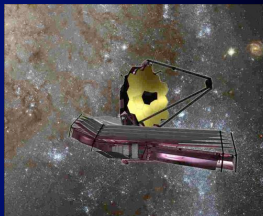


Atomes, Molécules, Solides



J. Alves 2001 VLT/FORS1



E. Dartois, ISMO, Orsay, France
emmanuel.dartois@u-psud.fr



Introduction

Atomes

Hydrogène et atomes hydrogénéoïdes
Modèle de Bohr
Niveaux d'énergie
Transitions
Ionisation
Recombinaison
structure fine et hyperfine
transitions
Diagrammes de Grotrian

Molécules

Molécules diatomique
Etats électroniques
Vibrationnels
Rotationnels

Extension au cas polyatomique

Solides

Introduction
Solides réfractaires (et très grosses molécules...)
Observation
Minéraux (compositions et phases)
≠ formes de matière carbonée et leur mode
d'émission/absorption (PAHs, fullérènes, HAC)

Solides volatiles

Manteaux de glace interstellaires
Observation
Formation
Abondances

Interactions gaz/grain et processus énergétiques

Réactions de surface
Photolyse UV (*, ambiante, induite par RC)
Rayonnement cosmique
Photodésorption UV (indirect)
Recombinaison radicalaire
Evolution thermique, sublimation

Introduction

Exemples de spectres, Abondances, Molécules détectées

Atomes

Hydrogène et atomes hydrogénéoïdes

Modele de Bohr

niveaux d'énergie

transitions

ionisation

recombinaison

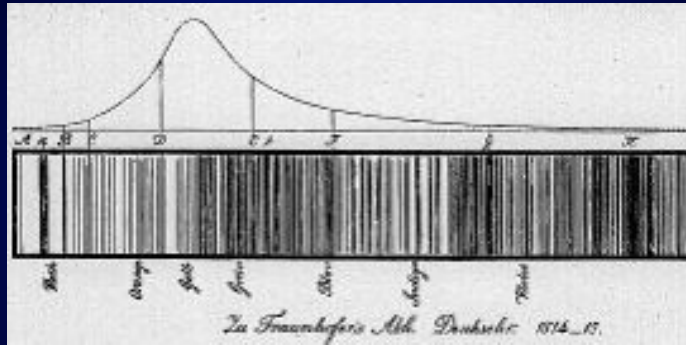
structure fine

Diagrammes de Grotrian

Introduction

Newton décompose le spectre de la lumière en 1672, mais l'un des premiers spectre « astrophysique » provient de l'analyse de J. Von Fraunhofer

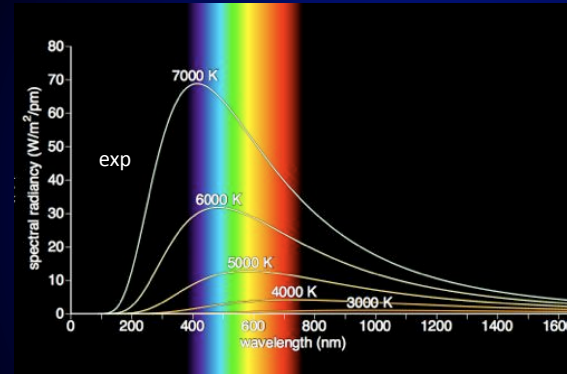




Premier spectre du soleil reproduit à la main en 1814 par Fraunhofer

Corps noir stellaire idéal

Les premiers objets d'étude : les étoiles



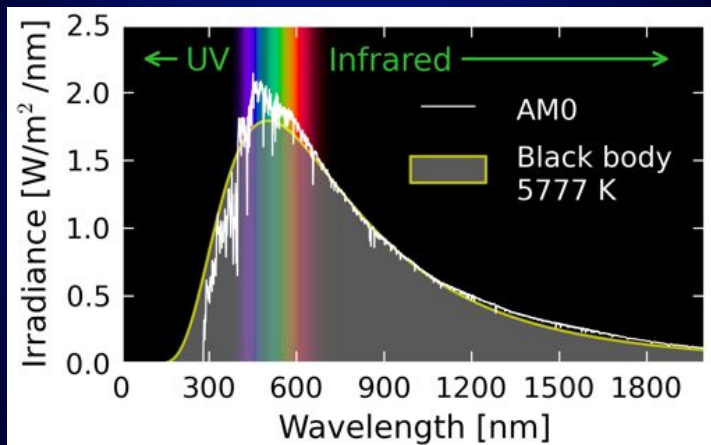
Spica : 23000 K
Soleil : 5800 K
Antares : 3400K

