

JSM2025



Journées de Spectroscopie Moléculaire Grenoble, 10-12 mars 2025



Nos sponsors

THORLABS



GDR EMIE



Lundi 10 mars

14:00	Conf. Invitées S. Galtier 40' et R. Georges 20'
14:15	
14:30	
14:45	
15:00	
15:00	L1_Talk1
15:15	L1_Talk2
15:30	L1_Talk3
15:45	L1_Talk4
16:00	Pause café
16:15	
16:30	L2_Talk1
16:45	L2_Talk2
17:00	L2_Talk3
17:15	L2_Talk4
17:30	L2_Talk5
17:45	L2_Talk6
18:00	L2_Talk7

Chair: Lucile Rutkowski

L1_CI1 Sandrine Galtier Spectroscopie directe par peigne de fréquence ; le cas particulier de la spectroscopie par double peigne de fréquence dans le domaine spectral UV

L1_CI2 Robert Georges Spectroscopie non-ETL en écoulement supersonique/hypersonique

L1_Talk1 Lyam Rolland Spectroscopie non-ETL du méthane en écoulement hypersonique, application aux atmosphères de Jupiters chauds

L1_Talk2 Romain Dubroeuq Spectroscopie par temps de déclin cavité Fabry Perot par peignes de fréquences

L1_Talk3 Malo Briend Spectroscopie haute sensibilité à transformée de Fourier sur franges sombres.

L1_Talk4 Jérôme Morville Cavity Enhanced Frequency Comb Vernier Spectroscopy d'hydrures métalliques produit par pulvérisation cathodique

Chair: Ha Tran

L2_Talk1 Morgane Toureille Dépendance en température du continuum d'absorption de la vapeur d'eau dans la fenêtre à 1.6 μm

L2_Talk2 Émile Ducreux Nouveaux paramètres collisionnels de CO_2 pour H_2O : leur impact sur les inversions de vapeur d'eau dans l'atmosphère de Vénus

L2_Talk3 Nicolas Dricot Paramètres collisionnels d' H_2O pur et perturbé par argon dans l'infrarouge moyen par spectroscopie laser à cascade quantique

L2_Talk4 Guillaume Chaverot Des données spectroscopiques à la modélisation d'exoplanètes

L2_Talk5 Alexandr Bogomolov Spectre haute résolution du complexe $\text{D}_2\text{O-CO}_2$ de van der Waals autour de l'excitation vibrationnelle 3OD

L2_Talk6 Hazem Ziadi Mesures des paramètres de raies et modélisation de la bande $\nu_3+\nu_6$ de CH_3F

L2_Talk7 Wiem Chebbi Spectre UV et photo-décomposition du dioxyde de dibrome

Spectroscopie directe par peigne de fréquence ; le cas particulier de la spectroscopie par double peigne de fréquence dans le domaine spectral UV.

Sandrine Galtier^a

^a Université de Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, Institut Lumière Matière, 69622 Villeurbanne

Les techniques de spectroscopie directe par peigne de fréquence exploitent **la haute résolution des peignes de fréquence sur une large gamme spectrale d'émission**. Cette présentation offrira un état de l'art rapide des techniques de spectroscopie par peigne de fréquence en se concentrant sur la spectroscopie par double peigne de fréquence (DCS) qui connaît un fort essor ces dernières décennies, notamment grâce à ses applications en télédétection atmosphérique et en suivi de processus réactionnels [1].

La spectroscopie DCS présente une grande variété de stratégies expérimentales, qui dépendent de l'architecture laser utilisée ainsi que des gammes et résolutions spectrales recherchées. Le développement récent de **spectroscopie DCS dans le domaine UV** ouvre la voie à l'observation de la structure fine des spectres UV congestionnés sur une gamme spectrale de plusieurs THz. Les domaines d'application de l'UV-DCS s'étendent de la télédétection atmosphérique à l'enrichissement des bases de données spectroscopiques UV. Les dernières avancées dans ce domaine seront présentées ainsi que l'expérience UV-DCS développée à l'Institut Lumière Matière [2].

Bibliographie :

1. I. Coddington et. al., *Optica* **3**, 4 (2016)
2. S. Galtier et. al., *Optics Express*, **30**, 12 (2022)

Spectroscopie non-ETL en écoulement supersonique/hypersonique

Julien Lecomte,^a Solène Perrot,^a Lyam Rolland,^a Eszter Dudás,^{a,b} Nicolas Suas-David,^a Lucile Rutkowski,^a Robert Georges^a

^a IPR, UMR 6251, Université de Rennes, Rennes, France

^b LCAR, UMR 5589, Université Toulouse III, Toulouse, France

Le refroidissement par détente supersonique est une technique très répandue pour simplifier le spectre rovibrationnel de molécules aux nombreux degrés de liberté internes. Au cours d'une telle détente, le nombre de collisions à deux corps diminue fortement, ce qui a pour conséquence de découpler les degrés de liberté interne des molécules. Le jet de gaz supersonique se trouve dans un état de non équilibre thermodynamique local (non-ETL) caractérisé par des températures translationnelle, rotationnelle et vibrationnelle (quand elles peuvent être définies) parfois très différentes. Nous développons différents types d'injecteurs pour agir sur ces différentes températures internes en fonction des cibles moléculaires et des objectifs poursuivis. Je présenterai une série d'approches originales (injecteur en fente de largeur modulable, injecteur plasma, tuyère de Laval hypersonique planaire) pour produire des données infrarouges relatives aux bandes vibrationnelles froides et chaudes du méthane [1,2] et de l'éthylène [3], mais également pour obtenir les signatures infrarouges du C₆₀ en phase vapeur et les comparer aux bandes diffuses interstellaires. La faible densité des écoulements supersoniques doit être compensée par une sensibilité instrumentale élevée. Nous utilisons pour ce faire la spectroscopie en cavité optique résonante (CRDS) pour sonder nos écoulements à l'aide de diodes lasers de type DFB (Distributed FeedBack) et très récemment en couplant une cavité résonante à un peigne de fréquences [4].

[1] E. Dudás, N. Suas-David, S. Brahmachary, V. Kulkarni, A. Benidar, S. Kassi, C. Charles, R. Georges, *High-temperature hypersonic Laval nozzle for non-LTE Cavity Ringdown Spectroscopy*, J. Chem. Phys., **152**(13), 134201 (2020).

<https://doi.org/10.1063/5.0003886>

[2] E. Dudás, B. Vispoel, R. R. Gamache, M. Rey, V. G. Tyuterev, A. V. Nikitin, S. Kassi, N. Suas-David, R. Georges, *Non-LTE spectroscopy of the tetradecad region of methane recorded in a hypersonic flow*, Icarus, **394**, 115421 (2023).

<https://doi.org/10.1016/j.icarus.2022.115421>

[3] S. Perot, J. Lecomte, N. Suas-David, L. Rutkowski, M. Rey, S. Kassi, A. V. Nikitin, R. Georges, *Jet-cooled ethylene cavity ring-down spectroscopy between 5880 and 6200 cm⁻¹*, J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer, **324**, 109065 (2024).

<https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2024.109065>

[4] R. Dubroeuq, Q. Le Mignon, N. Suas-David, S. Kassi, R. Georges, L. Rutkowski, "Cavity-enhanced frequency comb spectroscopy in a supersonic jet." In *2023 Conference on Lasers and Electro-Optics Europe & European Quantum Electronics Conference*, IEEE. (2023).

Spectroscopie non-ETL du méthane en écoulement hypersonique, application aux atmosphères de Jupiters chauds

Lyam Rolland,^a Julien Cartron,^a Eszter Dudás,^{a,b} Michaël Rey,^c Nicolas Suas-David,^a Robert Georges^a

^a IPR, UMR 6251, Université de Rennes, Rennes, France

^b LCAR, UMR 5589, Université Toulouse III, Toulouse, France

^c GSMA, UMR 7331, Université de Reims, Reims, France

La modélisation de l'atmosphère des Jupiter chauds s'appuie sur des bases de données haute température pour l'interprétation des spectres infrarouges produits par les moyens modernes d'observation spatiaux (JWST, ...) et terrestres (VLT, ...). Il est donc nécessaire d'alimenter et de valider ces bases de données avec des données expérimentales. La molécule de méthane a été détectée dans l'atmosphère de nombreux Jupiters chauds dont la température est typiquement 1000 K. Nous avons développé à l'IPR une approche expérimentale qui consiste à sonder un jet hypersonique de méthane et d'argon par spectroscopie infrarouge par mesure du temps de déclin dans une cavité optique (CRDS). Ce dispositif SMAUG permet de peupler des états vibrationnels excités de la molécule tout en dépeuplant la population des états rovibrationnels à valeurs de J élevées. Cela se traduit par des températures vibrationnelles élevées ($T_{\text{vib}} \sim 1000$ K) et une température rotationnelle basse ($T_{\text{rot}} \sim 40$ K), i.e. un état de fort déséquilibre thermodynamique. Le spectre est ainsi constitué d'une multitude de bandes chaudes rotationnellement froides dont l'analyse est relativement aisée. Ainsi, 1339 transitions ont pu être attribuées à 15 bandes froides et à 96 bandes chaudes entre 5880 et 6220 cm^{-1} (Tétradécade du méthane). Les données produites sont utilisées pour valider et améliorer la base de données *ab initio* TheoReTS.

Spectroscopie par temps de déclin cavité Fabry Perot par peignes de fréquences

Lucile Rutkowski,^a Romain Dubroeuq,^a Dominik Charczun,^b Piotr Masłowski,^b

^a Univ Rennes, CNRS, IPR (Institut de Physique de Rennes) - UMR 6251, F-35000 Rennes

^b Institute of Physics, Faculty of Physics, Astronomy and Informatics, Nicolaus Copernicus University in Toruń, ul. Grudziądzka 5, 87-100 Toruń, Poland

La spectroscopie par temps de déclin en cavité (CRDS, pour *cavity ring-down spectroscopy*) est une technique spectroscopique très sensible, principalement utilisée avec des lasers continus [1]. La CRDS multiplexée pourrait offrir des spectres à large bande, mais elle nécessite un spectromètre capable de séparer les décroissances exponentielles de chaque élément spectral [2]. Ici, un spectromètre CRDS utilise un peigne de fréquences proche infrarouges comme sonde optique et un spectromètre à transformée de Fourier résolu dans le temps comme méthode de détection (FT-CRDS) [3]. Le laser femtoseconde ainsi que la cavité de Fabry-Perot de haute finesse sont référencés à un laser continu de référence pour assurer une stabilisation absolue des deux éléments tout en permettant la mesure des décroissances CRDS. Nous avons appliqué le système à la spectroscopie de CO dilué dans Ar. Plusieurs spectres peuvent être moyennés, donnant une sensibilité suffisamment élevée pour que les profils de raies présentent des effets dépendant de la vitesse. Nous présenterons l'appareil, la technique et le traitement des données, ainsi que les performances et les résultats obtenus.

[1] Romanini, *et al.*, Chem. Phys. Lett., **264**(3-4), 316 (1997); Kassi, *et al.*, J. Chem. Phys., **137**(23), (2012).

[2] Lisak, *et al.* Sci. Rep. **12**, 2377 (2022); Liang, *et al.* arXiv preprint **2406.03609** (2024).

[3] Dubroeuq *et al.* Opt. Express **30** (8), 13594 (2022) ; Dubroeuq, *et al.*, arXiv preprint **2409.09531** (2024).

Spectroscopie haute sensibilité à transformée de Fourier sur franges sombres.

Malo Briend^a, Hugo Danet^a, Lucile Rutkowski^a

^a*Univ Rennes, CNRS, IPR (Institut de Physique de Rennes)-UMR 6251, F-35000 Rennes, France.*

La spectroscopie à transformée de Fourier par peignes de fréquences est une technique en pleine expansion permettant la mesure de spectres haute résolution. Cependant, la sensibilité de cette technique reste limitée par l'intensité du pic à différence de marche nulle, nécessitant des détecteurs ayant une grande gamme dynamique. Afin d'augmenter la sensibilité en absorption de la spectroscopie par peignes de fréquences, plusieurs approches ont été développées basées sur l'utilisation de cavités optiques et de détecteurs bas bruit. Plusieurs travaux exploitent une approche interférométrique pour s'affranchir de l'enveloppe du laser avant détection [1-3]. Nous présentons le développement d'un dispositif expérimental reposant sur une approche similaire. Le laser de sonde est séparé en deux parties égales, seulement un des deux bras traverse l'échantillon. La différence de marche entre les deux bras est activement stabilisée à zéro et la détection est réalisée sur la sortie parallèle à l'entrée en interférence parfaitement destructive. Le signal ainsi obtenu est ensuite analysé par un spectromètre à transformée de Fourier équipé d'un détecteur auto-équilibré. Le spectre d'absorbance obtenu n'est alors plus limité par la puissance du peigne et permet la détection de raies d'absorption trop faibles pour être détectées en transmission directe. Nous présenterons les performances du système et discuterons de ses limitations.

-
- [1] T. BUBERL *et al.* "Broadband Interferometric Subtraction of Optical Fields". *Optics Express* **27**(3), 2432 (2019).
 - [2] T. TOMBERG *et al.* "Background-Free Broadband Absorption Spectroscopy Based on Interferometric Suppression with a Sign-Inverted Waveform". *Optica* **6**(2), 147 (2019).
 - [3] K. FUJIWARA *et al.* "Background-Free Correlation Spectroscopy Using an Infrared Mode-Locked Laser". *Optics Letters* **49**(14), 3898 (2024).

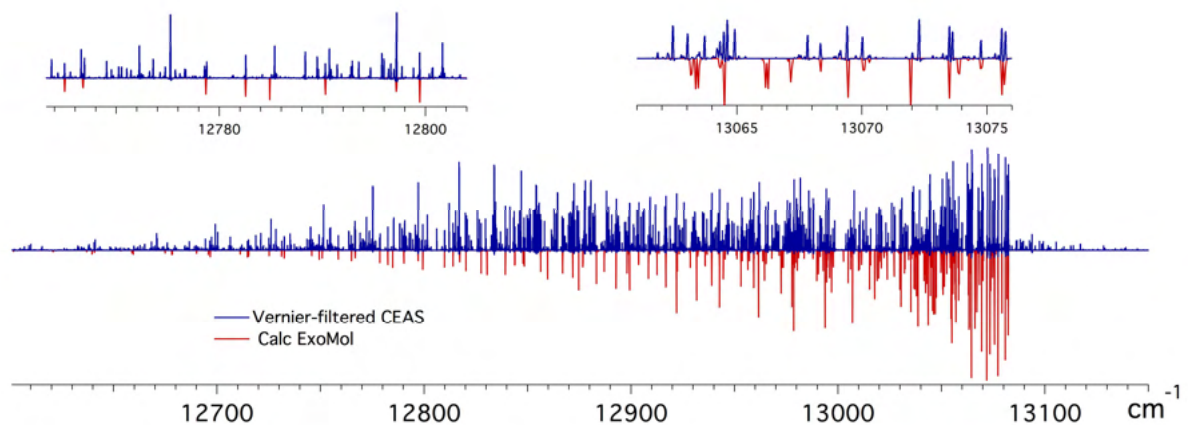
Cavity Enhanced Frequency Comb Vernier Spectroscopy d'hydrures métalliques produit par pulvérisation cathodique

Jérôme Morville,^a Adrien Genoud,^a Patrick Crozet,^a Amanda Ross,^a

^a Institut Lumière Matière, Université Claude Bernard Lyon 1 & CNRS, 69622 Villeurbanne, France.

Les hydrures métalliques tels que CrH ou FeH sont utilisés comme thermomètres moléculaires d'étoiles froides et sont identifiés comme sondes sensibles de leur champ magnétique, ce qui en fait des molécules à fort intérêt astronomique⁽¹⁾. CrH a même été signalé dans les atmosphères de deux exoplanètes «Jupiters chauds» : WASP-31b⁽²⁾ et HAT-P41b⁽³⁾. Cependant, la complexité des liaisons moléculaires de ces espèces radicalaires ne permet pas encore aux calculs de chimie quantique d'atteindre une exactitude suffisante et le degré de confiance de ces observations reste modeste. Des mesures de laboratoire sont donc en forte demande.

Des travaux antérieurs ont conduit notre équipe à développer une source moléculaire par décharge à pulvérisation cathodique permettant de produire ces hydrures à des températures modérées (~400K)⁽⁴⁾, donnant accès à une spectroscopie Doppler (FWHM~0,03 cm⁻¹) par Laser Induced Fluorescence (LIF) suffisamment décongestionnée pour tenter l'attribution des états mis en jeu dans ces liaisons fortement affectées par les couplages spin-orbite. Nous présenterons ici le développement d'un spectromètre permettant d'établir pour la première fois le spectre d'absorption haute résolution des états électroniques d'hydrures métalliques. Il repose sur la technique « Cavity Enhanced Frequency Comb Vernier Spectroscopy »⁽⁵⁾ qui exploite de façon avantageuse le couplage d'un peigne de fréquence optique avec une cavité de haute finesse et permet de couvrir en quelques heures plus de 700 cm⁻¹ avec un pouvoir de résolution supérieur à 5.10⁵ et une limite de sensibilité en absorption $\alpha_{\min} \sim 5.10^{-10}/\text{cm}$. Nous indiquerons les avancées significatives sur la connaissance du spectre de CrH vers 770 nm et montrerons le potentiel du spectromètre pour l'étude physico-chimique de la dynamique temporelle de la décharge.



Le spectre d'absorption CEAS de CrH vers 770 nm est plus riche et plus étendu que celui prédit de la base de données ExoMol⁽⁶⁾, pour lequel seul le système A-X (tête de bande vers 13080 cm⁻¹) est pris compte. En haut à droite, plusieurs raies apparaissent significativement affectées par des perturbations de l'état supérieur.

⁽¹⁾ Crozet et al A&A **679** A116 (2023)

⁽²⁾ Flagg et al Ap J Lett **953**:L19 (8pp), 2023

⁽³⁾ Jiang et al A&A, **682** A73 (2024)

⁽⁴⁾ Vallon et al JPCA **113** 13159 (2009)

⁽⁵⁾ Lu et al, Photonics **9** 222 (2022)

⁽⁶⁾ <https://exomol.com/xsec/>

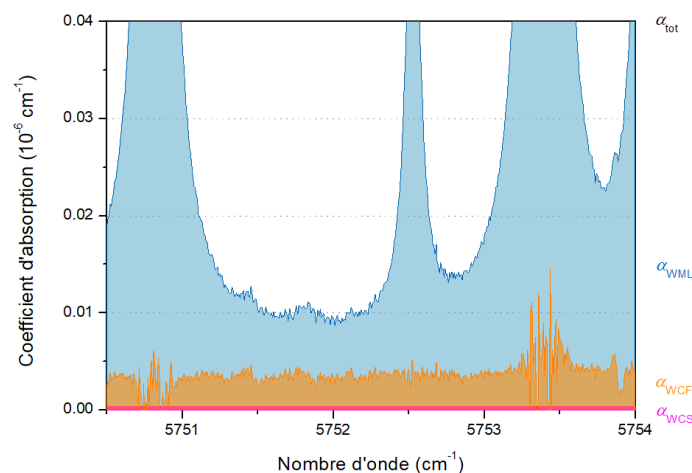
Dépendance en température du continuum d'absorption de la vapeur d'eau dans la fenêtre à 1.6 μm

Morgane Toureille,^a Didier Mondelain,^a Jean-Luc Martin,^a Samir Kassi,^a Hélène Fleurbaey,^a Alain Campargue

^a Univ. Grenoble Alpes, CNRS, LIPhy, 38000 Grenoble, France

Le travail pr esent e ici vise à mieux caractériser la dépendance en température du « self » et du « foreign » continuum d'absorption de la vapeur d'eau dans la fenêtre atmosphérique centrée à 1.6 μm . Ceci permettra de mieux contraindre/tester le modèle MT_CKD [1] qui fait référence pour les calculs de transfert radiatif. Dans ce but, des spectres de la vapeur d'eau pure et diluée dans de l'air ont été enregistrés à différentes températures entre 285 et 332 K grâce à un spectromètre CRDS utilisant une cavité de haute finesse régulée en température [2].

Un exemple de spectre enregistr e pour de l'eau dans l'air autour de 5752 cm^{-1} (  329K) est montr e dans la figure ci-dessous. On observe les contributions du monomère local, du self-continuum et du foreign-continuum. La forte dépendance en température du self-continuum a été mesurée à une trentaine de nombres d'onde entre 5700 cm^{-1} et 7000 cm^{-1} . Ce nouveau jeu de données am elior e la précision des mesures antérieures [3] utilisées pour ajuster le modèle MT_CKD4.01[1] dans la région. D'autre part, nos mesures sur le « foreign-continuum » confirment que sa section efficace dépend peu de la température.



Spectre de la vapeur d'eau dans de l'air autour de 5752 cm^{-1} à 329.41 K, avec une pression totale de 650 Torr et 3200 ppm d'eau. En bleu, la contribution locale du monomère, en orange la contribution du foreign-continuum et en rose la contribution du self-continuum.

[1] Mlawer, E. J., Cady-Pereira, K. E., Mascio, J., & Gordon, I. E. (2023). The inclusion of the MT_CKD water vapor continuum model in the HITRAN molecular spectroscopic database. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 306, 108645.

[2] Kassi, S., Guessoum, S., Abanto, J. A., Tran, H., Campargue, A., & Mondelain, D. (2021). Temperature Dependence of the Collision-Induced Absorption Band of O2 Near 1.27 μm . *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 126(13), e2021JD034860.

[3] Vasilchenko, S., Campargue, A., Kassi, S., & Mondelain, D. (2019). The water vapour self-and foreign-continua in the 1.6 μm and 2.3 μm windows by CRDS at room temperature. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 227, 230-238.

