spectroscopie est aussi un moyen de sonder certaines interactions inter-moléculaires. Ces dernières se manifestent, entre autres, dans la « forme » des spectres qui contient donc des informations sur la dynamique des interactions et sur les surfaces de potentiel inter-moléculaire. Là encore, les progrès gigantesques de ces dernières décades dans la résolution spectrale et temporelle comme dans la détectivité des systèmes expérimentaux modernes engendre une demande toujours renouvelée de modèles de plus en plus élaborés pour expliquer les effets observés.

Enfin, la spectroscopie, couplée aux techniques optiques, est un outil de plus en plus utilisé pour le sondage non-intrusif de milieux gazeux. Les techniques Raman, par exemple, ont largement prouvé leur efficacité pour la métrologie des températures et composition des milieux en combustion. De même, la télédétection, infrarouge notamment, n'a pas d'équivalent pour le sondage des atmosphères. Les instruments de nouvelle génération, embarqués sur des plate-formes satellites, fournissent aujourd'hui des quantités considérables d'information sur la structure spectrale de l'émission/absorption par notre atmosphère. Le traitement de ces spectres doit aujourd'hui faire face, en raison des inquiétudes que les pollutions et changements climatiques font naître, à des exigences de précision sans cesse croissantes. Là encore, seules des connaissances spectroscopiques précises permettent de déterminer les paramètres géophysiques (profils verticaux de pression, température, espèces, ...) avec une qualité à la hauteur des enjeux.

La diversité des techniques expérimentales et des problèmes théoriques dans le domaine de la spectroscopie moléculaire en phase gazeuse est bien trop vaste pour qu'une vision exhaustive puisse en être donnée par quelques articles. J'ai donc tenté, dans le choix des auteurs et sujets, d'illustrer la variété des problématiques qui peuvent être abordées, tout en restant conscient que des pans entiers de la discipline n'y sont pas représentés. Même si ce numéro ne donne qu'une vision parcellaire, les références, souvent abondantes, citées dans les articles sont autant de pistes que le lecteur pourra suivre pour étendre sa vision du domaine.

Jean-Michel Hartmann
Laboratoire de photophysique moléculaire
Université Paris-sud
91405 Orsay cedex
France

Adresse e-mail : jean-michel.hartmann@ppm.u-psud.fr (J.-M. Hartmann)