Spectre de corps noir associés aux différents températures de surface d'étoiles



Le soleil

Raies d'absorption dans le visible

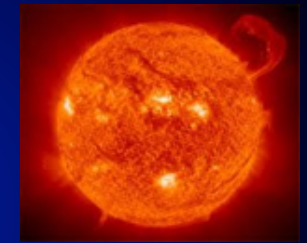


« Nouveaux » éléments découverts dans l'espace

Nébulium

Coronium

Hélium



William Huggins in 1864
Raies en émission à
495,9 nm et 500,7 nm
(Nébulose de l'œil de chat)

Observé en 1869
Eclipse solaire
(Young/Harkness)
En émission à 530,3 nm

Janssen, puis Lockyer,
Franckland
en 1868 à 587,49 nm
chromosphère

En fait

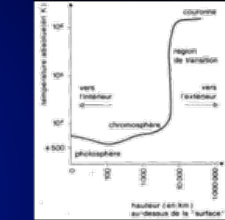
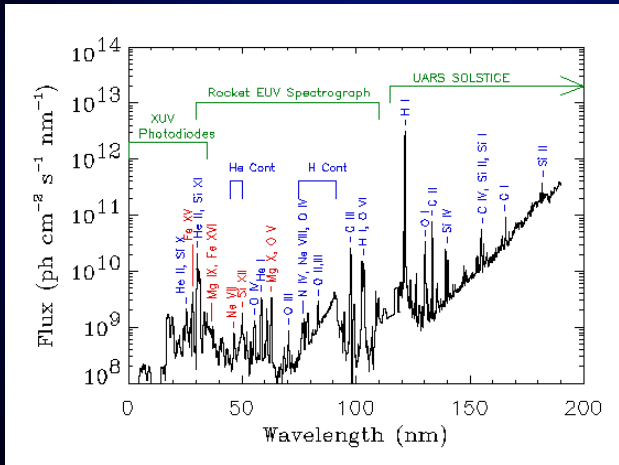
?

?