* Correspondante : morgane.toureille@univ-grenoble-alpes.fr

Nouveaux paramètres collisionnels de CO₂ pour H₂O : leur impact sur les inversions de vapeur d'eau dans l'atmosphère de Vénus

Émile Ducreux,^{a,b,c} Bruno Grouiez,^a Séverine Robert,^b Muriel Lepère,^c Bastien Vispoel,^c Robert R. Gamache,^d Laurence Régalia,^a

^a *Université de Reims Champagne-Ardenne, CNRS, GSMA, Reims, France*

^b *Planetary Atmospheres, Royal Belgian Institute for Space Aeronomy, 3 Avenue Circulaire, 1180 Brussels, Belgium*

^c *Research Unit Laser and Spectroscopies (LLS), Institute of Life, Earth and Environment (ILEE), University of Namur (UNamur), 61 rue de Bruxelles, Namur, 5000, Belgium*

^d *Department of Environmental, Earth, and Atmospheric Sciences, University of Massachusetts Lowell, 1 University Avenue, Lowell, MA 01854, USA*

La vapeur d'eau est un composé mineur dans les atmosphères riches en CO₂ de Vénus et de Mars. Grâce à son rapport isotopique D/H, son étude offre des informations précieuses sur l'évolution planétaire. Les avancées instrumentales permettent d'obtenir des spectres atmosphériques avec une résolution et un rapport signal/bruit toujours meilleurs. Cependant, les paramètres collisionnels de l'air sont encore largement utilisés dans les modèles de transfert radiatif, faute de données adaptées au CO₂, ce qui limite la précision des inversions atmosphériques. Des spectres de H₂O élargis par le CO₂ ont été enregistrés dans trois régions spectrales d'intérêt au laboratoire GSMA, à l'aide d'un spectromètre Bruker IFS 125HR couplé à une cellule de White de 2 mètres. Les paramètres collisionnels de la vapeur d'eau avec le CO₂ ont été déterminés par des ajustements multi-spectres (Lyulin 2015, Plateaux et al. 2001), en utilisant les profils de Voigt et qSDV. Ces données expérimentales ont permis de réaliser des calculs CRBM des coefficients d'élargissement et de décalage induits par la pression de CO₂. Les listes calculées ont été comparées aux données mesurées et utilisées pour simuler des spectres atmosphériques de Vénus dans les conditions d'observation de la future mission spatiale EnVision. L'impact des paramètres collisionnels de l'air par rapport à ceux du CO₂, lors d'inversions atmosphériques de vapeur d'eau, a été évalué. Cette analyse a révélé des déviations significatives, montrant l'importance d'utiliser des paramètres de raie adaptés aux conditions atmosphériques.

Paramètres collisionnels d'H₂O pur et perturbé par argon dans l'infrarouge moyen par spectroscopie laser à cascade quantique

N. DRICOT¹, B. VISPOEL¹, M. LEPÈRE¹.

¹Institute of Life, Earth and Environment (ILEE), Université de Namur, rue de Bruxelles 61, 5000, Namur (Belgium)

La vapeur d'eau est naturellement présente dans les atmosphères de nombreuses planètes et satellites. La connaissance de sa concentration est cruciale à la compréhension de phénomènes climatiques tels que l'effet de serre, mais aussi à la compréhension du développement de la vie. L'analyse de spectres atmosphériques se base sur le calcul de modèles de transferts radiatifs qui requièrent la connaissance de paramètres spectroscopiques. Parmi ceux-ci, les paramètres collisionnels sont les moins bien connus. Les récents progrès des instruments embarqués demandent une précision accrue des paramètres physiques déterminés en laboratoire. La mesure de paramètres physiques fins affectant la forme de raie, comme le rétrécissement moléculaire ou les dépendances en vitesse de l'élargissement et du déplacement collisionnels, devient donc nécessaire pour atteindre les précisions visées par les missions satellitaires actuelles et futures [1].

Dans ce travail, nous avons déterminé les paramètres collisionnels de la vapeur d'eau pure et mélangée avec de l'argon dans la bande vibrationnelle ν_2 à température ambiante. Les spectres ont été enregistrés au moyen d'un spectromètre haute résolution double voie basé sur des lasers à cascade quantique qui est bien adapté à l'étude des paramètres collisionnels de raies [2]. Ceux-ci ont été déterminés par ajustements du profil théorique d'Hartmann-Tran sur les profils expérimentaux par méthode multi-spectres, donc en considérant simultanément plusieurs spectres enregistrés à différentes pressions. De cette manière, les paramètres d'élargissement et de déplacement collisionnels, leur dépendance en vitesse et le rétrécissement collisionnel ont été déterminés pour le système moléculaire H₂O-H₂O. Ces mêmes paramètres, ainsi que le paramètre décrivant la corrélation entre les collisions déphasantes et le changement de vitesse des molécules, ont été étudiés pour le mélange H₂O-Ar. À notre connaissance, ces paramètres sont déterminés pour la première fois pour ces systèmes moléculaires dans la bande ν_2 de la vapeur d'eau.

Mots clés : infrarouge moyen, profil de Hartmann-Tran, vapeur d'eau, paramètres collisionnels

Références :

[1] Boone CD, Walker KA, Bernath PF. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 2007;105:525–32.

[2] Vispoel B, Roland T, Browet O, Lepère M. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 2024;328:109150.

Des données spectroscopiques à la modélisation d'exoplanètes

Guillaume Chaverot^a

^a *Univ. Grenoble Alpes, CNRS, IPAG, F-38000 Grenoble, France*

Dans l'étude des atmosphères de planètes extra-solaires, une bonne connaissance des spectres IR et visible d'une grande variété de molécules sont essentielles pour 1) permettre d'identifier les signatures spectrales des molécules présentes dans les observations, 2) produire des données d'opacité vitales au calcul de transfert radiatif des modèles de climat. Là où la complétude des listes de raies est l'aspect crucial du premier point, une grande variété de mesures expérimentales est essentielle au second afin de calculer les centaines de spectres à haute résolution nécessaires à la création des données d'opacité couvrant une large gamme de conditions de pression/température.

Je souhaite présenter la méthodologie permettant de créer des données d'opacité génériques pour les modèles de climat exoplanétaires, partant des bases de données spectrales telles que HITRAN, et incluant toutes les corrections expérimentales pertinentes (facteurs khi). La grande variété de conditions de pressions et températures existantes sur les exoplanètes induisent également des approximations inévitables que je vais détailler. Finalement, je vais présenter un travail en cours visant à mettre à jour les facteurs khi de différentes mixtures de CO₂ (CO₂ pur, CO₂+N₂, CO₂+H₂O) dans le but de créer des données d'opacités génériques pour la communauté des modélisateurs du climat.

Spectre haute résolution du complexe D₂O-CO₂ de van der Waals autour de l'excitation vibrationnelle 3OD

Alexandr S. Bogomolov,^a Robin Glorieux,^a Michel Herman,^b Nasser Moazzen-Ahmadi,^c Clément Lauzin^a

^aUniversité catholique de Louvain, Chemin du cyclotron, 2, 1348, Louvain-la-Neuve, Belgium

^bUniversité libre de Bruxelles, 50 ave. F-D Roosevelt, B-1050, Brussels, Belgium

^cUniversity of Calgary, 2500 University Drive North West, Calgary, Alberta T2N 1N4, Canada

L'eau et le CO₂ sont les gaz à effet de serre les plus importants de notre atmosphère. La solvatation du CO₂ est un processus décisif dans la chimie des nuages et des océans. Une caractérisation précise de l'interaction de ces deux molécules est donc d'une importance primordiale. Dans le présent travail, nous avons enregistré le spectre résolu en rotation associé à la triple excitation de l'étirement OD dans le complexe moléculaire D₂O-CO₂. Cela représente une étape supplémentaire dans nos efforts de longue date pour mieux caractériser la dynamique d'interaction du CO₂ et de l'eau notamment par une augmentation systématique de l'excitation vibrationnelle [1–3]. Toutes les mesures ont été réalisées en utilisant le dispositif expérimental FANTASIO [4,5]. Les complexes ont été formés à partir d'un jet supersonique à fente pulsée de 8 cm de long et sondés à l'aide de la technique CRDS dans la gamme spectrale de la deuxième harmonique OD de D₂O. Le spectre enregistré a été assigné vibrationnellement à $(v_1, v_2, v_3) \leftarrow (v_1', v_2', v_3') = (2, 0, 1) \leftarrow (0, 0, 0)$ et $(1, 1, 1) \leftarrow (0, 0, 0)$ où v_1, v_2, v_3 sont les nombres quantiques vibrationnels de la molécule D₂O isolée. Dans cet exposé, je présenterai le spectre expérimental et les améliorations du dispositif expérimental qui ont permis l'enregistrement de cette signature spectrale. Je présenterai nos progrès dans l'analyse de ce spectre en utilisant la théorie des groupes et un hamiltonien moléculaire effectif.

[1] C. Lauzin, A.C. Imbreckx, T. Foldes, T. Vanfleteren, N. Moazzen-Ahmadi, and M. Herman, *Mol. Phys.* 118, e1706776 (2020).

[2] A.S. Bogomolov, A. Roucou, R. Bejjani, M. Herman, N. Moazzen-Ahmadi, and C. Lauzin, *Chem. Phys. Lett.* 774, 138606 (2021).

[3] T. Gartner, C. Lauzin, A.R.W. McKellar, and N. Moazzen-Ahmadi, *J. Phys. Chem. A* 127, 3668 (2023).

[4] M. Herman, K. Didriche, D. Hurtmans, B. Kizil, P. Macko, A. Rizopoulos, and P.V. Poucke, *Mol. Phys.* 105, 815 (2007).

[5] A.S. Bogomolov, R. Glorieux, M. Herman, T. Corbo, S. Collignon, B.M. Hays, D. Lederer, N. Moazzen-Ahmadi, A. Libert, B. Tomasetti, J. Fréreau, and C. Lauzin, *Mol. Phys.*, doi: 10.1080/00268976.2024.2413417.

Mesures des paramètres de raies et modélisation de la bande $\nu_3+\nu_6$ de CH_3F

Hazem Ziadi,^{a,b} Michaël Rey,^a Bruno Grouiez,^a Maud Rotger,^a
Hassen Aroui,^b and Andrei Nikitin,^c

^aGSMA, UMR CNRS 7331, Université de Reims Champagne-Ardenne, Moulin de la Housse B.P. 1039, F-51687 Reims Cedex 2, France

^bLaboratoire de Dynamique Moléculaire et Matériaux Photoniques, Université de Tunis, ENSIT, 5 Av Taha Hussein, 1008 Tunis, Tunisie

^cLaboratoire de Spectroscopie Théorique, Institut d'Optique Atmosphérique E. Zuev, SB RAS, 634055 Tomsk, Russie

Cette étude porte sur l'analyse détaillée de la bande $\nu_3 + \nu_6$ du fluorométhane (CH_3F), en étudiant les positions, les intensités et les coefficients d'auto-élargissement des raies à température ambiante. L'analyse s'appuie sur des mesures effectuées à partir de 6 spectres enregistrés sous des pressions comprises entre 1,01 mbar et 14,79 mbar, en utilisant une méthode d'ajustement monospectre basée sur le profil de Voigt. Les spectres, obtenus grâce à un spectromètre à transformée de Fourier à haute résolution, ont permis l'analyse de 1911 raies dans la plage spectrale de 2113 à 2350 cm^{-1} . Les positions des raies ont été étudiées à l'aide d'un Hamiltonien effectif, tandis que l'attribution des raies a été réalisée jusqu'à $J = 45$ et $K = 15$ grâce au nouveau programme SpectraMatcher. Les intensités et les coefficients d'élargissement ont été analysés en fonction des nombres quantiques J et K , révélant des dépendances claires et reproductibles. Le carré des moments dipolaires de transition a été déterminé pour chaque raie, ce qui a permis de déterminer le moment de transition vibrationnel et les coefficients de Herman-Wallis de la bande à l'aide des modèles de Watson. Ces résultats ont permis de compléter une base de données complète et fiable, essentielle pour la détection atmosphérique et industrielle de CH_3F . Cette étude constitue une avancée majeure dans la compréhension des propriétés spectroscopiques de CH_3F et ouvre la voie à de nombreuses applications scientifiques et industrielles.

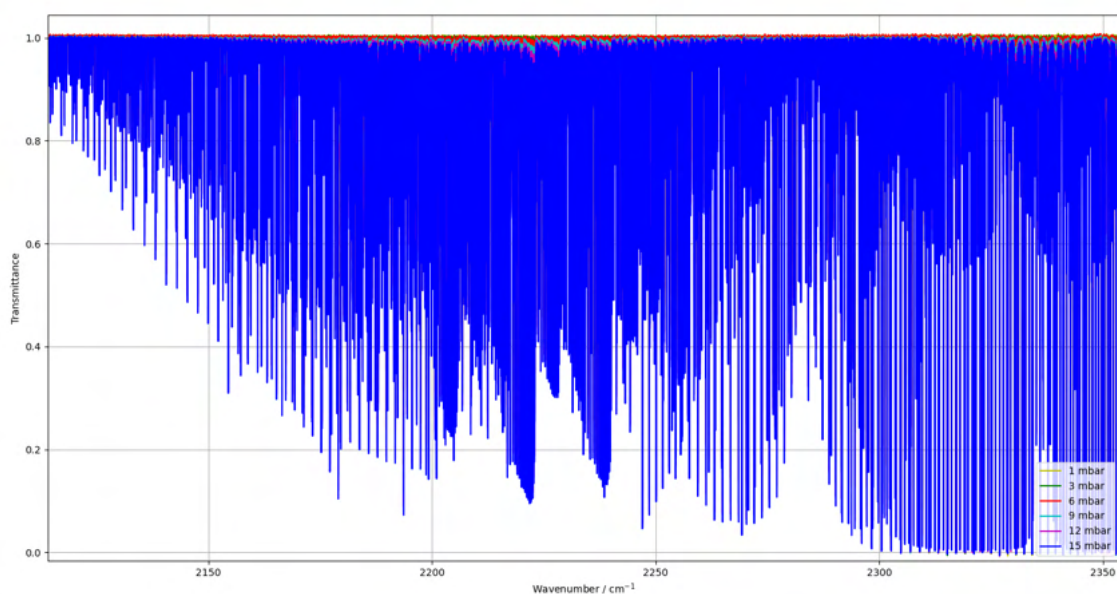


Figure 1 : Vue d'ensemble des spectres de la bande $\nu_3+\nu_6$ entre 2113 et 2350 cm^{-1} de CH_3F .

Spectre UV et photo-décomposition du dioxyde de dibrome

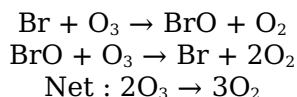
W. Chebbi^{1,2}, T. Cours², N. Derbel¹, A. Alijah²

¹Laboratoire de Spectroscopie Atomique, Moléculaire et Applications (LSAMA), Faculté des Sciences de Tunis, Tunis

²Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique (GSMA), Université de Reims Champagne-Ardenne, France

La molécule BrOOBr est étudiée en chimie atmosphérique pour son rôle dans la destruction de l'ozone stratosphérique, où le brome est 45 fois plus efficace que le chlore dans ce processus. Identifiée pour la première fois par Mauldin, Wahner et Ravishankara en 1993 [1], ainsi que par Harwood et ses collaborateurs en 1998 [2], lors de l'étude de la réaction entre deux radicaux de monoxyde de brome BrO. BrOOBr est instable, se décomposant rapidement en BrOO et Br. Ce dernier réagit avec l'ozone, contribuant à un cycle catalytique réduisant sa concentration.

Ce cycle global contribue à la destruction de l'ozone avec un bilan net de réduction de la concentration d'ozone :



Le mécanisme de photo-décomposition de BrOOBr n'a pas été étudié auparavant. Dans ce travail, nous avons donc exploré sa décomposition photochimique ainsi que sa dynamique non-adiabatique. Nous avons utilisé différentes méthodes théoriques pour calculer le spectre UV de la structure stable twisted BrOOBr.

Nous avons aussi utilisé la méthode de saut de surface (TSH) pour décrire la molécule dans ses états excités, sachant qu'elle se caractérise par une forte densité électronique. En effectuant les calculs de dynamique non-adiabatique à l'aide de NewtonX couplé à Gaussian 16, nous constatons que, pour certaines trajectoires, la molécule reste liée et en état de résonance dynamique dans un état excité, sans se dissocier pendant un intervalle de temps supérieur à 500 fs, comme illustré dans la Figure 1.

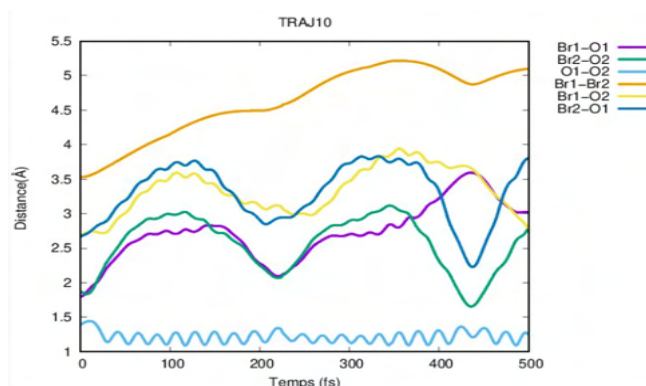


Figure 1 : exemple d'une trajectoire

[1] R. Mauldin III, A. Wahner, and A. Ravishankara. Kinetics and mechanism of the self-reaction of the bromine oxide radical. The Journal of Physical Chemistry, 97(29):7585-7596, 1993.

[2] M. H. Harwood, D. M. Rowley, R. A. Cox, and R. L. Jones. Kinetics and mechanism of the bro self-reaction: Temperature-and pressure-dependent studies. The Journal of Physical Chemistry A, 102(10):1790-1802, 1998.

Mardi 11 mars

08:30	Conf. Invitées
08:45	
09:00	
09:00	M. Ghysels 40' et M. Daëron 20'
09:15	
09:30	Ma1_Talk1
09:45	Ma1_Talk2
10:00	Ma1_Talk3
10:15	Pause café
10:30	
10:45	Ma2_Talk1
11:00	Ma2_Talk2
11:15	Ma2_Talk3
11:30	Ma2_Talk4
11:45	Ma2_Talk5
12:00	Ma2_Talk6

Ma1_CI1 Mélanie Ghysels Le tour du monde du climat en 80 jours : sonder l'atmosphère moyenne par spectroscopie infrarouge

Ma1_CI2 Mathieu Daëron Accélération contre rovibrations : quand la spectroscopie infra-rouge vient bousculer la géochimie

Ma1_Talk1 Minh Nhut Ngo Investigation of cavity ring-down measurement in Faraday rotation spectroscopy for sensitive and interference-free detection of HO₂ radical in the near infrared

Ma1_Talk2 Aditya Saxena A compact and transportable laser heterodyne radiometer for remote sensing of greenhouse gases in atmospheric column

Ma1_Talk3 Niloufar Shafizadeh Etude de la structure vibronique d'anions chlorophylliens en phase gazeuse pour une meilleure compréhension du processus primaire de la photosynthèse

Chair: Christof Janssen

Ma2_Talk1 Axel Wohleber Subsea Water Isotope Sensor : Vers des mesures *in situ* des isotopes de l'eau pour mieux comprendre la fonte des plates-formes glaciaires

Ma2_Talk2 Cyrille Solaro Spectroscopie par effet de recul d'ions moléculaires piégés et froids

Ma2_Talk3 Arthémise Altman Spectroscopie par modulation de fréquence intra-cavité immunisée au bruit (NICE-OHMS) de la molécule d'eau

Ma2_Talk4 Coline Mahob Deux nouveaux systèmes laser UV à haute résolution accordables pour la mesure précise de sections efficaces d'absorption de l'ozone à 308 nm

Ma2_Talk5 Simon Collignon Spectroscopie micro-onde haute-précision du méthanol par l'analyse de la décroissance libre de l'induction

Ma2_Talk6 Loïc Lechevallier Spectroscopie moléculaire ultra-précise par photo-mélange à 1550 nm

Le tour du monde du climat en 80 jours: sonder l'atmosphère moyenne par spectroscopie infrarouge.

Mélanie Ghysels-Dubois,^a Sullivan Carbone,^a Emmanuel Riviere^a, Georges Durry^a, Nadir Amarouche^b, Fabien Frérot^b, Jean-Christophe Samake^b, Albert Hertzog^d, Riwal Plougonven^d

^a*Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique (GSMA, CNRS UMR 7331), Université de Reims, UFR Sciences Exactes et Naturelles, Moulin de la Housse B.P. 1039, 51687 Reims Cedex 2, FRANCE.*

^b*INSU Division Technique, 1 place Aristide Briand, 92195 Meudon cedex, FRANCE.*

^c*CNRS, Laboratoire de météorologie dynamique, Palaiseau, FRANCE.*

Les premières recherches sur l'atmosphère Terrestre remontent au 19^{ème} siècle avec le développement de spectromètres dispersifs. Depuis lors, des développements technologiques ont permis d'aller plus loin dans la compréhension de notre atmosphère. Malgré ces progrès significatifs, des incertitudes demeurent dans la compréhension et l'interaction de certains processus atmosphériques, qui prennent notamment place dans la tropopause tropicale (TTL). Cette région est le point d'entrée de tout composés atmosphériques dans la stratosphère, qui a une influence encore mal connue dans le climat global. C'est une région très difficile d'accès aux moyens d'observation, que se soit par des réseaux sol ou satellites.

Les ballons stratosphériques sont des plateformes privilégiées pour sonder cette région de l'atmosphère. En embarquant des spectromètres in situ infrarouge, nous pouvons résoudre des processus physiques de l'atmosphère à très haute résolution, qui ne sont pas observables par d'autres moyens. Dans cette présentation, nous présentons des observations inédites de notre atmosphère, s'appuyant sur des spectromètres à diode laser (Pico-SDLA) embarqués sous ballons pressurisés pendant plusieurs mois dans la tropopause équatoriale (mission Strateole 2). On mettra notamment en évidence l'intérêt de la spectroscopie pour de telles observations.

Accélération contre ro vibrations : quand la spectroscopie infra-rouge vient bousculer la géochimie

Mathieu Daëron^a

^a *Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement LSCE - CEA - CNRS - UVSQ - Université Paris-Saclay, Orme des Merisiers, Bat 714, 91190 Saint-Aubin*

La géochimie des isotopes stables constitue depuis les années 1950 une précieuse source d'informations sur l'environnement, les grands cycles physico-chimiques naturels et l'histoire géologique de notre planète. Historiquement, cette discipline s'est construite autour des techniques de spectrométrie de masse, utilisant diverses techniques pour ioniser, accélérer puis dévier diverses molécules afin de les séparer en fonction de leur masse totale. Mais depuis 10-20 ans, la spectroscopie d'absorption moléculaire dans l'infra-rouge vient bousculer la suprématie métrologique de la spectrométrie de masse, d'abord en faisant sortir les instruments du laboratoire pour réaliser des mesures sur le terrain, ensuite en ouvrant l'accès à des analyses jusqu'ici difficiles à réaliser, et peut-être bientôt en s'affranchissant des limites « dures » qui limitent actuellement l'état de l'art de la spectrométrie de masse. Cette révolution instrumentale suscite aussi des remises en question métrologiques, qui nous mènent à reconsidérer la définition de certaines grandeurs géochimiques, comme les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$, que nous mesurons depuis près de 80 ans. Pour toutes ces raisons nous aurons plus que jamais besoin, dans les années qui viennent, de collaborations interdisciplinaires entre la spectroscopie et la géochimie.