Ramsay 1895 isole l'He au
labo et observe la même
raie -> He

Le soleil

Dans le domaine ultraviolet

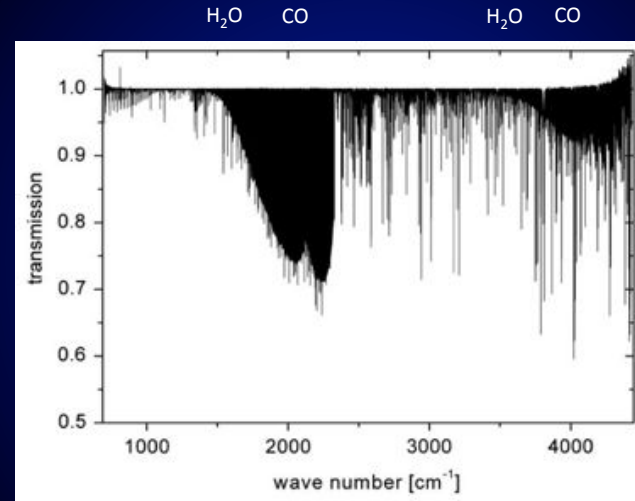


Rocket LASP/CU Colorado

Raies en émission couronne, chromosphère, transitions e-nique

Le soleil

Dans le domaine infrarouge

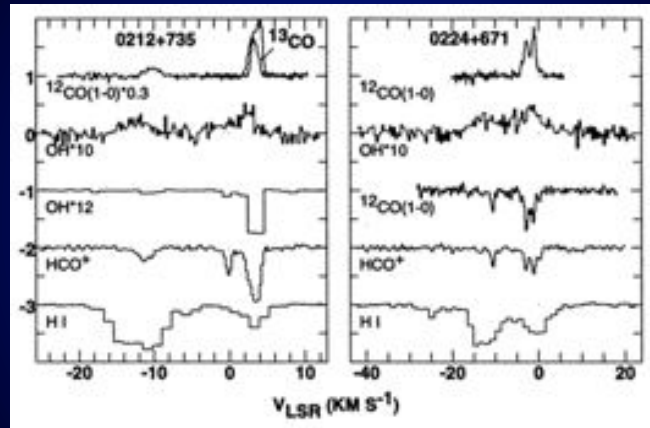


Hase et al 2010, JOSRT

Raies moléculaires

Absorption du milieu diffus

Dans le domaine radio



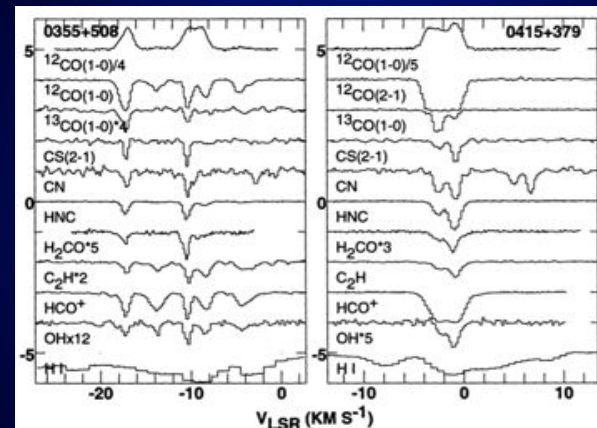
Liszt et al. 1999

Transition milieu diffus atomique / milieu moléculaire ?

Cinématique des absorptions atomique et moléculaire pas en accord total

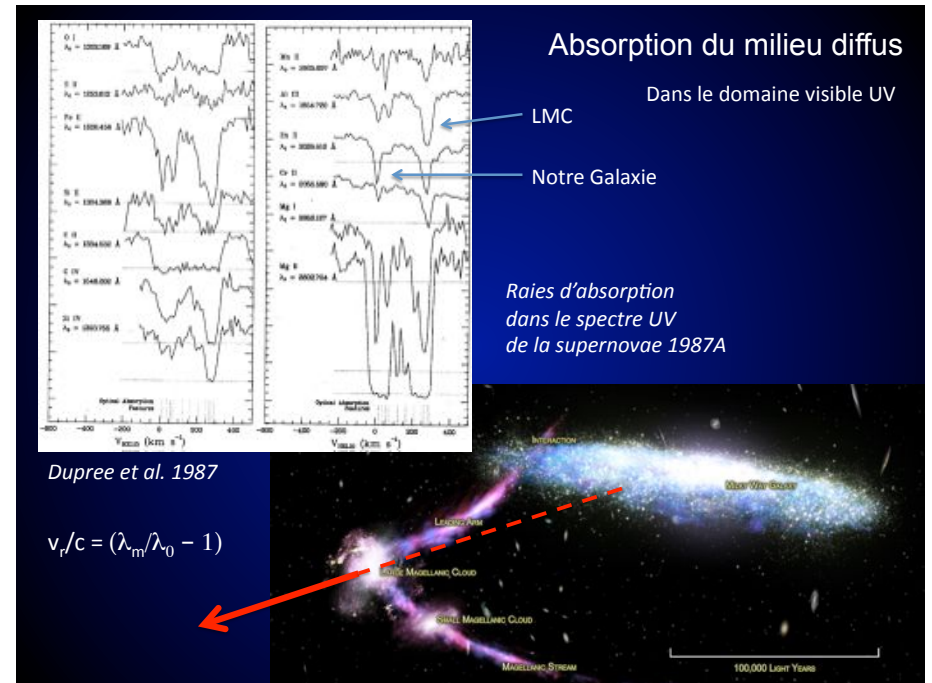
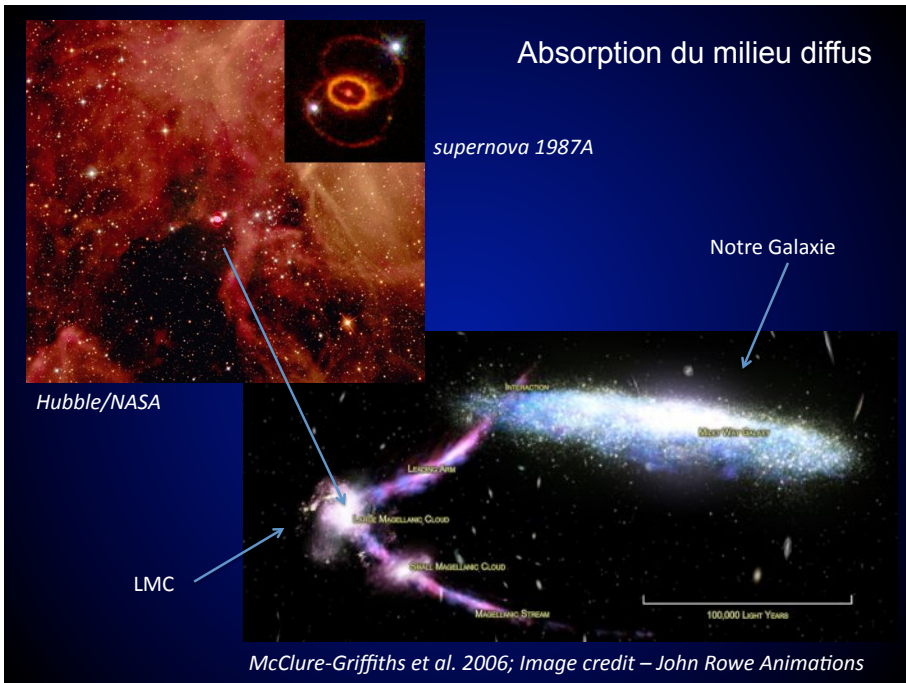
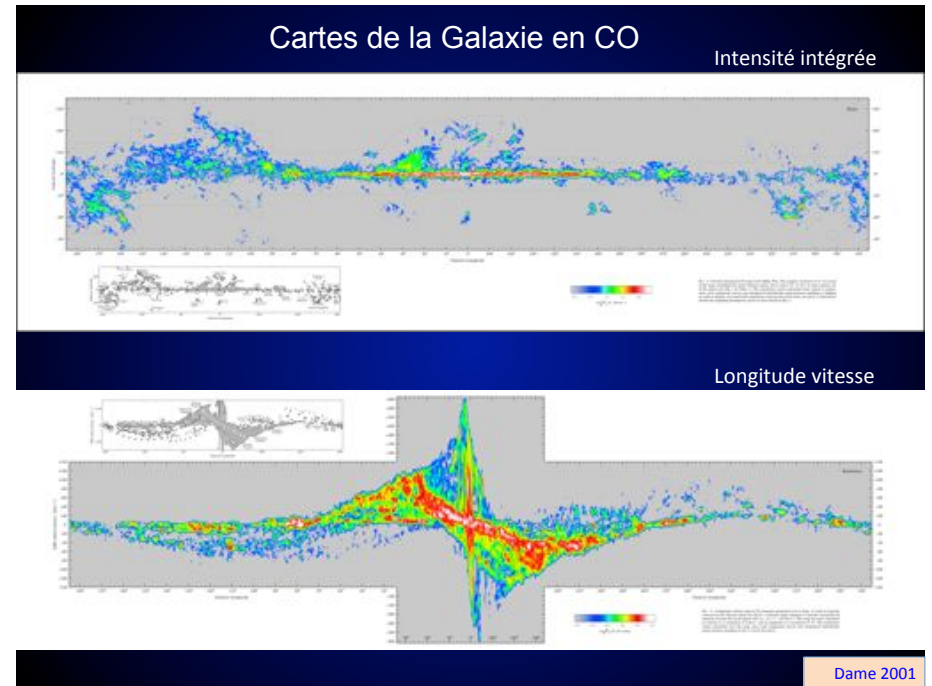
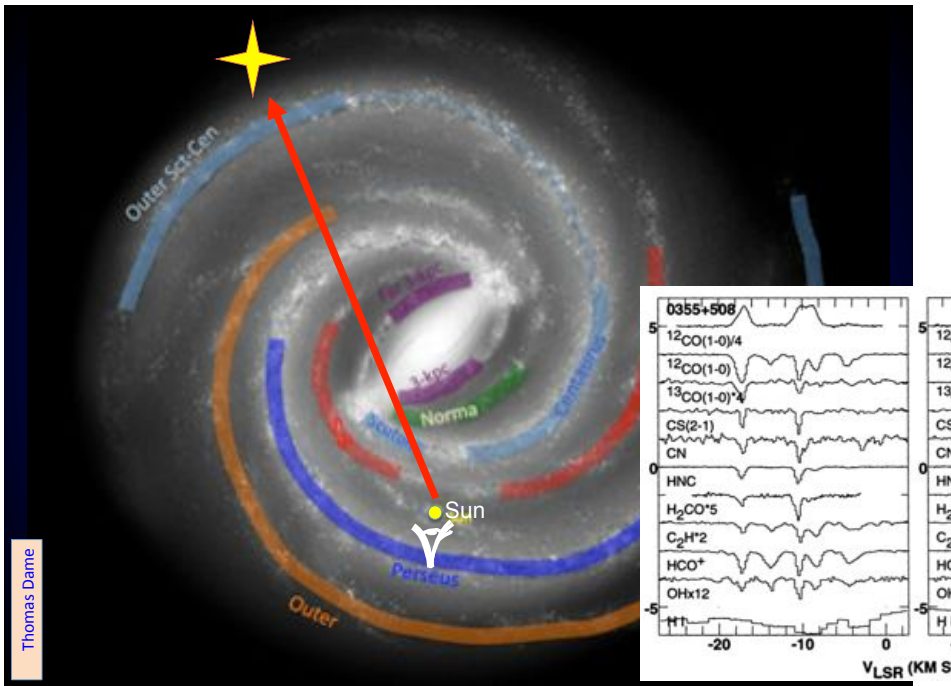
Absorption du milieu diffus