Investigation of cavity ring-down measurement in Faraday rotation spectroscopy for sensitive and interference-free detection of HO₂ radical in the near infrared

Minh Nhut Ngo,^{a,b} Pascal Demaux,^c Laure Pillier,^c Christa Fittschen,^c Coralie Schoemaeker,^c
Mélanie Ghysels-Dubois,^d Tong Nguyen-Ba,^a Weidong Chen^a

^a Laboratoire de Physicochimie de l'Atmosphère, Université du Littoral Côte d'Opale, France

^b Current address: Laboratoire de Physique des Lasers, CNRS, Université Sorbonne Paris Nord, France

^c Laboratoire de Physicochimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère, Université de Lille, France

^d Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique, Université de Reims, France

Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS) is a widely recognized and highly sensitive method for measuring absolute molecular concentrations. The technique's capability for detecting trace gases can be improved by integrating Faraday Rotation Spectroscopy (FRS), which relies on measuring the polarization rotation of light caused by paramagnetic samples under a magnetic field [1,2]. By simultaneously analyzing the ring-down times of orthogonal linearly polarized light, the rotation angles (θ) induced by the Faraday effect can be determined. This differential approach minimizes highly correlated noise and mitigates slow drifts between the two detection channels, leading to greater long-term stability and improved sensitivity.

In this study, we present our preliminary investigation on the coupling of CRDS measurement to FRS to estimate the minimum measurable Faraday rotation angle. In the present work, a bandwidth-normalized minimum detectable rotation angle and circular birefringence are determined to be $\theta_{\min} = 2.9 \text{ nrad}\cdot\text{Hz}^{-1/2}$ and $\Delta n_{\min} = 5.6 \times 10^{-15} \text{ Hz}^{-1/2}$, respectively. The instrument was validated using HO₂ radicals produced via the reaction of H₂O₂ with OH, where OH was generated through continuous microwave discharge (2.45 GHz) of H₂O vapor in a helium mixture at 20 Torr. By employing $qQ_3(N = 4-9)$ transitions of HO₂ near 6698.2 cm^{-1} [3], we achieved detection limits of $1.8 \times 10^8 \text{ molecules}\cdot\text{cm}^{-3}$ with an integration time of 5 seconds per spectral point.

The CRDS-FRS spectra of HO₂ show minimal interference from nearby absorptions by diamagnetic species, particularly CH₄ and H₂O vapor, as well as HONO (near 6638.0 cm^{-1}) at atmospheric concentrations of a few parts per billion. This highlights the advantages of CRDS-FRS under challenging measurement conditions, such as those affected by absorber-related losses from various gases, commonly encountered in combustion, discharge, or open-path applications.

The experimental detail and the preliminary results will be presented and discussed.

Acknowledgments : The authors thank the financial support from the ANR ICAR-HO2 project (ANR-20-CE04-0003). This work has been partly supported by the EU H2020- ATMOS project, and the French Agence Nationale de la Recherche LABEX CaPPA project (ANR-10-LABX-005), and the regional CPER ECRIN program

References

1. M. Gianella, S. A. Press, K. M. Manfred, H. C. Norman, M. Islam, and G. A. D. Ritchie, *Journal of Chemical Physics* **151**, 124202 (2019).

2. J. Hayden, J. Westberg, C. L. Patrick, B. Lendl, and G. Wysocki, *Opt Lett* **43**, 5046 (2018).

3. J. D. DeSain, A. D. Ho, and C. A. Taatjes, *J Mol Spectrosc* **219**, 163 (2003).

A compact and transportable laser heterodyne radiometer for remote sensing of greenhouse gases in the atmospheric column

Aditya Saxena¹, Marie Thérèse El Kattar¹, Tingting Wei¹, Hervé Herbin², Weidong Chen^{1,*}

¹ Laboratoire de PhysicoChimie de l'Atmosphère (LPCA), Université du Littoral Côte d'Opale, France

² Laboratoire d'Optique Atmosphérique (LOA), Université de Lille, UMR 8518 CNRS, France

* Email : weidong.chen@uiv-littoral.fr

Vertical concentration distribution of atmospheric trace gases, depending on vertical air transport from the Earth's surface to the tropopause, play crucial roles in air pollution, ozone depletion and climate change. The accurate determination of greenhouse gas (GHG) mixing ratios in the lower troposphere, is thus important in the current international context of fighting against global warming and climate change. Laser heterodyne radiometry technique, which extracts target molecular absorption information from the broadband sunlight by beating it with a local oscillator for heterodyne measurement, is a highly effective method for the precise measurement of GHGs' concentration and vertical profile in the atmospheric column [1].

A transportable, all-fiber-coupled laser heterodyne radiometer (LHR) has been developed at the LPCA for ground-based remote sensing of carbon dioxide (CO₂) [2] and water vapor (H₂O) in the atmospheric column by using a wide band tunable external-cavity diode laser (1520 – 1620 nm) as local oscillator. A measurement campaign focusing on water vapor (H₂O) in the atmosphere was conducted at the CNES balloon launching site in Aire-sur-l'Adour (France) in the framework of the CNES ATMOSFER project. The measured LHR spectra of H₂O in the atmospheric column demonstrate strong agreement with spectra recorded by TCCON Paris based FTIR and simulated from atmospheric transmission model. This new development provides an alternative instrument for measurement of vertical concentration profile of GHGs in the atmospheric column based on ground remote sensing.

LHR instrument configuration, experiment detail, data analysis and data inversion using ARAHMIS (Atmospheric Radiation Algorithm for High-Spectral Resolution Measurements from Infrared Spectrometers) [3] will be presented.

Acknowledgments

This work is partially supported by the French national research agency (ANR) under the Labex CaPPA (ANR-10-LABX-005) contract, the EU H2020-ATMOS project (Marie Skłodowska-Curie grant agreement No 872081), the regional CPER ECRIN program, and the CNES ATMOSFER project.

References

- [1] D. Weidmann, "Atmospheric trace gas measurements using laser heterodyne spectroscopy", Ch. 4, pp. 159-223, in *Advances in Spectroscopic Monitoring of the Atmosphere*, eds. by Weidong Chen, Dean S. Venables, Markus W. Sigrist, ISBN: 978-0-12-815014-6, Elsevier (2021).
- [2] J. Wang, T. Tu, F. Zhang, F. Shen, J. Xu, Z. Cao, X. Gao, S. Plus, and W. Chen, "An external-cavity diode laser-based near-infrared broadband laser heterodyne radiometer for remote sensing of atmospheric CO₂", *Optics Express* **31** (2023) 9251-9263.
- [3] M.T. El Kattar, F. Auriol, H. Herbin, "Instrumental Characteristics and potential greenhouse gas measurement capabilities of the Compact High-Spectral-Resolution Infrared spectrometer: CHRIS", *Atmospheric Measurement Technique* **13** (2020) 3769-3786.

Etude de la structure vibronique d'anions Chlorophylliens en phase gazeuse pour une meilleure compréhension du processus primaire de la photosynthèse

Niloufar Shafizadeh , Ali Muhieddine, Satchin Soorkia, Michel Broquier, Benoit Soep

Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO) CNRS, Université Paris Saclay Bâtiment 520, rue André Rivière 91405, Orsay, France

La compréhension des mécanismes élémentaires de la séparation des charges dans la photosynthèse est un enjeu capital car elle conditionne l'ensemble du processus par son efficacité très importante. La spectroscopie vibrationnelle et électronique des pigments chlorophylliens impliqués peut fournir des éléments uniques sur les raisons de ce rendement très élevé de conversion de la lumière en électrons lors de la première étape de la photosynthèse. Or la structure vibrationnelle des premiers états excités des analogues de Chlorophylles impliqués dans cette conversion est très incomplètement connue expérimentalement en raison de la difficulté d'observer la Chlorophylle et ses pigments à basse température et dans un milieu isolé. Ce type de données peut être utilisé pour concevoir des systèmes bio-inspirés de séparation de charges.

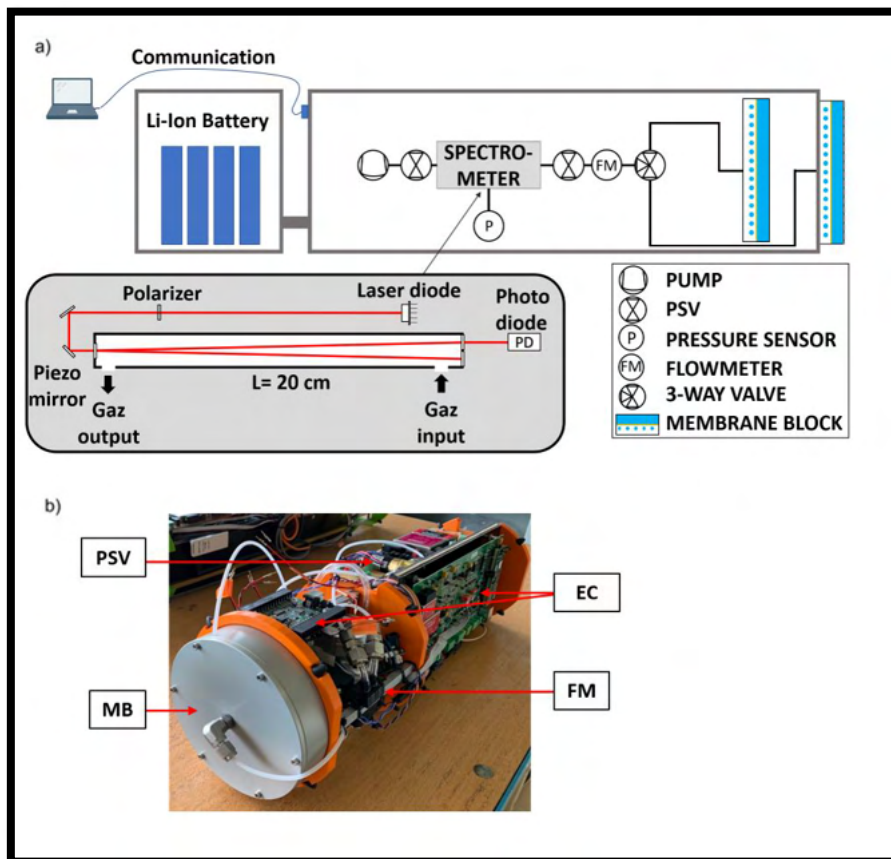
L'équipe Ions froids à l'ISMO a mis en œuvre une méthode originale de spectroscopie d'anions pour étudier la structure électronique et vibrationnelle des molécules analogues de chlorophylles refroidies à 10 K en phase gazeuse par imagerie de vitesse de photoélectrons. Pour ce faire un nouveau montage expérimental a été mis au point. Ce montage a permis d'observer les spectres d'actions des deux premiers états électroniques excités de plusieurs pigments chlorophylliens Cette spectroscopie à basse température révèle de très longues progressions de modes de basse fréquence et l'origine des deux premiers états électroniques Qy et Qx des systèmes chlorophylliens couvrant le domaine visible. Des simulations quantiques sont en cours.

Subsea Water Isotope Sensor : Vers des mesures in situ des isotopes de l'eau pour mieux comprendre la fonte des plates-formes glaciaires

Axel Wohleber, Camille Blouzon, Julien Witwicky, Patrick Ginot, Nicolas C. Jourdain, Roberto Grilli

Université Grenoble-Alpes, CNRS, IRD, Grenoble INP, INRAE, IGE, Grenoble, France

Nous présentons un capteur autonome innovant pour la mesure semi-continue des isotopes de l'eau (δD , $\delta^{18}O$ et $\delta^{17}O$) en phase liquide. Ce capteur utilise un système d'injection de vapeur d'eau à double entrée basé sur la pervaporation à travers une membrane semi-perméable, couplé à un spectromètre optique à cavité résonante avec rétroaction optique. Compact, il mesure 165 mm de diamètre pour 550 mm de longueur et pèse environ 8 kg. Son boîtier en titane permet une utilisation jusqu'à 6000 m de profondeur, avec un poids effectif de 45 kg en air et 23 kg dans l'eau. Alimenté par une batterie Li-Ion, il consomme ~ 40 W pour une autonomie de 10 à 12 heures. La communication SHDSL assure la télémétrie. L'instrument atteint une précision de 0,3 ‰ (2σ) pour tous les isotopes avec un temps d'intégration de 9 minutes. Il est particulièrement adapté à l'étude du cycle de l'eau douce océanique, notamment les transformations des masses d'eau liées à la fonte des icebergs et des plateformes glaciaires.



Spectroscopie par effet de recul d'ions moléculaires piégés et froids

Cyrille Solaro^a, Emilie Clausen^b, Vincent Jarlaud^b, Karin Fisher^b, Steffen Meyer^b, Michael Drewsen^b

^a *Université de Strasbourg et CNRS, CESQ et ISIS (UMR 7006), 67000 Strasbourg, France*

^b *Department of Physics and Astronomy, Aarhus University, DK-8000 Aarhus C, Denmark*

Grâce à leur charge électrique, les ions moléculaires peuvent être piégés, indépendamment de leur structure interne, pendant des temps très longs. De plus, leur mouvement dans le piège peut être refroidi indirectement via leur interaction de Coulomb avec des ions atomiques piégés simultanément et refroidis par laser. Ce refroidissement dit « sympathique » d'un ion moléculaire unique par un ion atomique unique permet d'atteindre des températures de l'ordre de quelques μK et des temps de cohérence très longs, une situation idéale pour la spectroscopie moléculaire de très haute précision. En outre, l'ion atomique peut aussi servir à détecter l'excitation des modes communs de vibrations dans le piège, qui sont excités par le recul associé à l'absorption ou à l'émission d'un ou de plusieurs photons par l'ion moléculaire.

Lors de cette présentation, je discuterai de cette méthode de spectroscopie par effet de recul et de sa mise en œuvre expérimentale pour la spectroscopie d'un ion atomique Mg^+ unique piégé avec un ion Ca^+ . Cette expérience représente une étape cruciale pour la spectroscopie ro-vibrationnelle d'ions moléculaires tels que MgH^+ ou SrH^+ mais aussi d'ions moléculaires plus complexes, en vue de réaliser des tests ultimes de physique fondamentale.

Référence: E. H. Clausen et al., *Physical Review A*, vol. 105, p. 063709, jun 2022.

Spectroscopie par modulation de fréquence intra-cavité immunisée au bruit (NICE-OHMS) de la molécule d'eau.

Arthémise Altman^a, Frank Cozijn^b, Alexandr Bogomolov^a, Alexis Libert^a, Wim Ubachs^b, Clément Lauzin^a

^aInstitute of Condensed Matter and Nanosciences (IMCN), Université Catholique de Louvain, Louvain-la-Neuve, Belgium

^bDepartment of Physics and Astronomy, LaserLaB, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands.

En raison de son importance, la molécule d'eau est au cœur de nombreux sujets de recherche, ce qui en fait la molécule la mieux caractérisée spectralement des micro-ondes à l'UV. Toutefois, avec l'invention des peignes de fréquences et de la spectroscopie laser intra-cavité, la précision des fréquences de résonance peut être améliorée par plusieurs ordres de grandeur, permettant des avancées dans les sciences fondamentales (physique moléculaire, astrophysique, climatologie) et les technologies de pointe (horloges moléculaires, LIDAR, etc.). Durant cet exposé, je présenterai des résultats préliminaires de l'étude de la molécule d'eau à l'aide d'un banc de mesure de spectroscopie par modulation de fréquence intra-cavité immunisée au bruit (NICE-OHMS) développé et fabriqué à l'université d'Amsterdam (VU Amsterdam) et récemment implémenté à l'UCLouvain.

Deux nouveaux systèmes laser UV à haute résolution accordables pour la mesure précise de sections efficaces d'absorption de l'ozone à 308 nm.

Coline MAHOB^{1,2}, Hadj ELANDALOUSSI¹, Ruizhe GU³, Adèle HILICO^{3,4}, Pascal JESECK¹,
Patrick MARIE-JEANNE¹, Christian ROUILLE¹, Thomas ZANON¹, Christof JANSSEN¹

¹ MONARIS, Sorbonne Université, CNRS, Paris, France

² LUX, Observatoire de Paris, Université PSL, Sorbonne Université, CNRS, Paris, France

³ LP2N, IOGS, CNRS, Université de Bordeaux, Talence, France

⁴ LPL, CNRS, Université Sorbonne Paris Nord, Villetaneuse, France

Les sciences environnementales reposent sur des données précises et fiables pour suivre l'évolution du système terrestre. Notamment, les mesures de la concentration d'ozone atmosphérique dépendent fortement de données spectroscopiques [1]. Malgré les efforts en cours pour harmoniser les mesures de concentration d'ozone avec les normes SI [2], des défis subsistent dans la détection spectroscopique de l'ozone dans l'UV, en particulier dans la bande de Huggins [3]. Dans ce cadre, nous proposons de revisiter les sections efficaces d'absorption de l'ozone dans cette gamme spectrale à l'aide d'une méthode fondée sur la spectroscopie laser, qui offre une résolution et un contrôle de fréquence bien supérieurs aux techniques conventionnelles. Notre approche repose sur l'utilisation de deux systèmes laser distincts : le premier, avec une largeur de spectre étroite allant de 307.8 nm à 308.2 nm, est parfaitement adapté aux applications des LIDAR stratosphériques. Le second, quant à lui, couvre une plage plus étendue, de 308 nm à 318 nm, et est utilisé pour la détection de l'ozone par les spectrophotomètres Brewer et Dobson, ainsi que dans diverses missions satellitaires. La présentation sera axée sur les performances des deux sources, qui fourniront à terme les premières mesures de sections efficaces de l'ozone par méthode laser dans ce domaine spectral avec l'ambition d'éliminer les biais dans les données actuelles.

[1] Orphal et al., J. Mol. Spectrosc. 327, 105-121 (2016). Doi: [10.1016/j.jms.2016.07.007](https://doi.org/10.1016/j.jms.2016.07.007)

[2] Hodges et al., Metrologia 56, 034001 (2019). Doi : [10.1088/1681-7575/ab0bdd](https://doi.org/10.1088/1681-7575/ab0bdd)

[3] Janssen et al., Atmos. Meas. Tech. 11, 1707-1723 (2018). Doi: [10.5194/amt-11-1707-2018](https://doi.org/10.5194/amt-11-1707-2018)

Spectroscopie micro-onde haute-précision du méthanol par l'analyse de la décroissance libre de l'induction

Simon Collignon,^a Dimitri Lederer,^b Clément Lauzin^a

^a *Institut de la Matière Condensée et des Nanosciences (IMCN), Université catholique de Louvain, Louvain-la-Neuve, B-1348, Belgium*

^b *Institute for Information and Communication Technologies, Electronics and Applied Mathematics (ICTEAM), Université catholique de Louvain, Louvain-la-Neuve, B-1348, Belgium*

La précision relative mesurée aujourd'hui dans l'infrarouge proche atteint 10^{-12} .^{1,2} En spectroscopie micro-onde d'émission cohérente, l'état de l'art se situe à plusieurs ordres de grandeur au-dessus de cette valeur, aux alentours de 10^{-6} . L'étude ci-présente vise à dépasser la limite actuelle sur la précision relative au travers de l'analyse de la transition de torsion-rotation $2_0 \leftarrow 3_{-1}E$ du méthanol dans le domaine temporel. En plus de son intensité élevée, cette raie présente aussi un intérêt en astronomie où celle-ci pourrait jouer le rôle de sonde pour la variation du rapport de masse proton-électron (μ).³ Concernant le dispositif expérimental, l'échantillon de méthanol est contenu en phase gazeuse dans un guide d'onde (bande Ku) à l'intérieur duquel l'ensemble moléculaire est sondé par un nouveau spectromètre micro-onde centimétrique à transformée de Fourier. De part la faculté de ce dernier à accumuler rapidement les signaux moléculaires, il lui est possible d'atteindre un rapport signal sur bruit élevé. Une fois ces signaux moléculaires collectés, le centre de la raie d'intérêt est évalué en ajustant sur ces derniers un modèle de décroissance libre de l'induction.^{4,5} La contribution de la structure hyperfine non résolue de la raie $2_0 \leftarrow 3_{-1}E$ au bilan d'erreur et à l'incertitude du centre de raie résultante sera discutée.

¹ R. Aiello, et al., *Nat. Commun.*, **13**, 7016 (2022)

² S. Kassi et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **24**, 23164-23172 (2022)

³ P. Jansen et al., *Phys. Rev. Lett.*, **106**, 100801 (2011)

⁴ B. Hays et al., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, **250**, 107001 (2020)

⁵ L. Satterthwaite et al., *Symmetry*, **14**, 28 (2022)

Spectroscopie moléculaire ultra-précise par photo-mélange à 1550 nm

Loïc LECHEVALLIER, Samir KASSI

LIPhy, Laboratoire Interdisciplinaire de Physique, 38400 Saint-Martin d'Hères, France

La gamme térahertz, allant de 0.1 à 10 THz (1 mm – 30 μm) est une zone qui donne accès aux ro-vibrations des molécules lourdes mais aussi aux rotations pures des molécules plus légères avec une résolution spectrale plus élevée que dans l'infra-rouge. Les raies d'absorptions, d'intensité pourtant comparable, apparaissent plus marquées en raison d'un élargissement Doppler moins important. Cela rend cette zone spectrale particulièrement attractive.

La spectroscopie en phase gazeuse apporte des informations précieuses sur les niveaux d'énergies des molécules qui, en plus de présenter un intérêt fondamental, sont déterminantes pour l'astrophysique^{[1], [2]} ou la chimie atmosphérique^{[3], [4]}. Pour cela, une connaissance précise des profils des raies d'absorption est nécessaire incluant position, élargissement et décalage en pression.

La source que nous avons développée^[5] présente une pureté spectrale (Hz), une stabilité (mHz/s) et une agilité qui permettent de scanner finement les transitions et même d'en étudier des structures sub-doppler jusqu'à 1.4 THz. Elle se base sur des méthodes optiques robustes d'affinement de lasers DFB via la rétroaction optique d'une cavité ultra-stable. Nous exposerons les aspects techniques de l'instrument, ses performances ainsi que sa fidélité. Les derniers résultats obtenus sur la vapeur d'eau seront présentés et confrontés aux données de la littérature.

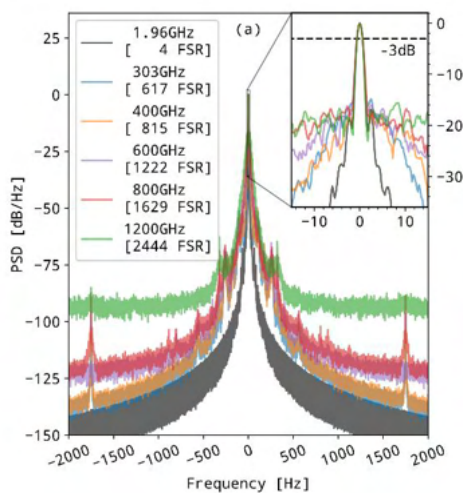


Figure 1

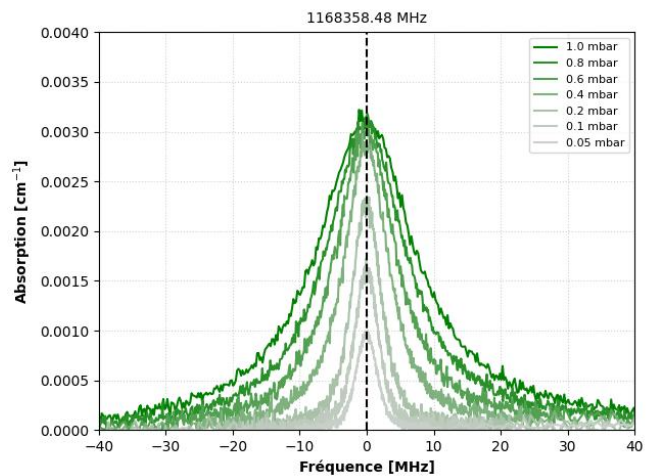


Figure 2

Figure 1 : Densité spectrale de puissance du battement optique mesurée à différentes fréquences. La trace à 1.965 GHz a été enregistrée sur une photodiode rapide. Les fréquences de 600 et 800 GHz sont comparés au deuxième harmonique d'une chaîne de multiplication, la troisième harmonique permet de mesurer l'émission à 1.2 THz

Figure 2 : Profils d'absorption de la vapeur d'eau enregistrés à 1168 GHz pour des pressions allant de 0.05 à 1 mbar.

- [1] M. G. Kozlov et S. A. Levshakov, « Microwave and submillimeter molecular transitions and their dependence on fundamental constants », *Ann. Phys.*, vol. 525, n° 7, p. 452- 471, juill. 2013, doi: 10.1002/andp.201300010.
- [2] V. V. Ilyushin *et al.*, « Rotational and rovibrational spectroscopy of CD₃ OH with an account of CD₃ OH toward IRAS 16293–2422 », *Astron. Astrophys.*, vol. 658, p. A127, févr. 2022, doi: 10.1051/0004-6361/202142326.
- [3] A. D'Arco *et al.*, « Terahertz continuous wave spectroscopy: a portable advanced method for atmospheric gas sensing », *Opt. Express*, vol. 30, n° 11, p. 19005, mai 2022, doi: 10.1364/OE.456022.
- [4] A. Cuisset *et al.*, « Terahertz Rotational Spectroscopy of Greenhouse Gases Using Long Interaction Path-Lengths », *Appl. Sci.*, vol. 11, n° 3, p. 1229, janv. 2021, doi: 10.3390/app11031229.
- [5] L. Djvahirdjian *et al.*, « Frequency stable and low phase noise THz synthesis for precision spectroscopy », *Nat. Commun.*, vol. 14, n° 1, p. 7162, nov. 2023, doi: 10.1038/s41467-023-42905-z.

Mardi 11 mars

14:00	Conf. Invitées B. Vispoël 40' et F. Hindle 20'	
14:15		
14:30		
14:45		
15:00	Ma3_Talk1	
15:15	Ma3_Talk2	
15:30	Ma3_Talk3	
15:45	Discussions autour des prochaines JSM et du GDR EMIE	Pause café
16:00		
16:15		
16:30	Conf. Invitées F. Gatti 40' et D. Viglaska 20'	
16:45		
17:00		
17:15		
17:30	Poster	
17:45		
18:00		
18:15		
18:30		
18:45		

Chair: Michael Rey

Ma3_CI1 Bastien Vispoël Études expérimentales et théoriques des paramètres de forme des raies pour relever les défis spectroscopiques des atmosphères planétaires

Ma3_CI2 Francis Hindle Spectroscopie par peigne de fréquences dans le domaine THz

Ma3_Talk1 Ons Ben Fathallah Rovibrational assignments of highly congested spectra based on variational calculations: application to ethylene (C_2H_4) and CH_3D

Ma3_Talk2 Carla Tamara Silva Tafur Étude à haute résolution de la bande ν_{22} du pyrrole (C_4H_5N) vers $14 \mu m$

Ma3_Talk3 Joscha Klemm Temperature dependence of the air-broadened line-shape parameters of the $1.27 \mu m$ O_2 -band

Ma4_CI1 Fabien Gatti Quantum dynamics with wave packet approaches: applications to the Infrared spectroscopy of protonated molecules

Ma4_CI2 Dominika Viglaska Étude spectroscopique de petits complexes van der Waals d'intérêt atmosphérique et planétaire

Experimental and theoretical studies of line shape parameters to address the spectroscopic challenges of planetary atmospheres

Bastien Vispoel^a

^a *Laboratory Lasers and Spectroscopies (LLS), Institute of Life, Earth and Environment (ILEE), University of Namur, 61, Rue de Bruxelles, Namur, Belgium*

La télédétection permet d'obtenir de nombreuses informations sur les processus physico-chimiques des atmosphères planétaires. Pour ce faire, une importante quantité de données spectroscopiques est nécessaire pour le calcul du transfert radiatif. La qualité des propriétés atmosphériques déterminées est intrinsèquement liée à la précision et à l'exhaustivité des bases de données spectroscopiques.

Parmi les paramètres spectroscopiques, les paramètres collisionnels décrivant la forme des raies, ainsi que leur évolution avec la température, sont les moins bien connus au regard du défi que représente leur étude expérimentale et théorique. La mesure de ces paramètres requiert l'utilisation de spectromètres de haute résolution ayant un excellent rapport signal-sur-bruit. Le calcul précis de ces paramètres nécessite une connaissance précise des processus d'interactions entre molécules ainsi que l'utilisation de modèles théoriques permettant de fournir de grandes quantités de données dans un temps raisonnable.

Durant cette conférence, les spectromètres lasers utilisés pour la mesure précise des paramètres collisionnels de raie depuis les basses jusqu'aux hautes températures seront présentés, ainsi que le formalisme complexe Robert-Bonamy-Ma permettant leur calcul. La dépendance en température décrite sur base de la loi physique de Gamache-Vispoel sera aussi montrée. La complémentarité entre une approche expérimentale et théorique sera présentée ainsi que la manière dont ces deux approches permettent de produire de très grandes quantités de données spectroscopiques précises et utiles à la communauté atmosphérique.

Spectroscopie par peigne de fréquences dans le domaine THz

Francis Hindle,^a Alexandra Khabbaz,^{a,b} Anthony Roucou,^a Jean-François Lampin,^d Gaël Mouret,^a

^a *Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère, UR 4493, LPCA, Université du Littoral Côte d'Opale, 189A Av. Maurice Schumann, F-59140 Dunkerque, France*

^b *Institut d'Électronique, Microélectronique et Nanotechnologie (IEMN), CNRS UMR 8520, Université de Lille, Avenue Poincaré, F-59652 Villeneuve d'Ascq Cedex, France*

Nous démontrons les avantages de l'utilisation d'un peigne de fréquence THz produit par un laser femtoseconde avec un taux de répétition bien contrôlé pour mettre en œuvre un spectromètre haute résolution. Celui-ci bénéficie de la large couverture spectrale du peigne de fréquence et de la connaissance exacte de la position fréquentielle de chaque composante du peigne. La détection hétérodyne combinée à un spectromètre de Fourier rapide nous permet de mesurer simultanément plus de 80 modes de peigne de fréquence couvrant une bande passante d'environ 7,5 GHz. Un spectre complet est ensuite construit en moins de 20 minutes en modifiant la fréquence de répétition du laser, ce qui donne une résolution spectrale uniforme de 70 kHz sur toute la bande. Cette nouvelle configuration est validée par l'enregistrement de plus de 150 lignes de méthanol autour de 723 GHz, dont beaucoup n'ont pas été rapportées auparavant. Avec cette approche, nous ouvrons la voie à une nouvelle solution pour exploiter les peignes de fréquence THz pour la spectroscopie haute résolution.

Rovibrational assignments of highly congested spectra based on variational calculations: application to ethylene (C₂H₄) and CH₃D

O. Ben Fathallah,^aA. Campargue,^aS. Béguier,^aD. Mondelain,^aL. Manceron,^bM. Rey,^cJ. Vander Auwera,^d

^aUniv. Grenoble Alpes, CNRS, LIPhy, 38000 Grenoble (France)

^bLaboratoire Inter-universitaire des Systèmes Atmosphériques, CNRS, Université Paris Cite and University Paris Est Créteil, Paris F-75013 (France)

^cUniversité de Reims Champagne Ardenne, CNRS, GSMA UMR 7331, 51097 Reims (France)

^dSpectroscopy, Quantum Chemistry and Atmospheric Remote Sensing (SQUARES), C.P. 160/09, Université Libre de Bruxelles, 50 avenue F.D. Roosevelt, B-1050 Brussels, Belgium

The rovibrational assignment of highly congested spectra using traditional methods is very challenging due to the number of interacting bands. In the present work, high level predictions using variational calculations are used to assign the infrared spectra of ethylene and of CH₃D recorded by Fourier spectroscopy at room temperature. Using position and intensity matching with line lists derived from variational calculations [1], approximately 8,000 transitions of CH₃D were assigned to 40 distinct cold bands in the 5000-6600 cm⁻¹ region [2]. For C₂H₄, around 10,000 transitions were successfully assigned to 26 distinct cold bands and 4 hot bands in the spectral regions between 2900-3300 cm⁻¹ and 5800-8050 cm⁻¹ [3,4], based on variational lists [5]. The assignments were systematically validated using Lower State Combination Difference (LSCD) relations i.e., all the upper-state energies have several coinciding determinations through several transitions (up to 8). The level of agreement between experiment and theory and comparison with previous literature results will be discussed.

- [1] M. Rey, A.V. Nikitin, V.I. Tyuterev, JQSRT **164**, 207-220 (2015).
- [2] O. Ben Fathallah, A. Lembei, M. Rey, D. Mondelain, A. Campargue. *Molecules*, **29(22)**, 5276 (2024).
- [3] O. Ben Fathallah, M. Rey, L. Manceron, A. Campargue. JQSRT **316**, 108905 (2024).
- [4] O. Ben Fathallah, S. Béguier, M. Rey, L. Manceron, A. Campargue. JQSRT **329**, 109175 (2024).
- [5] S. Mraidi, L. Manceron, M. Rey, H. Aroui, A. Campargue, JQSRT **310**, 108734 (2023).

Étude à haute résolution de la bande ν_{22} du pyrrole (C_4H_5N) vers $14 \mu m$

Carla T. SILVA TAFUR^a, Atina RIZOPOULOS^a, Jean VANDER AUWERA^a

^a SQUARES, C.P. 160/09, Université Libre de Bruxelles, 50 avenue F.D. Roosevelt, 1050 Bruxelles, (Belgique)

Pour quantifier et détecter les constituants en traces des atmosphères planétaires, il est indispensable de disposer d'informations spectroscopiques de référence. Ce travail s'inscrit dans le cadre d'un projet visant à fournir ou à améliorer les données manquantes et existantes des paramètres de raies et des sections efficaces d'absorption pour des espèces sélectionnées en raison de leur intérêt potentiel pour les atmosphères planétaires. Les recherches sont menées dans la région de $600-2000 \text{ cm}^{-1}$, choisie pour sa pertinence dans les missions spatiales actuelles ou futures.

En s'appuyant sur les travaux de Mellouki *et al.* [1], cette étude se concentre sur le spectre haute résolution de la bande ν_{22} du pyrrole (C_4H_5N) observée proche de $14 \mu m$. Dix spectres de cette bande ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier de type Bruker IFS 120 à 125 HR. Les spectres mesurés correspondent à des pressions allant de 0,05 à 2,6 hPa, une longueur de chemin d'absorption de 19,7 (2) cm et une température de 296 (1) K. L'analyse des positions des raies mesurées a conduit à une meilleure caractérisation de la structure rotationnelle du niveau vibrationnel supérieur $\nu_{22} = 1$, et qui s'appuient sur les données MW disponibles pour l'état fondamental [2]. Les intensités des raies mesurées sont en cours d'analyse, et s'appuient sur cette modélisation améliorée. Les résultats des deux analyses seront présentés et discutés.

References

- [1] A. Mellouki, J. Vander Auwera, M. Herman, *J. Mol. Spectrosc.* **193**, 195 (1999).
- [2] G. Wlodarczak, L. Martinache, J. Demaison, et al., *J. Mol. Spectrosc.* **127**, 200 (1988).

Temperature dependence of the air-broadened line-shape parameters of the 1.27 μm O_2 -band

Joscha Klemm, Alain Campargue, Hélène Fleurbaey, Samir Kassi, Daniele Romanini, Didier
Mondelain*

CNRS, LIPhy, Université Grenoble Alpes, Grenoble, France

*Corresponding author: didier.mondelain@univ-grenoble-alpes.fr; LIPhy, Bat. E, 140 rue de la
Physique, 38400 Saint-Martin d'H eres (France).

Abstract

Satellite missions (*e.g.* MicroCarb) are considering the atmospheric O_2 band at 1.27 μm to determine the air-column. A prerequisite of these demanding atmospheric applications is an accurate knowledge of the spectroscopy of this band, in particular of the line profiles and their temperature dependence. In the present work, fifty-five magnetic dipole transitions belonging to the 1.27 μm band of O_2 have been studied with a cavity ring down spectrometer linked to an optical frequency comb referenced to a GPS-disciplined Rb oscillator. The comb-coherence transfer (CCT) technique was applied to obtain a RF tunable narrow-line laser comb-disciplined source from a set of distributed feedback laser diodes and a simple electro-optic modulator. High signal-to-noise spectra were obtained with a high-finesse cavity regulated at 253, 273 and 333 K. For each transition and each temperature, series of synthetic dry air spectra were recorded for five pressures, from 50 to 750 Torr. The different line-shape parameters were retrieved at each temperature, thanks to a multi-spectrum fit procedure with a quadratic speed-dependent Nelkin-Ghatak profile and first-order line mixing effect when required. For each transition, the temperature dependence exponents/coefficients of the different profile parameters together with their values at the reference temperature of 296 K were determined from the derived parameter values. Comparison with literature, in particular to the HITRAN2020 database is discussed. As a side product of the study, absolute positions and intensities are provided by the fit with an average accuracy of 240 kHz (or $8 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$) and 0.2 %, respectively. An effect of intensity depletion with pressure is evidenced. The average amplitude of this effect, due to non-Markovian collisions, is on the order of 0.4% atm^{-1} . Based on the obtained results, improvements are suggested for the line list of the 1.27 μm $^{16}\text{O}_2$ band provided by spectroscopic databases.

Quantum dynamics with wave packet approaches: applications to the Infrared spectroscopy of protonated molecules

Fabien Gatti*

Orsay, France, Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO),

UMR 8214, Université Paris-Saclay

*E-mail: fabien.gatti@universite-paris-saclay.fr

David Lauvergnat

Orsay, France, Institut de Chimie Physique (ICP),

Université Paris-Saclay

Markus Schröder, David Mendive Tapia, H.-D. Meyer and O. Vendrell

Theoretische Chemie, Heidelberg Universität, Germany

ABSTRACT

Many molecular processes, ranging from fundamental to applied problems, are known today to be impacted by strong nuclear quantum mechanical effects, including phenomena like tunneling, zero point energy effects, or non-adiabatic transitions. Recent success in helping to understand experimental observations in fields like heterogeneous catalysis, photochemistry, reactive scattering, optical spectroscopy, or femto- and attosecond chemistry and spectroscopy underlines that nuclear quantum mechanical effects affect many areas of chemical and physical research. The correct theory to describe the corresponding dynamics is Molecular Quantum Dynamics [1,2]. In contrast to standard quantum chemistry calculations, where the nuclei are treated classically, molecular quantum dynamics can cover quantum mechanical effects in their motion. New strategies have been developed to extend the studies to systems of increasing size. In particular, we present here several applications of the MultiConfiguration Time-Dependent Hartree method (MCTDH) [3,4,5] to the understanding and the control of molecular processes involving quantum effects. MCTDH can be seen as a time-dependent MCSCF approach for the nuclei where wavepackets are propagated on one or several potential energy surfaces. Several examples will be presented highlighting the presence and the exploitation of quantum effects in molecular processes. Special emphasis will be placed on the spectroscopy in full dimensionality of protonated molecules: Eigen cation (33D), extended Zundel cation (51D), protonated acetylene (9D). We will sketch the results of current studies of water clusters such as water dimer and trimer (collaboration with Steve Ndengué, ICTP, Kigali, Rwanda).

References

- [1] Molecular Quantum Dynamics, From Theory to Applications, Ed. F. Gatti, Springer, (2014) Heidelberg.
- [2] Quantum Physics, Applications to Chemistry, F. Gatti, B. Lasorne, H.-D. Meyer and A. Nauts, Lectures Notes in Chemistry, Springer, 2017.
- [3] H.-D. Meyer, U. Manthe, and L.S. Cederbaum, The multi-configurational time-dependent Hartree approach. Chem. Phys. Lett. 165 (1990), 73.
- [4] M. H. Beck, A. Jäckle, G. A. Worth and H.-D. Meyer, The multiconfiguration time-dependent Hartree method: A highly efficient algorithm for propagating wavepackets, Physics Reports 324 (2000),
- [5] H.-D. Meyer, F. Gatti, and G. A. Worth, editors, Multidimensional Quantum Dynamics: MCTDH Theory and Applications, Wiley-VCH,(2009), Weinheim.

Étude spectroscopique de petits complexes van der Waals d'intérêt atmosphérique et planétaire

Dominika Viglaska^a, Xiao-Gang Wang^b, Tucker Carrington^b

^a Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique UMR CNRS 7331, UFR Sciences BP 1039, 51687 Reims Cedex 2, France

^b Chemistry Department, Queen's University, Kingston, Ontario K7L 3N6, Canada

L'étude théorique des propriétés spectroscopiques de petits complexes van der Waals donne accès à une meilleure compréhension des atmosphères planétaires. Dans ce contexte, il est indispensable d'avoir à disposition des calculs précis, obtenus par la résolution de l'équation de Schrödinger nucléaire par méthode variationnelle. Afin d'obtenir des résultats les plus proches possibles de l'expérience, toutes les interactions intra- et intermoléculaires devront être prises en compte dans les parties énergie cinétique et potentielle (*ab initio*). Le calcul des niveaux excités pour les modes inter- et intramoléculaires peut s'avérer très coûteux et requiert donc une approche numérique adaptée. Dans cette présentation, nous nous focaliserons sur l'étude des niveaux rovibrationnels de dimères tels que H₂O-HF et H₂O-HCl en considérant tous les degrés de liberté (9D). Le dimère H₂O-HF est un excellent candidat pour montrer que l'approximation des monomères rigides (modèle 5D) peut avoir un impact très significatif sur la précision des niveaux vibrationnels intermoléculaires. Pour la première fois, nous avons calculé les états intramoléculaires et évalué les déplacements par rapport aux monomères isolés. Bien que ces deux complexes semblent très similaires, le coût du calcul est beaucoup plus élevé pour H₂O-HF. Cela s'explique par une forte liaison hydrogène et des couplages importants entre les modes vibrationnels.

Mercredi 12 mars

08:30	Conf. Invitées M. Goubet 40' et H. Hrodmarsson 20'
08:45	
09:00	
09:15	Me1_Talk1 Me1_Talk2 Me1_Talk3
09:30	
09:45	
10:00	Pause café
10:15	
10:30	Me2_Talk1 Me2_Talk2
10:45	
11:00	Conf. Invitées L. Hilico 40' et A. Zehnacker 20'
11:15	
11:30	
11:45	
12:00	

Chair: Arnaud Cuisset

Me1_CI1 Manuel Goubet Spectroscopie rovibrationnelle en phase gazeuse au service des atmosphères planétaires, du milieu interstellaire et de la défense

Me1_CI2 Helgi Rafi Hrodmarsson Couplage d'un laser à un spectromètre micro-ondes : Exploration des produits de réactions laser-activées ou des produits de photolyse

Me1_Talk1 Ning Chen Millimeter Wave Fourier Transform Spectroscopy of Laser Photolysis Product

Me1_Talk2 Fabien Simon Une cavité THz pour l'étude spectroscopique de plasmas non thermiques

Me1_Talk3 Agathe Maillard Étude des conformères de l'ortho-crésol par spectroscopie rotationnelle

Chair: Hélène Fleurbaey

Me2_Talk1 Alberto Macario Farto Laser desorption on water microdroplets for gas phase characterization of biomolecules and its water aggregates

Me2_Talk2 Valeria Lepere Mesure de dichroïsme circulaire de photoélectrons (PECD) résolue en conformère grâce à la spectroscopie REMPI-ns

Me2_CI1 Laurent Hilico Spectroscopie moléculaire à quelques Hz près : test sur HCOOH et spectroscopie de H_2^+ pour la détermination des constantes fondamentales

Me2_CI2 Anne Zehnacker-Rentien Lumière sur la chiralité : Spectroscopie laser de molécules chirales

Spectroscopie rovibrationnelle en phase gazeuse au service des atmosphères planétaires, du milieu interstellaire et de la défense

Manuel Goubet^a

^a *Univ. Lille, CNRS, UMR 8523 - PhLAM - Physique des Lasers Atomes et Molécules, F-59000 Lille, France*

La spectroscopie en phase gazeuse dans les domaines microondes, millimétriques et THz est une technique puissante qui, associée aux calculs de chimie quantique, donne accès aux propriétés structurales (géométrie), électroniques (moment dipolaire), dynamiques (vibration) et énergétiques (surface d'énergie potentielle) des systèmes moléculaires. Les études spectroscopiques alliant expérience et théorie permettent de repousser les limites de chacune : les prédictions théoriques apportent souvent un soutien inestimable aux analyses des résultats expérimentaux, et en retour les données expérimentales permettent de calibrer les méthodes théoriques ou d'en développer de nouvelles. En sciences environnementales, cette méthode joue par exemple un rôle clé dans l'étude des précurseurs d'aérosols organiques secondaires (AOS) et leur solvatation, AOS qui participent à la formation des nuages, et qui ont un impact sur la chimie atmosphérique, le climat et la santé humaine. Dans le milieu interstellaire, elle permet d'identifier des molécules complexes dans les nuages moléculaires, offrant des indices sur la formation des étoiles et des composés organiques. Enfin, dans le domaine de la défense, cette technique peut être utilisée pour détecter des gaz toxiques ou des traceurs d'explosifs grâce à leurs empreintes spectrales uniques, contribuant ainsi à la sécurité des populations. Des exemples d'études dans chacune de ces trois thématiques seront présentés.