Dans le domaine radio

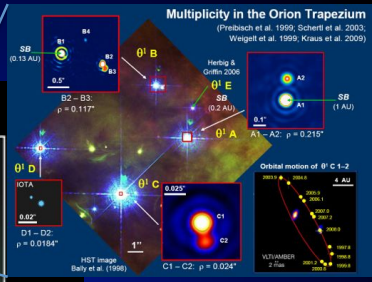
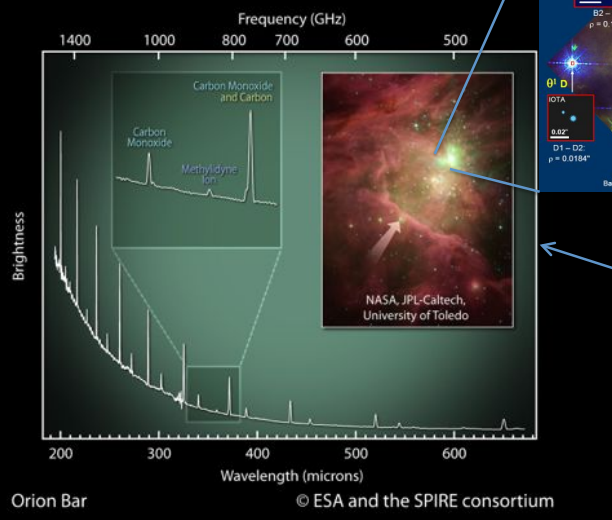


Liszt et al. 1999

Raies rotationnelle moléculaire dans le spectre radio d'étoiles brillantes ou extragalactique continuum