Couplage d'un laser UV à un spectromètre micro-ondes : Exploration des produits de réactions laser-activés et des produits de photolyse

Helgi Rafn Hrodmarsson^a and Ha Vinh Lam Nguyen^a

^a Univ Paris Est Creteil and Université Paris Cité, CNRS, LISA UMR 7583, 94010 Créteil, France

L'identification des intermédiaires réactifs est un sujet de recherche actif en chimie depuis plusieurs années. Au laboratoire LISA, le projet « Laser Activated Chemistry of Reactive Intermediates : Direct Observation in the jet » (LACRIDO), financé par l'ERC, vise à piéger ces intermédiaires réactifs issus de réactions rapides en les congelant dans un jet moléculaire, suivi d'une caractérisation structurale par spectroscopie micro-onde. La première étape de ce projet a consisté à optimiser le spectromètre PARIS (chirped-Pulse And Resonator In one Spectrometer) pour améliorer sa sensibilité, un paramètre clé pour détecter les intermédiaires produits en concentrations trace. Le spectromètre PARIS combine la capacité d'effectuer des « scans » rapides avec une cavité résonante offrant une sensibilité accrue. Après optimisation, PARIS atteint une sensibilité de quelques parties par milliard (ppb) pour l'OCS dilué dans du néon (1 %) sur l'axe du résonateur et de quelques parties par million (ppm) sur l'axe « chirp ». Ensuite, PARIS a été couplé à un laser UV OPO accordable entre 192 nm et 450 nm pour déclencher des réactions ou des photolyses dans le jet moléculaire. Le principal défi de ce projet réside dans la mesure des intermédiaires produits par laser, qui seront étudiés une fois la preuve de concept établie sur des réactions de photolyse. Actuellement, nous effectuons les premiers tests avec la photolyse du bromobenzène.

Millimeter Wave Fourier Transform Spectroscopy of Laser Photolysis Products

Ning Chen,^a Brian Hays,^a Eugene Alekseev,^a Roman Motiyenko,^a Laurent Margulès,^a Stephane Bailleux,^a

^a *Univ. Lille, CNRS, UMR 8523 - PhLAM - Physique des Lasers Atomes et Molécules, F-59000 Lille, France*

Reactive intermediates and radicals are commonly present in atmospheric, combustion, and astrophysical environments, but their study in the laboratory remains challenging due to their short lifetime and low concentration. Many methods have been used to produce unstable molecules for spectroscopic study, but pulsed laser photolysis is less common with rotational spectroscopy, even though it allows for the study of dynamics as well as spectra. In this study pulsed laser photolysis has been implemented in a new room-temperature flow cell with the Fast Lille Absorption emiSsion High-resolution (FLASH) spectrometer to probe transient and unstable molecular species. High-energy photons (typically 266 nm) break stable molecules creating products with significant internal energy. This energy is sufficient to populate small molecules in excited vibrational states, enabling rotational spectroscopic measurements of the ground and the vibrationally excited states. In addition, dynamics can be monitored in time domain using Fourier transform spectroscopy experiments.

In this newly-built setup, we have successfully generated reactive radicals, such as HCO, through the photolysis of appropriate precursors. Additionally, some interesting intermediates, specifically the Criegee intermediate, have also been directly observed through photolytically initiated reactions. The preliminary results from this instrument will be presented with perspectives towards future works.

Une cavité THz pour l'étude spectroscopique de plasmas non thermiques

Fabien Simon,^a Francis Hindle,^a Olivier Pirali,^b Marie-Aline Martin-Drumel,^b Georges Humbert,^c
Jean-François Lampin,^d Gaël Mouret,^a

^a *Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère, UR 4493, LPCA, Université du Littoral Côte d'Opale, 189A Av. Maurice Schumann, F-59140 Dunkerque, France*

^b *Université Paris-Saclay, CNRS, Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, 91405 Orsay, France*

^c *Institut XLIM, CNRS UMR 7252, Université de Limoges, 123 Avenue Albert Thomas, Limoges 87060, France*

^d *Institut d'Électronique, Microélectronique et Nanotechnologie (IEMN), CNRS UMR 8520, Université de Lille, Avenue Poincaré, F-59652 Villeneuve d'Ascq Cedex, France*

La spectroscopie térahertz (THz) permet de discriminer des molécules polaires dans un mélange gazeux grâce aux transitions étroites et intenses propres à cette bande [1]. Le Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère (LPCA) développe des spectromètres à cavité ultrasensibles [2] pour la détection et la quantification de traces [3], en adaptant au domaine THz des techniques plus connues en infrarouge.

Dans le cadre d'un travail de thèse, nous développons une cellule spectroscopique à cavité THz destinée à l'étude des espèces se formant dans un plasma non thermique. Un traitement des émissions polluantes par plasma, associé à des catalyseurs, peut offrir une bonne efficacité et une mise en œuvre peu onéreuse [4]. L'objectif est de déterminer les paramètres les plus pertinents qui gouvernent les concentrations des espèces produites.

Nous présentons ici les spécificités de l'instrument, notamment l'emploi d'un guide d'onde diélectrique dont les pertes sont caractérisées, et discutons de sa sensibilité. Nous livrons les premiers résultats d'analyse des espèces produites dans un plasma d'ammoniac créé par décharge radiofréquence. Notre travail se poursuivra par des essais de détection puis de quantification de radicaux dans des plasmas contenant du carbone.

[1] D.M. MITTLEMAN et al. « Gas Sensing Using Terahertz Time-Domain Spectroscopy ». In : *Applied Physics B: Lasers and Optics* 67.3 (1er sept. 1998), p. 379-390. ISSN : 0946-2171, 1432-0649. DOI : 10.1007/s003400050520.

[2] Francis HINDLE et al. « Terahertz Gas Phase Spectroscopy Using a High-Finesse Fabry–Pérot Cavity ». In : *Optica* 6.12 (20 déc. 2019), p. 1449. ISSN : 2334-2536. DOI : 10.1364/OPTICA.6.001449.

[3] Coralie ELMALEH et al. « THz Cavity Ring-Down Quantitative Gas Phase Spectroscopy ». In : *Talanta* Volume 253, 1 February 2023, 124097.

[4] Miaomiao QU et al. « Non-Thermal Plasma Coupled with Catalysis for VOCs Abatement: A Review ». In : *Process Safety and Environmental Protection* 153 (sept. 2021), p. 139-158. ISSN : 09575820. DOI : 10.1016/j.psep.2021.06.028.

Ce travail de thèse a reçu un co-financement de la Région Hauts-de France et de l'Agence Nationale de la Recherche, dans le cadre du projet WASPE qui réunit quatre partenaires : le LPCA, l'Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO), l'Institut XLIM et l'Institut d'Électronique, Microélectronique et Nanotechnologies (IEMN).

Étude des conformères de l'ortho-crésol par spectroscopie rotationnelle

Agathe Maillard¹, Laurent Margulès¹, Jordan A. Claus^{1,2}, Elias M. Neeman¹,
Colwyn Bracquart^{1,3}, Manuel Goubet¹

¹ Univ. Lille, CNRS, UMR 8523 - PhLAM - Physique des Lasers Atomes et Molécules, F-59000 Lille, France

² Università di Bologna, Dipartimento di Chimica « Giacomo Ciamician » - Spettroscopia rotazionale e computazionale, Bologna, Italia

³ LPCA, Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère, Université du Littoral Côte d'Opale, UR4493, F-59140 Dunkerque, France

L'étude des composés organiques présents dans la matière particulaire telle que les aérosols organiques secondaires (AOS), résultants de réactions d'oxydation en phase gazeuse de composés organiques volatils ou semi-volatils (COV, COSV), est indispensable pour la compréhension de la composition chimique de notre atmosphère. L'ortho-crésol, un phénol substitué issu de la photo-oxydation du toluène (présent en grande quantité dans l'atmosphère), suscite un intérêt particulier en raison de sa toxicité pour l'homme et de sa présence dans notre environnement. Les enregistrements du spectre dans les domaines milli- et sub-millimétrique ont pour objectif de compléter l'étude déjà réalisée dans le domaine micro-onde.^a Les deux conformères syn et anti de l'ortho-crésol ont été observés. Les analyses ont permis de déterminer les constantes moléculaires jusqu'aux constantes de distorsion centrifuge octiques, ainsi que les paramètres de rotation interne du groupe méthyle grâce à l'observation du splitting des niveaux d'énergie par effet tunnel. Des mesures ont également été effectuées pour le méta-crésol^b. L'analyse des spectres est en cours. L'étude des complexes monohydratés de l'ortho-crésol, vient de débiter très récemment. Il n'y a aucune étude jusqu'alors, les premières prévisions de spectres ont été obtenues à partir de calculs de chimie quantique.

References :

^a Welzel, A., Hellweg, A., Merke, I., & Stahl, W. (2002). Structural and torsional properties of o-cresol and o-cresol-OD as obtained from microwave spectroscopy and ab initio calculations. *J. Mol. Spectrosc.*, 215, 58.

^b Hellweg, A., Hättig, C., Merke, I., & Stahl, W. (2006). Microwave and theoretical investigation of the internal rotation in m-cresol. *J. chem. Phys.*, 124, 204305.

Laser desorption on water microdroplets for gas phase characterization of biomolecules and its water aggregates

Ayoub Badri,^a Alberto Macario,^a Manal Al Sahmarani,^a Charles Desfrançois,^a Frédéric Lecomte,^a
Bruno Manil,^a Nicolas Nieuwjaer^a

^a *Laboratoire de Physique des Lasers, CNRS-UMR 7538, Université Sorbonne Paris Nord, 93430 Villetaneuse, France.*

Des techniques de désorption ont été utilisées pour caractériser la structure en phase gazeuse des grandes molécules, notamment des biomolécules. Les ions biomoléculaires sont étudiés par des sources d'électrospray ou MALDI, et les biomolécules neutres sont explorées par des méthodes de chauffage ou des techniques d'ablation laser. L'extension de ces études à celles de leurs agrégats aqueux peut établir des liens entre la phase gazeuse et les milieux condensés, permettant ainsi une meilleure compréhension de l'environnement biologique. Cependant, le processus de désorption par ces sources tend à générer des changements structuraux des biomolécules par rapport à leur structure naturelle et/ou limite le nombre d'interactions non covalentes dans la phase gazeuse. Dans ce contexte, on a commencé le développement d'une nouvelle source de désorption ionique de gouttes liquides induite par laser (LILBID) : des microgouttelettes liquides (50 μm de diamètre), contenant les biomolécules d'intérêt, sont ablatées par laser directement sous vide. Cette source innovante permet de bénéficier des avantages de la phase gazeuse tout en préservant la structure native des biomolécules et fournit également des informations directes sur leurs hydrates. On présentera les dernières avancées dans le développement de notre dispositif, où on a récemment obtenu une microgouttelette d'eau sous vide, y compris la caractérisation du phénomène de désorption et les étapes de développement envisagés afin de déterminer la structure moléculaire des ions biomoléculaires (spectroscopie IRPD), des neutres (spectroscopie MW) et de leurs agrégats d'eau.

In order to characterize the gas-phase structure of large molecules, in particular biomolecules, different desorption techniques have been employed. Biomolecular ions are studied by electrospray or MALDI sources, allowing the observation of larger molecules, and neutral biomolecules are explored by heating methods or laser ablation techniques. Extending these studies to those of their water complexes may establish connections between the gas phase and condensed media, allowing for the better understanding of the biological environment. However, the desorption process by these sources tends to generate structural changes of the biomolecules with respect to their natural structure and/or limits the number of non-covalent interactions in the gas phase. In this context, we have started the development of a new laser induced liquid bead ion desorption (LILBID) source: liquid micro droplets (50 μm diameter), containing the biomolecules of interest, are laser ablated directly under vacuum. This innovative source will allow to benefit from the gas phase advantages while preserving the biomolecule native structure and provides also directly information about their hydrates. We will present the last advances in our current setup development, where we have recently obtained a water microdroplet under vacuum, including the characterization of the desorption phenomenon and the future steps in our setup development in order to determine the molecular structure of biomolecular ions (IRPD spectroscopy), neutrals (MW spectroscopy) and its water aggregates.

Mesure de dichroïsme circulaire de photoélectrons (PECD) résolue en conformère grâce à la spectroscopie REMPI-ns

Etienne Rouquet,^a Jennifer Dupont,^a Valéria Lepère,^a Julien Vincent,^a Anne Zehnacker-Rentien,^a Gustavo Garcia,^b Laurent Nahon^b

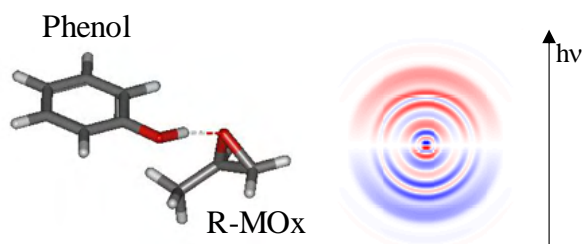
^a Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO), CNRS, Université Paris Saclay, F-91405 Orsay, France

^b Synchrotron Soleil, L'Orme des Merisiers, St Aubin BP48, F-91192 Gif-sur-Yvette, France

Dans le cadre de la reconnaissance moléculaire entre molécules chirales, qui joue un rôle par exemple dans l'activité de médicaments chiraux, il est important de prendre en compte la structure des molécules, à la fois par leur configuration absolue mais aussi par leur conformation. Le dichroïsme circulaire de photoélectrons (PECD) permet de mesurer l'asymétrie avant/arrière de la distribution angulaire des photoélectrons par rapport à l'axe de propagation de la lumière suite à l'ionisation d'une molécule chirale par une lumière polarisée circulairement.¹ Etudié historiquement à l'aide du rayonnement synchrotron (SR), le PECD est une sonde très sensible à la structure moléculaire.² Bien qu'il soit possible d'utiliser des moyens détournés pour discriminer en conformère lors d'expériences utilisant le rayonnement synchrotron,³ l'utilisation d'un laser ns et d'un schéma énergétique à deux photons passant par un état résonnant (REMPI) permet la sélection des conformères grâce à cet état électronique excité. Les premiers résultats utilisant cette technique seront présentés ici.

Les spectres de PECD sélectifs en conformère de la molécule de 1-indanol ont été mesurés. Cette molécule, bien connue par notre groupe,³ présente deux conformères majoritaires reliés par un mouvement d'inversion de cycle.⁴ Ces premiers résultats ouvrent la voie au développement du PECD en tant qu'outil analytique, utilisant des sources de lumière plus accessibles que le SR, tout en offrant des informations complémentaires, en particulier sur le paysage conformationnel d'une molécule.

Par ailleurs, la complexation d'un chromophore achiral avec un hôte chiral peut induire une chiralité sur la partie achirale. Ce phénomène a déjà été observé par dichroïsme circulaire électronique (ECD) ou vibrationnel (VCD).⁵ Après identification des structures du complexe formé en phase gazeuse grâce à des mesures de spectroscopies électronique et vibrationnelle (REMPI et double résonance IR-UV), nous présentons ici la mesure d'une signature spectroscopique chirale de PECD en phase gazeuse induite sur le phénol suite à sa complexation avec le R ou le S-méthoxyirane chiral, pour chaque conformère du complexe. L'ionisation du complexe en dessous du seuil d'ionisation du méthoxyirane conduit à l'éjection d'un électron du cycle aromatique du phénol achiral avec un PECD non nul.⁶



A gauche : Conformère le plus stable du complexe Phénol-[®]-Méthoxyirane. A droite : différence de distribution angulaire des photoélectrons issue de l'ionisation du complexe par une lumière polarisée circulairement droite ou gauche.

[1] I. Powis, *J. Chem. Phys.* (2000), 112, 1

[2] R. Hadidi, D et al., *Commun. Chem.* (2021) 4, 72 & S. Turchini, *J. Phys. : Condens. Matter* (2017), 29, 503001

[3] J. Dupont et al., *J. Phys. Chem. Lett.* (2022), 13, 2313-2320 & K. Le Barbu-Debus, et al., *J. Chem. Phys.* (2006), 125, 174305 & A. Bouchet, et al., *J. Mol. Struct.* (2014), 1076, 344-351

[4] E. Rouquet, et al., *Angew. Chem. Int. Ed* (2024), e202401423

[5] J. Altnöder, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2013), 15, 10167 & J. Sadlej, et al., *Chemical Society Reviews* 2010, 39 (5), 1478-1488 & J. Crassous, et al., *Chemical Society Reviews* (2009), 38 (3), 830-845 & J. Neugebauer, *Journal of Chemical Physics* (2007), 126 (13)

[6] E. Rouquet, et al., *Nature Comm.* (2023) 14, 6290

Spectroscopie moléculaire à quelques Hz près : test sur HCOOH et spectroscopie de H₂⁺ pour la détermination des constantes fondamentales

Laurent Hilico^{1,2}, Maxime Leuliet¹, Bérengère Argence¹, Hugo Demattos Nogueira¹, Maen Salman¹, Jean-Philippe Karr^{1,2}

¹Laboratoire Kastler Brossel, Sorbonne Université, CNRS, ENS-PSL Research University, Collège de France, 4 place Jussieu, F-75005 Paris, France

²Université d'Evry-Val d'Essonne, Université Paris-Saclay, Boulevard François Mitterrand, F-91000 Evry, France

L'exposé présentera les enjeux et les avancées récentes de la spectroscopie des ions hydrogène moléculaire pour la détermination des constantes fondamentales et la recherche de nouvelle physique au-delà du modèle standard.

Il présentera le référencement au système international d'unité des lasers de spectroscopie utilisés au LKB, de la mise en œuvre d'un peigne de fréquence stabilisé sur la référence ultrastable fournie par le réseau REFIMEVE au verrouillage en phase de nos lasers sur ce peigne. Il présentera finalement la spectroscopie d'une raie de l'acide formique (HCOOH) avec la détermination du barycentre de la raie à quelques Hz près, et la discussion de la détermination des coefficients d'élargissement par la pression.

Lumière sur la chiralité : Spectroscopie laser de molécules chirales

Anne Zehnacker^a

^a Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO), CNRS, Université Paris-Saclay F 91405 Orsay, France

La chiralité est la propriété d'une molécule de ne pas être superposable à son image dans un miroir. Elle est omniprésente dans la nature et joue un rôle fondamental dans la chimie du vivant, influençant en particulier les interactions entre biomolécules. Pour distinguer les deux formes images, ou énantiomères, d'une molécule chirale, il faut les sonder avec une sonde qui est elle-même chirale, soit une autre molécule chirale, soit une onde polarisée circulairement. Nos études reposent sur ces deux approches[1-3] et je décrirai quelques exemples dans le domaine de la spectroscopie vibrationnelle. Les méthodes de spectroscopie laser de double résonance combinées à des conditions de piège à ion cryogénique renseignent sur la structure des complexes impliquant des acides aminés ou des petits peptides, en phase gazeuse, et sur la nature des interactions responsables de la reconnaissance chirale observée dans ces systèmes. Le dichroïsme circulaire vibrationnel apporte des informations sur la structure cristalline de molécules chirales.

1. Vo, K.X., et al., *Enantioselective Complexation of Protonated Tyrosine by a Chiral Crown-ether: The Nature of the Hydrogen Bonds Makes the Difference*. Chemphyschem, 2024.
2. Rouquet, E., et al., *Conformer-Selective Photoelectron Circular Dichroism*. Angewandte Chemie (International ed. in English), 2024. **63**: p. e202401423-e202401423.
3. Jahnigen, S., A. Zehnacker, and R. Vuilleumier, *Computation of Solid-State Vibrational Circular Dichroism in the Periodic Gauge*. Journal of Physical Chemistry Letters, 2021. **12**(30): p. 7213-7220.

Session posters

- P1: Hui Liang** Cavity-Enhanced Spectroscopy of H₂ with sub-promille Precision
- P2: Didier Mondelain** Dépendance isotopique des coefficients d'élargissement et de déplacement du CO₂ dans l'air : mise en évidence expérimentale et théorique pour le ¹³CO₂ et le ¹²CO₂
- P3: Rosemonde Chahbazian** Détection de radicaux organiques complexes au laboratoire via spectroscopie sub-millimétrique
- P4: Olivier Pirali** Spectroscopie moléculaire sub-Doppler dans le THz
- P5: Abel Feuvrier** Dual Comb Spectroscopy using a free running bidirectionnal Ti:Sa laser for molecular spectroscopy in the UV range
- P6: Ning Chen** Exploring the rotational spectrum of ¹⁷O isotopic formamide and its astronomical significance
- P7: Younes.Yahiaoui** IsoCarb, Un nouveau spectromètre infrarouge à absorption directe pour la mesure du CO₂ et du δ¹³CO₂ : application à la glaciologie et aux environnements aquatiques
- P8: Mohammad Khan** Measurements and modeling of line parameters for the ν_3 , $\nu_3 + \nu_6 - \nu_6$ and $2\nu_3 - \nu_3$ bands of methyl fluoride at 9.5 μm
- P9: Damien Borja** Modélisation statistique de la relaxation électronique et vibrationnelle des hydrocarbures du milieu interstellaire
- P10: Yongyong Hu** Plateforme de mesure optique du dioxyde de carbone dissous dans l'eau de mer
- P11: Alexandre Voute** Sections efficaces d'absorption Infrarouge de l'acide nitrique : Extension vers les basses fréquences et basses températures
- P12: Mathieu Manceau** Spectromètre micro-onde de haute sensibilité pour la détection des états internes dans les espèces polyatomiques
- P13: Quentin Fournier** Spectroscopie haute résolution à temps de déclin à 8.45 μm
- P14: Minh Nhut Ngo** Sub-kHz vibrational frequency measurements via mid-infrared saturation absorption spectroscopy
- P15: Patrick Crozet** The Zeeman effect in in the green e $6\Pi - a\Delta$ system of FeH
- P16: Pierre Asselin** High resolution infrared measurements of furfural and dioxane using Fourier transform and quantum cascade laser spectroscopies coupled to supersonic jet and long path cell
- P17: Patrice Cacciani** Spectroscopie moléculaire haute résolution de la molécule d'ammoniac
- P18: Patrick Dupré** Saturated Absorption: Reviewing and New Perspectives
- P19: Kamel Raef** Spectroscopie de Silane : Analyse des fréquences et des intensités de SiH₄ dans la région 800-2300 cm^{-1}
- P20: Yann Le Coq** Spectroscopie haute résolution de trous brûlés spectraux dans les cristaux dopés terres rares à température cryogéniques
- P21: Amanda Ross** Evidence for the B 6Π state of CrH from a Vernier-filtered frequency comb cavity-enhanced absorption spectrum

P22: Nader Sadeghi Une nouvelle méthode pour analyser le profil d'absorption optiquement saturé d'une raie enregistrée par CRDS

P23: Arsène Kossov Laser action spectroscopy of isolated and micro-hydrated sugar-based photosensitizer model in gas phase

P24: Mathieu Collombon Three-photon coherent spectroscopy: A pathway to forbidden transitions

P25: Romain Dubroeuq Development of a dual-comb spectrometer for greenhouse gases remote sensing

P26: Thibaud Cours Absorption à 3,4 μm dans la stratosphère de Titan

CAVITY-ENHANCED SPECTROSCOPY OF H₂ WITH SUB-PROMILLE PRECISION

Liang Hui#Poster,^a Tan Yan#2,^a Sun Yu Robert#3,^b Hu Chang Le#4,^{a,c} Liu An Wen#5,^{a,c} Wang Jin#6,^{a,c} Hu Shui Ming#7,^{a,c}

^a *Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei, China*

^b *Institute of Advanced Science Facilities, Shenzhen, China*

^c *Hefei National Laboratory for Physical Science at Microscale*

Precision spectroscopy of the hydrogen molecule is an ideal testbed for full quantum calculations of few-body systems. In the present work, Doppler-broadened spectra of the first overtone Q(1) line of the H₂ molecule near 1.2 μm were measured in the range of 20-80 kPa. Both absorption and dispersion spectra were recorded with the same cavity-enhanced spectroscopy instrument referenced to an optical frequency comb. Based on the Hartmann-Tran profile (HTP), the absorption and dispersion spectra were fitted independently, resulting in two sets of line profile parameters that are in good agreement. The intensities obtained by the two methods reached an accuracy of 0.15%, and they agree well with theoretical results. It is the first time that subpromille measurements of a rovibrational transition of the hydrogen molecule have been performed with two different methods. The work paves the way for SI-traceable high-precision molecular density measurements based on laser spectroscopy.

Dépendance isotopique des coefficients d'élargissement et de déplacement du CO₂ par l'air : mise en évidence expérimentale et théorique pour le ¹³CO₂ et le ¹²CO₂

Didier Mondelain,^a Alain Campargue,^a Robert R. Gamache,^b

Jean-Michel Hartmann,^c Fabien Gibert,^c Georg Wagner,^d Manfred Birk,^d Christian Röske,^d

^a CNRS, LIPhy, Université Grenoble Alpes, Grenoble, France

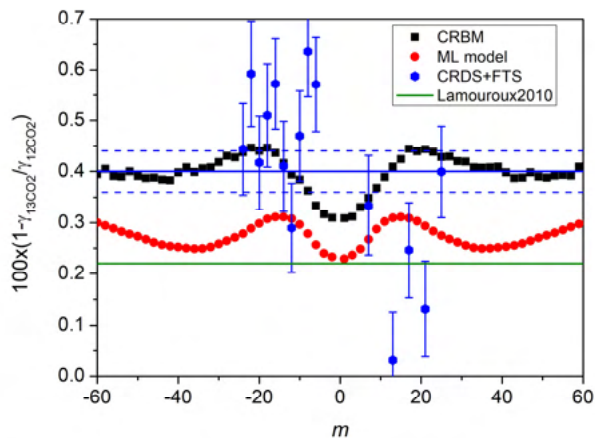
^b Department of Environmental, Earth, and Atmospheric Sciences, University of Massachusetts Lowell, USA

^c Laboratoire de Météorologie Dynamique/IPSL, CNRS, Ecole polytechnique, Institut Polytechnique de Paris, Sorbonne Université, Ecole Normale Supérieure, Université PSL, F-91120 Palaiseau, France

^d Remote Sensing Technology Institute, German Aerospace Center (DLR), Germany

Quinze transitions de la bande 20012-00001 du ¹³CO₂ dans l'air ont été enregistrées à l'aide d'un spectromètre CRDS relié à un peigne de fréquence optique. En parallèle, des mesures du ¹²CO₂ dans l'air ont été réalisées avec un spectromètre à transformée de Fourier pour les transitions appartenant à la même bande afin de comparer les coefficients d'élargissement et de déplacement de raie induits par l'air pour les deux isotopologues. Un effet isotopologue d'environ 0,4% est démontré pour les coefficients d'élargissement de l'air. À notre connaissance, cette observation constitue la première preuve expérimentale d'un effet isotopique sur les coefficients d'élargissement de l'air du CO₂ (qui sont généralement supposés identiques dans les bases de données spectroscopiques).

Sur le plan théorique, un raffinement du modèle simple décrit en annexe de [Lamouroux et al. JQSRT 111;2010:2321] est proposé, ce qui permet la détermination de $\gamma(^{13}\text{CO}_2)$ à partir de $\gamma(^{12}\text{CO}_2)$. De plus, des calculs de type Robert-Bonamy-Ma (CRBM) ont été effectués pour le ¹²CO₂ et le ¹³CO₂ en collision avec N₂ ou O₂ pour cette bande. A partir de ces données CRBM, les coefficients d'élargissement et de déplacement ont été calculés pour les systèmes ¹²CO₂-air et ¹³CO₂-air. L'effet isotopique ainsi obtenu est en bon accord avec les coefficients d'élargissement de l'air tandis que le modèle simple conduit à un effet isotopique légèrement plus faible.



Dépendance isotopique du coefficient d'élargissement par l'air obtenue à partir des mesures FTS (¹²CO₂) et CRDS (¹³CO₂) et des calculs CRBM.

Détection de radicaux organiques complexes au laboratoire via spectroscopie sub-millimétrique

Rosemonde Chahbazian^a, Luan Juppet^a, Olivier Pirali^a

^a *Université Paris-Saclay, CNRS, Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, 91405 Orsay, France*

Les molécules radicalaires sont omniprésentes dans les réactions chimiques d'environnements très variés (combustion, astrochimie, atmosphères planétaires). La réactivité importante de ces espèces rend difficile leur caractérisation par spectroscopie à haute résolution et de nombreuses approches instrumentales ont été développées pour obtenir des données expérimentales cruciales pour comprendre les structures moléculaires et initier d'éventuelles détections en astrophysique. Récemment nous avons développé un dispositif expérimental qui repose sur la déshydrogénation de molécules organiques complexes par collision avec des atomes de fluor pour synthétiser de manière spécifique des radicaux de grande taille directement dans la cellule d'absorption. Pour enregistrer les spectres de ces espèces sur une grande gamme spectrale, tout en s'affranchissant des spectres denses des précurseurs, nous utilisons un spectromètre sub-millimétrique/THz associé à une détection sensible à la polarisation de la radiation THz. Cet ensemble expérimental nous a permis de caractériser pour la première fois la structure rotationnelle de nombreux radicaux organiques « de grande taille ».

Spectroscopie moléculaire sub-Doppler dans le THz

Luan Juppet^a, Olivier Pirali^a

^a *Université Paris-Saclay, CNRS, Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, 91405 Orsay, France*

Les mesures de spectroscopie de précision de diverses familles de molécules présentent un intérêt croissant pour des applications telles que les observations de dynamique de sources astrophysiques, la physique fondamentale et la physique moléculaire. Des spectromètres à haute résolution, référencés à des standards de fréquence permettent d'obtenir des données expérimentales de grande qualité dans des gammes spectrales couvrant le visible, l'infrarouge proche, l'infrarouge moyen et la région micro-onde. La gamme sub-millimétrique/THz est plus difficile d'accès et plusieurs développements instrumentaux sont en cours dans la communauté de spectroscopie moléculaire. Ce poster présentera nos travaux prospectifs permettant d'enregistrer des spectres dans des conditions sub-Doppler de petites molécules stables et radicalaires dans cette gamme sub-millimétrique/THz ainsi que les analyses spectroscopiques en cours.

Dual Comb Spectroscopy using a freerunning bidirectionnal Ti:Sa laser for molecular spectroscopy in the UV range

Abel Feuvrier^a, Huu Dat N'Guyen^a, Jérôme Morville^a, Patrick Rairoux^a, Sandrine Galtier^a

^a Université de Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, Institut Lumière Matière, 69622 Villeurbanne

La spectroscopie à double peigne de fréquences UV (UV-DCS) est intéressante dans le cadre de la climatologie et de l'étude de la qualité de l'air, parce qu'elle combine haute résolution spectrale et temps d'acquisition courts, ce qui permet de résoudre les bandes des différents gaz traces atmosphériques absorbant dans l'UV proche tout en s'affranchissant des fluctuations de l'atmosphère [1].

Notre dispositif utilise une cavité laser en anneau bidirectionnelle Ti:Sa émettant autour de 800 nm. Ses deux directions d'émission constituent les deux peignes de fréquences dont le battement, détecté par une photodiode amplifiée, permet d'utiliser la spectroscopie à double peigne sans aucune boucle de rétroaction ou dispositif de stabilisation de l'émission [3].

Nous avons obtenu une preuve de fonctionnement de spectroscopie DCS avec cette source laser dans le proche IR avec la bande A du dioxygène, observée avec une résolution inférieure à 1.5 GHz pendant une durée d'acquisition de 5 ms [3,4].

Dans l'UV, atteint par doublage de fréquence, nous avons obtenu une preuve de fonctionnement en utilisant un étalon d'intervalle spectral libre de 88 GHz. Nous présenterons les nouveaux résultats spectroscopiques dans l'IR ainsi que les premiers résultats dans l'UV.

Bibliographie :

1. I. Coddington et. al., *Optica* **3**, 4 (2016)
2. C. Pivard, PhD thesis, UCBL Lyon 1 (2021)
3. S. Galtier et. al., *Optics Express*, **30**, 12 (2022)
4. A. Feuvrier et al, *EPJ Web of Conferences* 287, 07019 (2023)

Exploring the Rotational Spectrum Of ^{17}O Isotopic Formamide and Its Astronomical Significance

Ning CHEN,^a Laurent Margulès,^a Roman Motiyenko,^a Brian Hays,^a Manuel Goubet,^a Jean-Claude Guillemin,^b Arnaud Belloche,^c

^a *Univ. Lille, CNRS, UMR 8523 - PhLAM - Physique des Lasers Atomes et Molécules, F-59000 Lille, France*

^b *UMR 6226 CNRS -ENSCR, Institut des Sciences Chimiques de Rennes, Rennes, France*

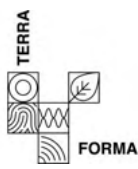
^c *Max-Planck-Institut für Radioastronomie, Auf dem Hügel 69, 53121 Bonn, Germany*

Since its first detection in the interstellar medium (ISM) in 1971 [1], formamide (NH_2CHO) has become a molecule of critical importance to both astrochemistry and prebiotic chemistry, particularly in hot core regions where it is notably abundant. Rotational spectroscopic studies of formamide have been conducted since 1955 [2], covering the normal species and various isotopologues, including ^{13}C , ^{15}N , and ^{18}O [3, 4]. The ReMoCA (Re-exploring Molecular Complexity with ALMA) survey reported the first interstellar detections of $\text{NH}_2\text{CH}^{18}\text{O}$ and $^{15}\text{NH}_2\text{CHO}$ in Sgr B2(N) [5]. Notably, the lines of $\text{NH}_2\text{CH}^{18}\text{O}$ identified in the survey exhibited high signal-to-noise ratios, suggesting the potential to detect lines of the ^{17}O isotopologue of formamide. This possibility motivates further laboratory measurements.

In this work, we present the millimeter-wave absorption spectrum of the ^{17}O isotopic formamide ($\text{NH}_2\text{CH}^{17}\text{O}$), primarily in the 150–500 GHz range, with additional data collected between 50–110 GHz at higher resolution. Our spectral assignments cover the ground state ($0 \leq J \leq 29$, $K_a \leq 22$) as well as the first excited vibrational state (ν_{12} , $2 \leq J \leq 34$, $0 \leq K_a \leq 21$). We also examined the hyperfine structure associated with the nuclear spins in the ground state and derived nuclear quadrupole coupling constants for both ^{14}N and ^{17}O . These new spectroscopic measurements provide essential guidance for high-sensitivity searches for ^{17}O -formamide in interstellar sources such as Sgr B2(N).

References

- [1] R. H. Rubin, G. W. Swenson, R. C. Benson, H. L. Tigelaar, W. H. Flygare, *Astrophys. J.* 39, L1–L4 (1971).
- [2] R. J. Kurland, *J. Chem. Phys.* 23(11), 2202–2203 (1955).
- [3] A. V. Kryvda, V. G. Gerasimov, S. F. Dyubko, E. A. Alekseev, R. A. Motiyenko, *J. Mol. Spectrosc.* 254(1), 28–32 (2009).
- [4] R. A. Motiyenko, B. Tercero, J. Cernicharo, L. Margulès, *Astron. Astrophys.* 548, A7 (2012).
- [5] A. Belloche, R. T. Garrod, H. S. P. Müller, K. M. Menten, I. Medvedev, J. Thomas, Z. Kisiel, *Astron. Astrophys.* 628, A10 (2019).



JSM2025



Journées de Spectroscopie Moléculaire Grenoble, 10-12 mars 2025

Un nouveau spectromètre infrarouge à absorption directe pour la mesure du CO₂ et du δ¹³CO₂ : application à la glaciologie et aux environnements aquatiques

Y.YAHIAOUI¹, R.GRILLI¹, F.MICHEL¹, G.TESTE¹, S.KASSI², E.CAPRON¹

¹ Université Grenoble-Alpes, CNRS, IRD, Grenoble INP, INRAE, IGE, Grenoble, France

² Université Grenoble-Alpes, CNRS, LIPhy, Grenoble, France

E-mail: younes.yahiaoui@univ-grenoble-alpes.fr et roberto.grilli@cnrs.fr

Résumé

L'étude de la distribution et des échanges de carbone dans les différents réservoirs (c.à.d plantes, animaux, atmosphère, océan) est importante pour comprendre son lien avec les changements climatiques, tant dans le présent que dans le passé.

Les carottes de glace sont des archives importantes pour retrouver les variations atmosphériques passées des gaz à effet de serre. Le projet Beyond EPICA-Oldest Ice Core (BE-OIC), actuellement en cours, fournira des carottes de glace de plus d'un million d'années, ce qui permettra notamment de couvrir la transition du milieu du pléistocène, cette dernière ayant entraîné un changement fondamental dans le comportement des cycles glaciaires-interglaciaires. Cependant, en raison de la compression mécanique subie par la glace profonde, on s'attend à ce que l'histoire du climat sur une période de ~15 000 ans soit contenue dans seulement 1 m de profondeur. Ainsi, cela contraint fortement la quantité d'échantillons disponibles et la résolution temporelle perceptible. En outre, des travaux récents basés sur des enregistrements de CO₂ à haute résolution ont mis en évidence de nombreuses augmentations de la concentration du CO₂ atmosphérique à l'échelle centennale survenues au cours des 500 000 dernières années. Pour décrypter leur origine, des mesures de la composition isotopique du CO₂ (¹³CO₂) sont désormais nécessaires. Dans les environnements aquatiques, la signature isotopique du CO₂ fournit également des contraintes utiles pour suivre la séquestration, le transport et la transformation du carbone et pour quantifier les dynamiques de flux entre les différents réservoirs.

Pour répondre à ces exigences, nous développons à l'IGE un spectromètre à absorption directe dans le moyen-infrarouge. Cet instrument, simple et robuste, mesurera les concentrations de CO₂ ainsi que sa signature isotopique, le δ¹³CO₂, le tout avec un faible volume d'échantillons (<10nmol de CO₂). Les résultats préliminaires à une pression de travail de 50 mbar de gaz pour une longueur de trajet d'absorption de 40 cm démontrent que le spectromètre peut fournir une précision analytique de 0,01‰ (1σ) pour le δ¹³CO₂ avec ~ 1 minute de temps d'intégration. Nous travaillons actuellement sur la stabilité mécanique et thermique du système afin d'améliorer la reproductibilité et la justesse des mesures à long terme.

**Measurements and modeling of line parameters for the ν_3 ,
 $\nu_3 + \nu_6 - \nu_6$ and $2\nu_3 - \nu_3$ bands of methyl fluoride at 9.5 μm**

M.V. KHAN, **M. GUINET**, **D. JACQUEMART**, *Sorbonne Université, CNRS, MONARIS, UMR 8233, 4 place Jussieu, 75005 Paris, (France)*; **M. REY**, *Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique, UMR CNRS 7331, BP 1039, F-51687 Reims Cedex 2 (France)*; **A.V. NIKITIN**, *V.E. Zuev Institute of Atmospheric Optics, Russian Academy of Sciences, 1, Akademichesky Avenue, 634055 Tomsk, (Russia)*

The experimental FT spectra of natural CH_3F were analyzed at approximately 9.5 μm , where strong absorption of the ν_3 band can be observed. This band is approximately ten times stronger than the ν_6 band located near 1200 cm^{-1} . The ν_6 band has been previously studied [1] and is present in the HITRAN and GEISA databases, while the strong ν_3 band is absent from these databases. In this work, we present the measurements and a line-by-line analysis of absolute line intensities (never measured before) of the ro-vibrational transitions belonging to the strong ν_3 band as well as to the weaker $2\nu_3 - \nu_3$ and $\nu_6 + \nu_3 - \nu_3$ hot bands of $^{12}\text{CH}_3\text{F}$. Moreover, the ν_3 of $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ has also been observed and studied. Spectra were recorded with the Fourier transform spectrometer (resolution = 0.004-0.006 cm^{-1}) at room temperature in the spectral region from 950 cm^{-1} to 1103 cm^{-1} . Subsequently, a multispectrum fitting technique [2] was used to fit a series of spectra (six pressures ranging between 0.1 and 4 mbar) using the Voigt profile. Due to the density of transitions and strong overlap, accurate line positions of [3] were used and fixed during the fit when transitions were unresolved. For all lines, the self-broadening parameters were fixed to the values calculated by [1]. Line positions measured from well-resolved transitions were compared with calculations from the literature [3]. Retrieved line intensities were used to calculate the squared transition dipole moments and to observe and model their rotational behavior. Finally, a line list was generated that contains the transitions of the ν_3 , $2\nu_3 - \nu_3$ and $\nu_6 + \nu_3 - \nu_6$ bands of $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ and the ν_3 band of $^{13}\text{CH}_3\text{F}$. Line positions were derived from calculations [3], line intensities from the present work, and the self- and N_2 -broadening coefficients were modeled using the parameters obtained from [1] and [4], respectively. This line list was proposed for the 2024 HITRAN update.

Keywords — Methyl fluoride, Line intensities, Self and N_2 broadening coefficients, J and K-dependencies

References

- [1] D. Jacquemart, M. Guinet, *J. Mol. Spectrosc.* **185**, 12 (2016).
-

- [2] D. Jacquemart, *et al.*, *Eur. Phys. J. D* **14**, 15 (2001).
- [3] P. Pracna, A.V. Nikitin, *Private communication* **2021**, 2023
- [4] A. Barbouchi Ramchani, *et al.*, *J. Mol. Spectrosc.* **203**, 10 (2017).

Modélisation statistique de la relaxation électronique et vibrationnelle des hydrocarbures du milieu interstellaire

Damien Borja^{a,b}, Florent Calvo^a, Pascal Parneix^b et Cyril Falvo^{a,b}

^a *Laboratoire Interdisciplinaire de Physique, Université Grenoble Alpes, France*

^b *Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, Université Paris Saclay, France*

La présence d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH) dans le milieu interstellaire à été proposée il y a plus de 40 ans après l'observation de bandes d'émission infrarouges aromatiques (aromatic infrared bands, AIB) [1] et confirmée ensuite par la détection du Buckminster fullerène C60 [2]. Les AIB résultent du processus de chauffage stochastique durant lequel les molécules absorbent un photon UV ou visible, le plaçant dans un état électronique excité. Des processus non adiabatiques convertissent rapidement cette énergie sous forme vibrationnelle dans l'état électronique fondamental [3] et la molécule peut alors se relaxer par émission spontanée. Au-delà d'un tel schéma général, de nombreuses interrogations demeurent concernant le processus de chauffage stochastique et la nature, la dynamique et la stabilité des PAH alors qu'ils jouent un rôle essentiel dans la chimie du milieu interstellaire.

Plusieurs expériences menées récemment sur la dynamique de relaxation de PAH cationiques piégés dans des anneaux de stockage [4,5,6], montrent qu'elle dépend de la compétition entre plusieurs processus : émission spontanée, dissociation, isomérisation et fluorescence récurrente.

Dans cette contribution, nous présentons un modèle statistique de relaxation conjointe électronique et vibrationnelle et de spectroscopie d'émission des PAH en incluant ces différents processus en compétition. En particulier, nous discutons en détails l'importance du processus de fluorescence récurrente dans le cas du cation naphthalène.

[1] A. Léger and J. L. Puget. *Astron. Astrophys.* 137, L5 (1984).

[2] J. Cami, J. Bernard-Salas, E. Peeters, and S. E. Malek. *Science* 329, 1180 (2010).

[3] K. Sellgren, M. W. Werner, and H. L. Dinerstein. *Astrophys. J.* 271, L13 (1983).

[4] M. H. Stockett, J. N. Bull, H. Cederquist, S. Indrajith, M. Ji, J. Navarro Navarrete, H. T. Schmidt, H. Zettergren, and B. Zhu. *Nature Commun.* 14, 395 (2023).