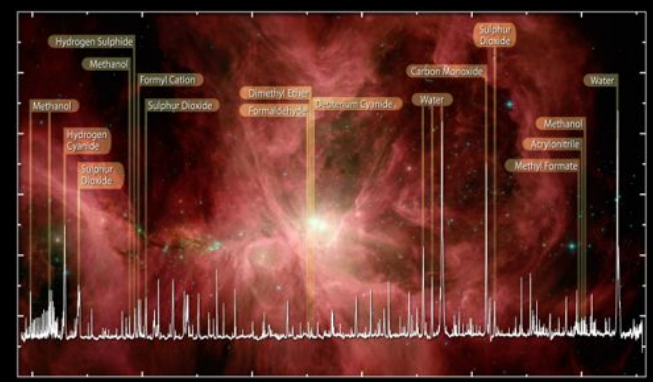
Spectres dans l'IR lointain



Orion Bar © ESA and the SPIRE consortium

Nébuluse d'Orion (IR/ Spitzer et spectre IR lointain / Herschel)

Spectres dans l'IR lointain

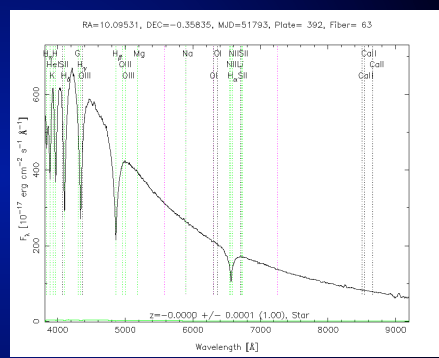
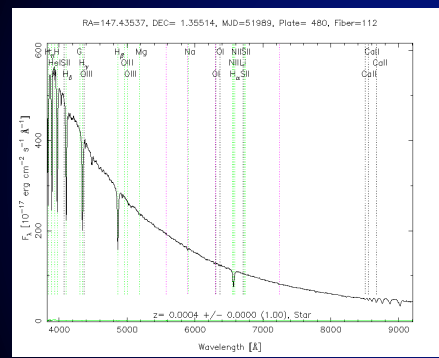


HIFI Spectrum of Water and Organics in the Orion Nebula © ESA, HEXOS and the HIFI consortium E. Bergin

Nébuluse d'Orion (spectre IR lointain / Herschel/HIFI)

Differents profils de raies

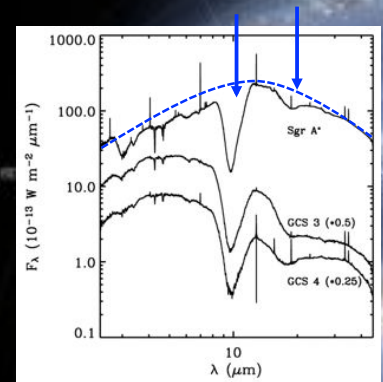
Effets de la pression (étoiles, atmosphères planétaires)