[5] M. Saito, H. Kubota, K. Yamasa, K. Suzuki, T. Majima, and H. Tsuchida. *Phys. Rev. A* 102, 012820 (2020).

[6] J. Bernard, M. Ji, S. Indrajith, M. H. Stockett, J. E. Navarro Navarrete, N. Kono, H. Cederquist, S. Martin, H. T. Schmidt, and H. Zettergren. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 25, 10726 (2023).

Plateforme de mesure optique du dioxyde de carbone dissous dans l'eau de mer

Yongyong Hu¹, Patrick Augustin¹, Jingjing Wang², Kun Liu³, Ruyue Cui⁴, Hongpeng Wu⁴, Lei Dong⁴, Xiaoaming Gao³,
Marc Fourmentin¹, Tong Nguyen Ba¹, Weidong Chen^{1*}

¹Laboratoire de Physicochimie de l'Atmosphère, Université du Littoral Côte d'Opale, 59140 Dunkerque, France

²Jiangsu Key Laboratory of Advanced Laser Materials and Devices, Jiangsu Normal University, Xuzhou, 221116, China

³Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, 230031, China

⁴State Key Laboratory of Quantum Optics and Quantum Optics Devices, ILS, Shanxi University, Taiyuan 030006, China

*weidong.chen@univ-littoral.fr

L'échange de gaz entre l'océan et l'atmosphère joue un rôle essentiel dans le cycle global du carbone. L'océan est à la fois un puits majeur et une source importante de CO₂ atmosphérique. Ce processus d'échange régule l'équilibre du carbone terrestre et influence les systèmes climatiques à l'échelle mondiale. Comprendre les mécanismes d'échange du CO₂ à la surface de l'océan est indispensable pour évaluer avec précision la contribution de l'océan aux flux de carbone [1].

Ce travail présente le développement d'un capteur optique basé sur la spectroscopie d'absorption à diode laser accordable en fréquence (TDLAS) pour la mesure du CO₂ dissous dans l'eau de mer. Cette approche permet une mesure en temps réel des concentrations de CO₂ dans l'eau de mer afin d'évaluer la distribution du CO₂ et d'étudier les processus d'échange entre l'océan et l'atmosphère. La plateforme de détection développée utilise un laser DFB émettant à 2008 nm, couplé à une cellule multi-passe de 30 m [2], couplé à la technique de spectroscopie à modulation de longueur d'onde. Le CO₂ dissous dans l'eau de mer est extrait à l'aide d'un dispositif d'extraction à contacteur à membrane spécialement conçu au laboratoire. Figure 1 présente les spectres d'absorption 2f du CO₂ mesurés dans l'air ambiant et dissous dans l'eau de mer.

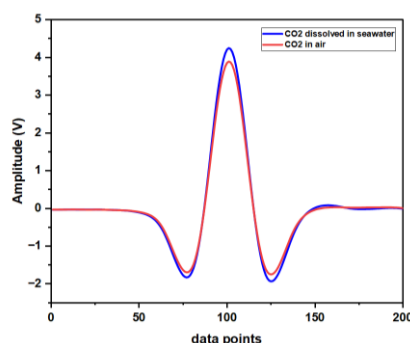


Figure 1. Mesures expérimentales des spectres d'absorption 2f du CO₂ dans l'air et dissous dans l'eau de mer.

Les performances de la plateforme de mesure du CO₂, les détails expérimentaux ainsi que les résultats préliminaires seront discutés et présentés.

Remerciements

Ce travail est partiellement financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) dans le cadre des projets Labex CaPPA (ANR-10-LABX-005) et ANR ICAR-HO2 (ANR-20-CE04-0003), par le projet européen H2020-ATMOS (accord de subvention Marie Skłodowska-Curie No. 872081), le programme régional CPER ECRIN, ainsi que de la Fondation Nationale des Sciences Naturelles de Chine (subvention No. 62235010). La Région Hauts-de-France et le Pôle Métropolitain de la Côte d'Opale sont chaleureusement remerciés pour leur soutien à la bourse de thèse.

Références

[1] Tim DeVries, "The ocean carbon cycle", *Annual Review of Environment and Resources* **47** (2022) 317-341.

[2] Kun Liu, Lei Wang, Tu Tan, Guishi Wang, Weijun Zhang, Weidong Chen, Xiaoaming Gao, "Highly sensitive detection of methane by near-infrared laser absorption spectroscopy using a compact dense-pattern multipass cell", *Sensors and Actuators B: Chemical* **220** (2015) 1000-1005.

Sections efficaces d'absorption Infrarouge de l'acide nitrique : Extension vers les basses fréquences et basses températures

Alexandre Voute,^a Laurent Manceron,^{a,b} Agnès Perrin,^c Fridolin Kwabia-Tchana^b

^a Ligne AILES, Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Départementale 128, 91190 Saint-Aubin, France.

^b Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques, Université Paris Cité, Université Paris-Est Créteil, CNRS, 75013 Paris, France.

^c Laboratoire de Météorologie Dynamique, Ecole Polytechnique, Sorbonne Université, Ecole Normale Supérieure, CNRS, 91128 Palaiseau, France.

Des nouvelles données ont été obtenues au Synchrotron SOLEIL, dans l'infrarouge proche à lointain, sur l'acide nitrique (HNO₃) avec une cellule multi-passages spécialement conçue pour mesurer les spectres d'absorption IR de gaz hautement corrosifs. Cela a permis de compléter et d'étendre les mesures existantes de sections efficaces d'absorption [1] vers le domaine infrarouge lointain, en particulier dans le domaine de 12 à 25 μm des fondamentales ν_6 à ν_9 . D'autre part, des mesures à plus haute résolution et à des températures de 230, 273 et 297 K ont aussi permis d'obtenir des sections efficaces sur le domaine de températures atmosphériques utiles pour cette molécule. Ces mesures pourront être importantes pour les futures missions satellitaires couvrant la radiation atmosphérique dans les domaines infrarouge lointain et moyen. Des mesures complémentaires dans l'infrarouge moyen nous ont aussi conduit à proposer une révision des sections efficaces dans ce domaine.

[1] Chackerian, C., Sharpe, S. W. and Blake, T. A. "Anhydrous Nitric Acid Integrated Absorption Cross Sections: 820 – 5300 cm⁻¹." *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **82** (2003) 429–441. DOI: [10.1016/S0022-4073\(03\)00168-7](https://doi.org/10.1016/S0022-4073(03)00168-7).

Spectromètre micro-onde de haute sensibilité pour la détection des états internes dans les espèces polyatomiques

Mathieu Manceau,^a Hemanth Dinesan,^a San Hoang Dang, Anne Cournol,^a Louis Lecordier,^a Matthieu Pierens,^a Alexander S. Shelkovnikov,^{a,b} Olivier Lopez,^a Sean Tokunaga,^a Benoît Darquié^a

^a *Laboratoire de Physique des Lasers, CNRS, Université Sorbonne Paris Nord, Villetaneuse, France*

^b *P. N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

Nous développons au laboratoire de physique des lasers (LPL) un spectromètre micro-onde (MW) simple et compact sur la gamme 2-20 GHz. Des premiers signaux de décroissance d'induction libre sur la transition rotationnelle $J=0 \rightarrow J=1$ à 12,163 GHz de la molécule d'OCS en guide d'onde et en cellule ont été obtenus démontrant des rapports signal sur bruit très élevés. Nous envisageons notre appareil comme un détecteur à haute sensibilité des populations d'états internes dans les molécules polyatomiques, notamment pour améliorer le SNR en spectroscopie MIR, par des expériences de type double résonance MIR-MW, en mesurant la population d'un état rotationnel, qui dépend de sa déplétion par la source MIR. Les prochains développements afin d'améliorer la sensibilité de détection consisteront à associer cet appareil avec notre dispositif de refroidissement par gaz tampon cryogénique ainsi qu'en l'ajout d'une cavité MW. Finalement, cet appareil s'avère aussi intéressant pour mettre en place une détection énantio-sélective **[1]** dans le cadre de l'expérience visant à mesurer la violation de la symétrie de parité dans les molécules chirales **[2]** par spectroscopie MIR ultra-résolue.

[1] Patterson, David, Melanie Schnell, and John M. Doyle. "Enantiomer-specific detection of chiral molecules via microwave spectroscopy." *Nature* 497.7450 (2013).

[2] Cournol, Anne, et al. "A new experiment to test parity symmetry in cold chiral molecules using vibrational spectroscopy." *Quantum Electronics* 49.3 (2019).

Spectroscopie haute résolution à temps de déclin à 8.45 μm , couplage optimisé par rétroaction optique sur le laser

Quentin Fournier*¹, Samir Kassi¹

¹ Université Grenoble Alpes / CNRS, LIPhy, 38400 Grenoble, France

Email: quentin.fournier@univ-grenoble-alpes.fr

Nous présentons le potentiel d'une technique innovante récemment développée dans le domaine de l'infrarouge moyen (MIR): la spectroscopie haute résolution à temps de déclin à 8.45 μm avec couplage optimisé par rétroaction optique sur le laser (LOFS-CRDS, *Linear Optical Feedback Stabilized Cavity Ring Down Spectroscopy*). Cette méthode repose sur la combinaison d'une double injection laser dans une seule cavité optique : un laser accordable dans le proche infrarouge (NIR) pour assurer un contrôle actif précis de la longueur de la cavité, grâce à un schéma de Pound-Drever-Hall (PDH) [1], et un laser à cascade quantique (QCL) accordable dans le MIR, opérant à 8.45 μm , pour effectuer la spectroscopie par OF-CRDS [2]. Cette configuration unique offre la possibilité d'enregistrer des spectres larges avec une résolution par pas typique de 8 MHz et une limite de détection de l'ordre de quelques 10^{-10} cm^{-1} . Une résolution spectrale de 20 kHz a également été atteinte, permettant ainsi la détection de *Lamb dips*, signatures spectrale sub-doppler. Cet instrument représente une avancée significative, répondant aux exigences de sensibilité et de haute résolution nécessaires à l'étude des profils spectraux moléculaires dans le MIR. Il peut également être adapté pour la détection extrêmement sensible de traces de gaz, ouvrant la voie à de nombreuses applications scientifiques et industrielles.

[1] E. D. Black, "An introduction to Pound–Drever–Hall laser frequency stabilization," *American Journal of Physics*, vol. 69, no. 1, pp. 79–87, Jan. 2001, doi: 10.1119/1.1286663.

[2] Q. Fournier, S. Kassi, D. Mondelain, H. Fleurbaey, R. Georges, and A. Campargue, "The water vapor self-continuum absorption at 8.45 μm by optical feedback cavity ring down spectroscopy," *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 315, p. 108875, Mar. 2024, doi: 10.1016/j.jqsrt.2023.108875.

Sub-kHz vibrational frequency measurements via mid-infrared saturation absorption spectroscopy

M.N. Ngo,^a S. Viel,^a Y. Liu,^a N. Cahuzac,^a E. Cantin,^a O. Lopez,^a D.B.A. Tran,^a R. Santagata,^a M. Tonnes,^b B. Pointard,^b M. Abgrall,^b L. Lorini,^b Y. Le Cog,^b H. Alvarez-Martinez,^{b,c} R. Le Targat,^b D. Xu,^b P.-E. Pottie,^b A. Amy-Klein,^a M. Manceau,^a B. Darquie,^a

^a *Laboratoire de Physique des Lasers, CNRS, Université Sorbonne Paris Nord, Villetaneuse, France*

^b *LNE-SYRTE, Observatoire de Paris, PSL Research University, CNRS, Sorbonne Universités, UPMC, Paris, France*

^c *Instituto y Observatorio de la Armada (ROA), Cádiz, Spain*

At LPL, a sub-Hz-level 10 μm quantum cascade laser (QCL) has been stabilized to an SI-traceable 1.54 μm metrology-grade frequency reference signal. This reference is provided by the French metrology institute and delivered via a noise-compensated 26-km-long fiber optic link of the REFIMEVE national research infrastructure¹. Using an erbium-doped fiber mode-locked optical frequency comb, the spectral purity and stability of the near-infrared (NIR) reference source are transferred to the mid-infrared (MIR) region, achieving a relative frequency uncertainty of 10^{-14} and QCL linewidth to 0.1 Hz^{2,3}. This ultra-stable MIR-QCL has been employed for high-resolution spectroscopy on various molecular species using sub-Doppler saturated absorption spectroscopy³. The system, operable within both optical cavities and multipass absorption cells, achieves line center frequency uncertainties ranging from a few kilohertz to a few ten hertz.

In this report, we present recent high-resolution spectroscopic studies of methanol, ammonia, and ethylene. These measurements significantly enhance and refine molecular databases and are as well steps toward testing fundamental physics. Current efforts include investigating potential variations in the electron-to-proton mass ratio and testing parity symmetry by measuring the tiny parity-violating energy differences between enantiomers of chiral molecules. Additionally, we discuss ongoing developments involving a new generation of MIR detectors⁴ and modulators⁵ to further advance spectroscopic measurement capabilities.

References

1. REseau Fibré METrologique à Vocation Européenne. <https://www.refimeve.fr/index.php/fr/>.
2. Argence, B. *et al.* Quantum cascade laser frequency stabilization at the sub-Hz level. *Nat Photonics* 9, 456–460 (2015).
3. Tran, D. B. A. *et al.* Near- to mid-IR spectral purity transfer with a tunable frequency comb: Methanol frequency metrology over a 1.4 GHz span. *APL Photonics* 9, 03081 (2024).
4. Saemian, M. *et al.* Ultra-sensitive heterodyne detection at room temperature in the atmospheric windows. *Nanophotonics* 13, 1765–1772 (2024).
5. Malerba, M. *et al.* Ultrafast (≈ 10 GHz) mid-IR modulator based on ultrafast electrical switching of the light–matter coupling. *Appl Phys Lett* 125, (2024).

The Zeeman effect in the green $e^6 - a^6$ system of FeH.

Timothy Blackmore^a, Allan Adam^b, Dennis Tokaryk^a, Patrick Crozet^{c*} and Amanda Ross^c

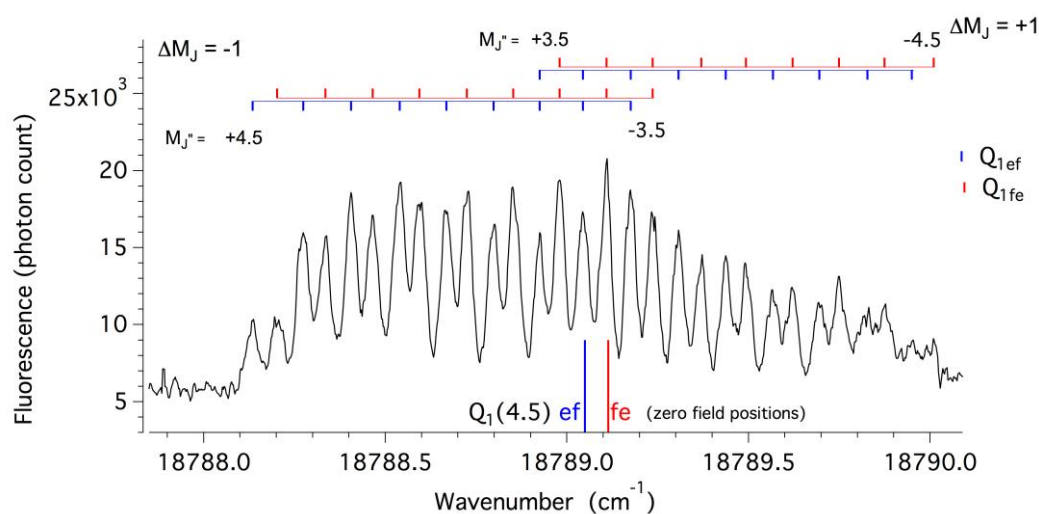
^a Department of Physics, University of New Brunswick, Fredericton, NB E3B 5A3, Canada.

^b Department of Chemistry, University of New Brunswick, Fredericton, NB E3B 5A3, Canada.

^c Institut Lumière Matière, Université Claude Bernard Lyon 1 & CNRS, 69622 Villeurbanne, France.

We investigate the Zeeman effect in the $e^6 - a^6$ system of FeH. The molecule has been produced by reaction of $\text{Fe}(\text{CO})_5$ with H atoms, and probed by a linear or circularly polarized laser beam using a selective detection scheme to counteract severe spectral congestion. The magnetic response has never been reported for either of these states, but based on earlier work on the quartet states, we anticipated rotation-electronic coupling somewhere intermediate between Hund's limiting cases a) and b) for both of them, and modelled the partially resolved structures assuming that effective electronic Landé factors for the $e^6\Pi$ state are lower than those for a^6 .

The field-free spectrum of the $e^6 - a^6$ system was extensively studied by the J.M. Brown group in the 1990's^(1,2). Their analysis located the lowest-lying sextet state a^6 just 1890 cm^{-1} above the $X^4\Delta$ electronic ground state, so absorption from metastable a^6 is expected to contribute to absorption features in cool stars and sunspots – and it does! We show that some unassigned features in a sunspot spectrum can be attributed to Zeeman-split $P(J'')$ lines in the $e-a$ system of FeH.



Zeeman splittings in the FeH $Q_1(4.5) e^6 - a^6$ 0-0 line recorded in linear polarisation at 7.1 kGauss.

References.

- (1) Goodridge et al J. Chem. Phys. 106 (12), 4823 (1997);
- (2) Wilson et al J. Chem. Phys. 115 (13), 5943 (2001)

* Retired

High resolution infrared measurements of furfural and dioxane using Fourier transform and quantum cascade laser spectroscopies coupled to supersonic jet and long path cell

Pierre Asselin^a, Sathapana Chawananon^a, Olivier Pirali^b, Manuel Goubet^c, Robert Georges^d, Anthony Roucou^e, Colwyn Bracquart^e, Maria Luisa Senent^f and Arnaud Cuisset^e

^a*Sorbonne Université, CNRS, MONARIS, UMR 8233, 4 place Jussieu, Paris, F-75005 France.*

^b*Université de Paris-Saclay, CNRS, Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, F-91405 Orsay, France,*

^c*Université de Lille, CNRS, UMR 8523 - PhLAM - Physique des Lasers Atomes et Molécules, F-59000 Lille, France.*

^d*Université de Rennes, CNRS, IPR (Institut de Physique de Rennes)—UMR 6251, F-35000 Rennes, France*

^e*Université du Littoral Côte d'Opale, UR4493, Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère, F-59140 Dunkerque, France*

^f*Departamento de Química y Física Teóricas, Instituto de Estructura de la Materia, IEM-CSIC, Serrano121, Madrid 28006; Unidad Asociada GIFMAN, CSIC-UHU, Spain.*

Furanes and dioxines are volatile organic compounds considered as atmospheric pollutants. Among them, furfural (C₅H₄O₂) produced by biomass combustion oxidizes easily in the atmosphere to form secondary organic aerosols, while 1,4-dioxane (C₄H₈O₂) is extensively released in the environment. There is a fundamental interest in monitoring these molecules in simulation chambers (CHARME at LPCA) to study the reactivity of furans with major oxidants but it requires knowledge of their rovibrational signatures through high-resolution experiments over a broad spectral range.

We report here a high resolution study of furfural and dioxane isomers on a wide infrared range (IR) combining the Jet-AILES set-up implemented at SOLEIL, and a room temperature long path cell, both coupled to a Fourier Transform Spectrometer (FTS), and the SPIRALES set-up available at MONARIS laboratory, a pulsed supersonic jet coupled to mid-IR quantum cascade lasers (QCL).

In the fingerprint region, several bands of *trans*- and *cis*-furfural were analyzed to derive reliable excited-state (ES) molecular parameters from global rovibrational fits distributed over 8 and 3 vibrational states, respectively. In the far-IR range, measurements of fundamental and related hot bands of low frequency vibrations enabled to determine vibrational energy levels, anharmonic coefficients and ES molecular parameters up to 700 cm⁻¹.

Last, rovibrational analyses of dioxane isomers highlight the complementarity between supersonic jet set-ups coupled to broadband FT and narrow band QCL infrared spectroscopies to characterize large molecules relevant for atmosphere science.

Spectroscopie moléculaire haute résolution de la molécule d'ammoniac

P. Cacciani

Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules, CNRS, UMR 8523 Université Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

La molécule d'ammoniac NH_3 est une molécule simple comportant 4 atomes, avec une structure pyramidale triangulaire où les 3 atomes d'hydrogène forment la base et l'atome d'azote son sommet. Son étude reste un défi pour les théoriciens dû au mouvement interne physiquement possible connu comme le retournement du parapluie.

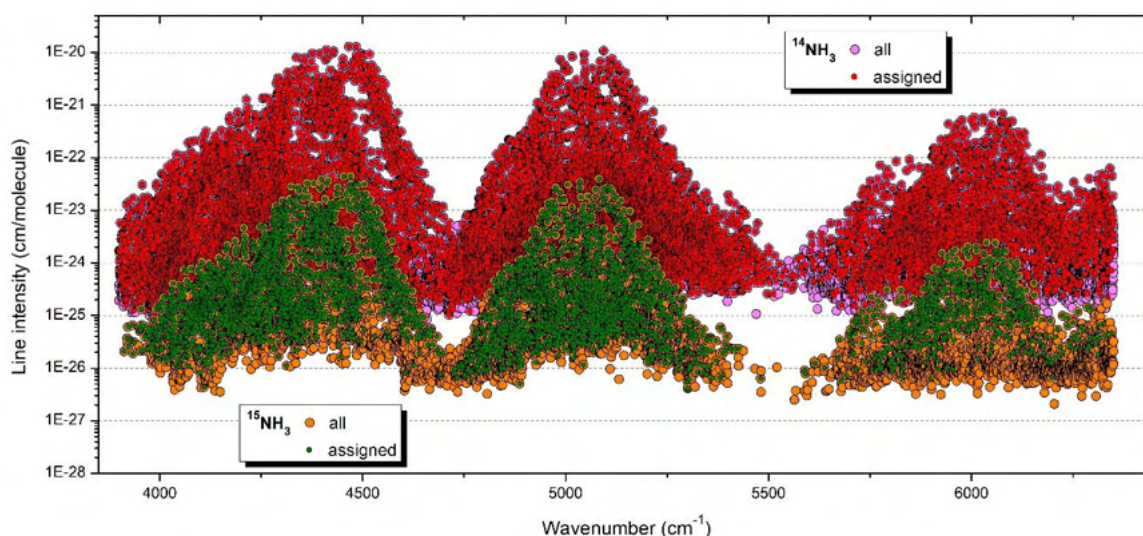
Outre cette importance fondamentale, il est aussi d'une importance pratique. Synthétisé à partir de diazote et de dihydrogène (procédé Haber-Bosch), il est utilisé comme réfrigérant et à la production d'engrais pour l'agriculture. Sa production a doublé pendant l'ère industrielle et sa présence dans l'atmosphère et dans les milieux aquatiques en fait maintenant un polluant qu'il faut pouvoir mesurer et surveiller.

Présent en trop forte quantité dans l'eau il peut entraîner une prolifération végétale, un appauvrissement en oxygène et un déséquilibre de l'écosystème (eutrophisation). Impliqué dans la chimie de l'azote, il est reconnu qu'il contribue à la formation d'aérosols secondaires, nocifs pour la santé humaine.

Sa détection dans l'atmosphère nécessite la connaissance précise de sa spectroscopie, liste des raies d'absorption avec leurs intensités et aussi leur dépendance avec la pression et la température. Son étude en laboratoire est donc importante afin de fournir ces paramètres et les collecter dans les bases de données.

Une étape supplémentaire consiste à l'attribution de chaque transition, à savoir la connaissance des états de rotation, ou de vibration-rotation des états de départ et d'arrivée de ces transitions. Ceci peut s'effectuer grâce à des modèles paramétriques ajustés ou, lorsque l'énergie est telle que de nombreuses bandes de combinaison sont en interaction, par des calculs ab-initio. Cette information est cruciale pour connaître les spectres dans toutes les conditions de pression et de température.

Nous présenterons les difficultés expérimentales, l'obtention des données, leur analyse et les procédures utilisées dans la région du proche infrarouge pour l'attribution des transitions. Ces données pour les 2 isotopologues $^{14}\text{NH}_3$ and $^{15}\text{NH}_3$ seront prochainement incluses dans la base de données HITRAN.



Saturated Absorption: Reviewing and New Perspectives

Patrick Dupré^a

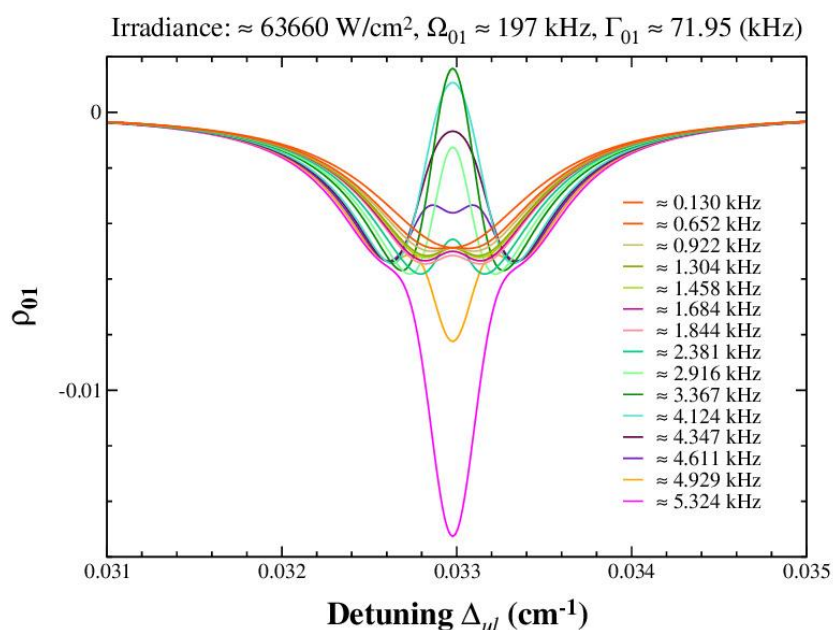
^a Grenoble, France

Saturated Absorption (SA) has been the subject of numerous theoretical and experimental studies since the event of the laser source. If the experimental observation of Lamb-dips and crossover resonances is now well established in various domains, the quantitative analysis of the data remains difficult and controverted. This mainly results from a lack of modeling formalism beyond perturbative approaches valid for weak saturation.

To overcome this lack of modeling we have developed a non-perturbative approach applicable to high saturation conditions. It is based on the density matrix formalism under collisional relaxations involving 3 coupled levels by 2 similar counter-propagating electromagnetic fields (EMF). Both, stationary EMF and Gaussian EMF are considered. The model deals with the total population conservation, and with the recoil frequency shift in the Doppler limit.

We will show conditions leading to analytical solutions (stationary solutions), or purely numerical solutions (population conservation and Gaussian EMF) before the Doppler integration.

These approaches have a high potential of applications in spectroscopy under even high nonlinear conditions (despite regions exhibiting unstable behaviors), including multi-level configuration and possibly Dressed molecular states.



Spectroscopie de Silane : Analyse des fréquences et des intensités de SiH₄ dans la région 800-2300 cm⁻¹

Raef KAMEL^{1,2}, Vincent BOUDON¹, Cyril RICHARD¹, Fridolin KWABIA TCHANA³

References

- [1] C. Richard and O. Ben Fathallah and P. Hardy and R. Kamel and M. Merkulova and M. Rotger and O.N. Ulenikov and V. Boudon., CaSDa24: Latest updates to the Dijon calculated spectroscopic databases, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **327**, 109127(2024), doi:<https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2024.109127>.

Spectroscopie haute résolution de trous brûlés spectraux dans les cristaux dopés terres rares à température cryogéniques

Yann Le Coq^{ab}, X. Lin^b, M. Hartman^b, B. Pointard^b, R. Le Targat^b, P. Goldner^c, S. Seidelin^d, B. Fang^b

^a CNRS, LIPhy, Université Grenoble Alpes, Grenoble, France

^b LNE-SYRTE, Observatoire de Paris, Université PSL, CNRS, Sorbonne Université, Paris, France

^c Chimie ParisTech, Université PSL, CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris, Paris, France

^d Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP and Institut Néel, 38000 Grenoble, France

Dans la perspective d'amélioration des performances des horloges atomiques optiques, il est nécessaire de disposer de lasers de très haute pureté spectrale, classiquement réalisés par asservissement sur cavité Fabry-Pérot de très haute finesse et stabilité. Cette technique atteint aujourd'hui cependant ses limites fondamentales, et diverses voies innovantes sont étudiées pour aller au delà. L'une de ces approches consiste à utiliser les raies spectrales ultra-fines (~kHz) que l'on peut obtenir par la technique de trou brûlé spectral dans des cristaux dopés terres rares à températures cryogénique (<20K). Je présenterai les expériences récentes faites au LNE-SYRTE dans ce contexte, réalisant pour la première fois la spectroscopie dans le domaine des températures sub-Kelvin. Des propriétés intéressantes sont obtenues : affinement des raies spectrales et insensibilité (au premier ordre) aux fluctuations résiduelles de températures [1] qui implique que leur effet est au niveau de 10^{-22} Je présenterai également la méthode innovante d'asservissement sur de telles structures spectrales par technique multi-hétérodyne utilisant la radio-logicielle [2]). Celle-ci permet de diminuer de nombreuses sources de bruit, et peut être utilisée pour d'autres systèmes physiques.

[1] Physical Review Letters 133, 183803 (2024), arXiv:2411.16687

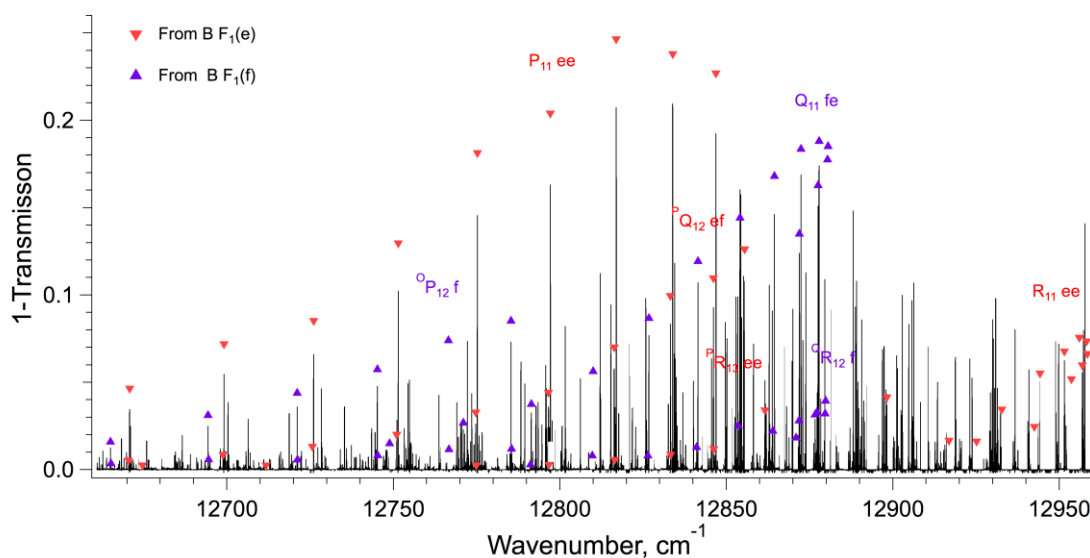
[2] Optics Express, 31, 38475 (2023), arXiv:2310.03446

Evidence for the $B^6\Pi$ state of CrH from a Vernier-filtered frequency comb cavity-enhanced absorption spectrum.

Jérôme Morville^a, Adrien Genoud^a, Patrick Crozet^{a*} and Amanda Ross^a

^aInstitut Lumière Matière, Université Claude Bernard Lyon 1 & CNRS, 69622 Villeurbanne, France.

We report progress on a cavity-enhanced absorption spectrum of CrH recorded from 760 to 790 nm, using a Ti:sa frequency comb source and Vernier filtering⁽¹⁾ to achieve broadband coverage close to Doppler resolution. The full spectrum was recorded in about 3 hours. With signal/noise ratios > 500 for the strongest lines, the spectrum reveals satellite features not reported in the literature^(2,3) for the $A^6\Sigma^+-X^6\Sigma$ system of ^{52}CrH , and contributions from ^{53}CrH (9.5% natural abundance). Many unassigned features remain. Some of them share ground-state combination differences with the A-X system, and can be given rotational assignments. The associated energy level patterns in this new excited state, presumed to be B^6 are very irregular, with one exception: the $F_1(f)$ spin component ($J = -3/2$). It is hard to label the other spin components, as there is no obvious spin-orbit splitting pattern in this spectrum. Comparing relative branch intensities in the CEAS spectrum with predictions from PGOPHER highlights intensity anomalies too. Ab initio calculations⁽⁴⁾ predict that the A^6+ , a^4+ and B^6 states lie close in energy and will be mixed by spin-orbit coupling; this probably explains the origins of the peculiarities in our spectrum. Preliminary fits to F_1 energy levels gives an approximate value for $B_{v=0}$ in B^6_1 of $5.48(2) \text{ cm}^{-1}$ slightly larger than the established value⁽¹⁾ for $v=0$ of A^6+ , confirming predictions⁽⁴⁾ by Ghigo & Roos.



Part of the Vernier-filtered CEAS spectrum of CrH. Known A-X transitions have been blanked out. Coloured markers illustrate transitions taken to be from the B^6 state. The P_{1ee} branch is 'too strong', and R_{ee} 'too weak', while the relative intensities of $^oQ_{1fe}$, $^oP_{12ff}$ and (weaker) $^oR_{12ff}$ branches from the f levels match expectations.

References.

- (1) C. Lu et al.; Photonics, 9 222 (2022) ; doi.org/10.3390/photonics9040222
- (2) C. W. Bauschlicher, et al.; J. Chem. Phys., 115, 1312-18, (2001); doi.org/10.1063/1.1377892
- (3) P. K. Chowdhury, et al.; Phys. Chem. Chem. Phys., 8, 822-26, (2006); doi.org/10.1039/b514188e
- (4) G. Ghigo, et al.; J. Chem. Phys., 121, 8194-200, (2004); doi.org/10.1063/1.1794631

*retired

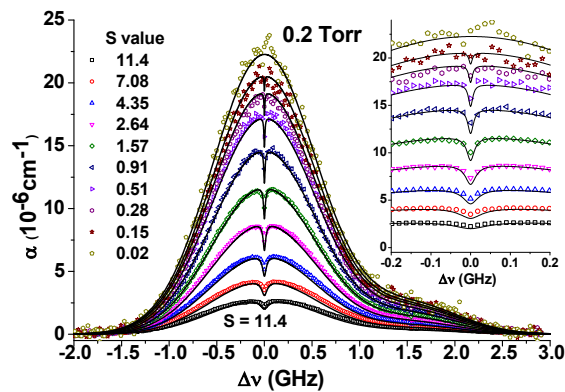
Une nouvelle méthode pour analyser le profil d'absorption optiquement saturé d'une raie enregistrée par CRDS

Nader Sadeghi^a Peter Macko^b et Daniele Romanini^a

^a Univ. Grenoble Alpes, CNRS, LIPhy, F-38000 Grenoble, France, E-Mail : nadersadeghi97@yahoo.com

^b Adresse Permanent: European Commission, Joint Research Centre (JRC), Ispra, Italy

Le profil d'absorption de la raie (${}^3P_0 - 3p[1\frac{1}{2}]_1$) 653.288 nm de néon, absorbée par les atomes métastable $Ne^*({}^3P_0)$, est enregistré par la technique CRDS en utilisant un laser monomode. $Ne^*({}^3P_0)$ est produit par une faible décharge dans néon (p de 0.1 à 3.2 Torr). Mettant à profit la décroissance continue au cours du temps de la puissance laser intra-cavité après l'arrêt de l'injection, les profils d'absorption aux différentes puissances ont pu être obtenus. Dans la figure ci-dessous (pour une pression $p=0.2$ Torr), le profil le plus bas est pour une puissance intra-cavité $P=224 \mu W$ et les profils suivants sont avec une diminution par facteur 2 de la puissance à chaque fois. Les atomes $Ne^*({}^3P_0)$ sont présents sur une longueur de 4 cm et leur densité, estimée quand $S=0$, est $6 \cdot 10^{12} m^{-3}$. Une nouvelle méthode de modélisation du phénomène de saturation qui inclut, pour la première fois, l'élargissement par puissance laser dans la largeur homogène de la raie pour déduire la densité spectrale, est proposée. Il reproduit parfaitement (trait noir) les profils enregistrés (symbole couleur). Le facteur de saturation est donné à gauche de la figure et la partie centrale de la raie, où le Lamb Dip apparaît, est agrandie dans l'encadré. Notre modèle, tient également compte des collisions de changement de vitesse et de l'échange de métastabilité avec Ne dans le niveau fondamental.



Abstract JSM2025 :

Arsène Kossov, Pierre Çarçal, ISMO

Laser action spectroscopy of isolated and micro-hydrated sugar-based photosensitizer model in gas phase

Sugars are a family of biomolecules that are ubiquitous in nature and in living organisms. Less studied than proteins, they play an important role in lots of processes such as energy storage, structural properties or molecular recognition. The latter is possible thanks to the hydrogen bonding networks created by the polar groups in the flexible structures of monosaccharides. Photosensitizers are conceived to take advantage of this potential, using sugar recognition role to target cancer cells and destroy them by irradiating the molecule with light.

We decided to study in isolated environment the structures of a photosensitizer model using mannose as a probe. We use conformer selective double resonance laser action spectroscopy to investigate the structural basis of molecular recognition at the molecular scale. Once the conformational preferences of the fully isolated molecules are identified, we reintroduce water molecules in a controlled manner in complexes formed by the photosensitizer model and water molecules to interrogate the effect of water on the structural properties leading to molecular recognition.

Vibrational spectroscopy experiments are interpreted by comparing the recorded vibrational spectra to computed vibrational frequencies of multiple generated structures in view of associating one calculated structure to each experimental spectrum. Deuterated water allows us to attribute more precisely the structures by isolating the spectroscopic signature of water OH stretching bands. The different structures we observed show the folding of the model in gas phase. The water might play a bridging role that could limit this folding.

Three-photon coherent spectroscopy: A pathway to forbidden transitions

M. Collombon, G. Hagel, M.Houssin and C. Champenois

Aix-Marseille Université, CNRS, PIIM, 13397 Marseille, France

A three-photon Coherent Population Trapping (CPT) is observed by the dark line it induces on the laser induced fluorescence of a laser-cooled ^{+}Ca ion cloud [1]. This dark line is the consequence of quantum interference between two competing transition pathways, simultaneously excited [2]. Through this method we are able to access the transition frequency of a forbidden transition (M1) at 1.8 THz ($162\ \mu\text{m}$). To maintain a phase coherence, the three laser involved are phase locked to the same optical reference through an optical frequency comb. Thanks to a comparison with the Refimeve+ signal, SI-referenced frequency measurement are carried out on the terahertz transition [3]. The preliminary results of figure 1. are showing a 8 kHz linewidth for the THz line, demonstrating the great potential of this three-photon technique to probe single-photon forbidden transition. In addition, tuning the effective wave-vector with the laser beam geometry offers a partial or complete reduction of the first order Doppler effect. All these features can make the three-photon resonance a useful technique to probe molecular transitions. After presenting the overall experimental apparatus and some of the key preliminary results, obtained on clouds of ^{+}Ca ions, we will discuss the main sources of shifts and broadening that we have identified.

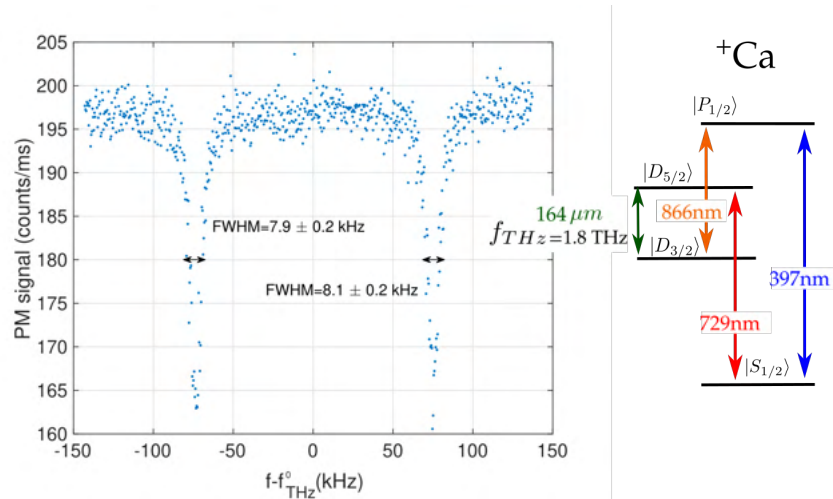


Figure 1: Laser-induced fluorescence collected at 397 nm. A dark line is observed when the CPT conditions are met on two Zeeman substates of $D_{3/2}$ and $D_{5/2}$. On the right side the energy levels involved in ^{+}Ca .

References

- [1] M. Collombon et al. “Experimental Demonstration of Three-Photon Coherent Population Trapping in an Ion Cloud”. In: *Phys. Rev. Applied* 12.3 (Sept. 2019), p. 034035. DOI: 10.1103/PhysRevApplied.12.034035.
- [2] Caroline Champenois, Giovanna Morigi, and Jürgen Eschner. “Quantum coherence and population trapping in three-photon processes”. In: *Phys. Rev. A* 74.5 (Nov. 2006). Publisher: American Physical Society, p. 053404. DOI: 10.1103/PhysRevA.74.053404.
- [3] Mathieu Collombon et al. “Phase transfer between three visible lasers for coherent population trapping”. en. In: *Opt. Lett.* 44.4 (Feb. 2019), p. 859. ISSN: 0146-9592, 1539-4794. DOI: 10.1364/OL.44.000859.

Development of a dual-comb spectrometer for greenhouse gases remote sensing

Romain Dubroeuq^{1,2}, Tobias D. Schmitt¹, Moritz Sindram³, Thomas Pfeifer²,
André Butz^{3,4,5}, Markus Oberthaler¹

¹Kirchhoff Institute for Physics (KIP), Heidelberg University, Heidelberg, Germany

²Max Planck Institute for Nuclear Physics (MPIK), Heidelberg, Germany

³Institute of Environmental Physics (IUP), Heidelberg University, Heidelberg, Germany

⁴Heidelberg Center for the Environment (HCE), Heidelberg University, Heidelberg, Germany

⁵Interdisciplinary Center for Scientific Computing (IWR), Heidelberg University, Heidelberg, Germany

Dual-comb spectroscopy (DCS) offers numerous advantages for trace-gas sensing, namely high sensitivity, high spectral resolution, broadband coverage and fast acquisition times. This enables the measurement of multiple species with high temporal resolution, which is of particular interest for remote sensing of greenhouse gases in high-gradient environments such as urban areas.

The latest developments of a near-infrared dual-comb spectrometer built from commercially available components and devices will be presented. Currently located in the laboratory, the DCS instrument will soon be transported to the roof of the institute for open-path measurements. It will monitor path-averaged greenhouse gases concentrations along a 1.5-km line of sight. Preliminary results and the performances of the instrument will be discussed, along with future perspectives.

Absorption à 3,4 μm dans la stratosphère de Titan : Contribution de l'éthane, propane, butane et des organiques hydrogénés complexes.

T. Cours, D. Cordier

Université de Reims-Champagne-Ardenne, GSMA, UMR 7331

La chimie organique complexe de l'atmosphère de Titan a été étudiée en profondeur par les observations de Cassini. Parmi elles, une série d'occultations solaires réalisées par l'instrument VIMS au cours des 13 années de Cassini a révélé une forte absorption centrée à $\sim 3,4 \mu\text{m}$. Plusieurs molécules présentes dans l'atmosphère de Titan génèrent des caractéristiques spectrales dans cette région du spectre, mais leurs contributions individuelles sont difficiles à démêler. Dans ce travail, nous quantifions la contribution des différentes espèces moléculaires à la bande à $3,4 \mu\text{m}$ en utilisant un modèle de transfert radiatif. L'éthane et le propane sont des composants importants de la bande mais ils sont insuffisants pour reproduire parfaitement sa forme. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et les hydrocarbures aromatiques polycycliques plus complexes comme les carbones amorphes hydrogénés (HAC) sont les candidats les plus plausibles car ils sont riches en liaisons C-H. La signature des HAP a déjà été détectée au-dessus d'environ 900 km, et ils sont reconnus comme des précurseurs de particules d'aérosols. De fortes similitudes entre les spectres individuels empêchent la dérivation des abondances. Cette étude est donc qualitative mais elle apporte une explication possible à l'observation de cette forte bande d'absorption.