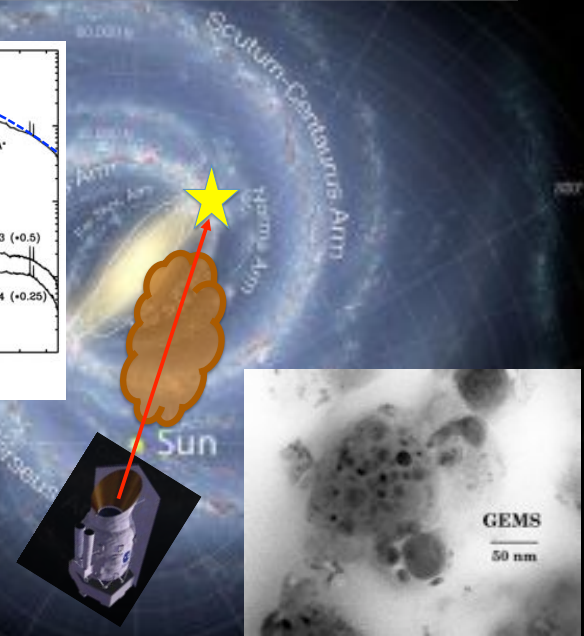
Sloan Digital Sky Survey

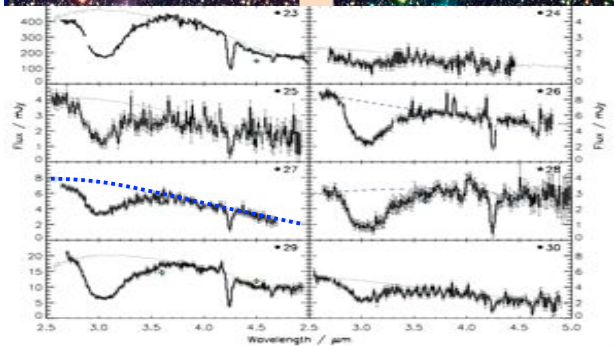
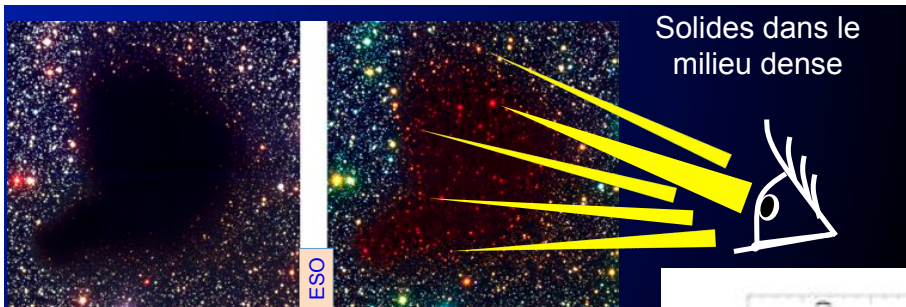
Etoile de type A versus Naine blanche

Solides interstellaires dans le milieu diffus

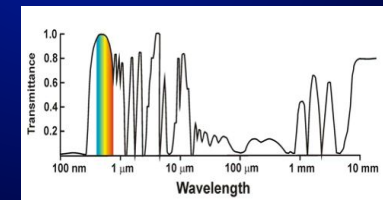
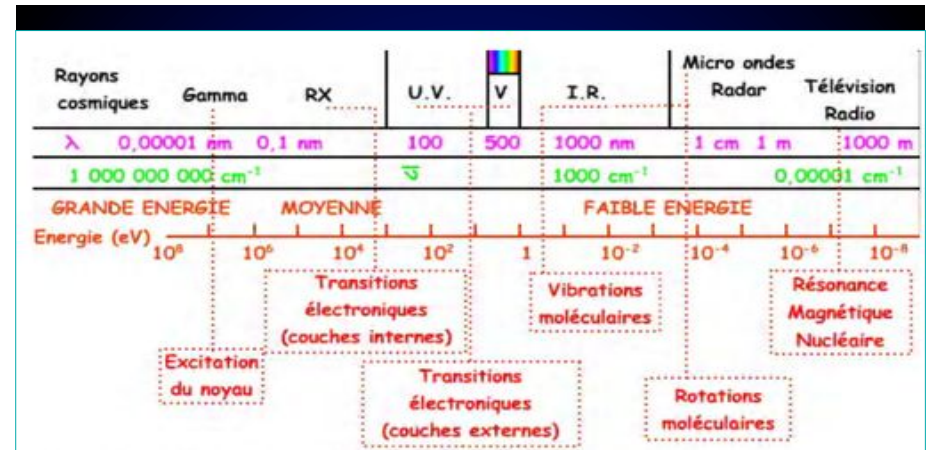
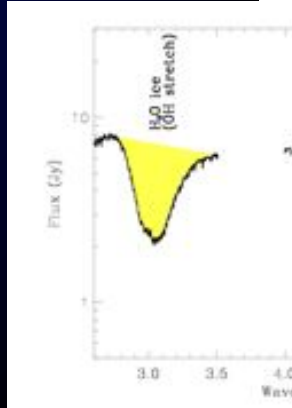


Kemper et al. 2004





e.g. Noble et al. 2013; Knez et al. 2005, Bergin et al. 2005



Spectres observés et information spectroscopique

La connaissance des états physiques indispensable :

le spectre du soleil est dominé par des raies d'espèces ionisées peu abondantes

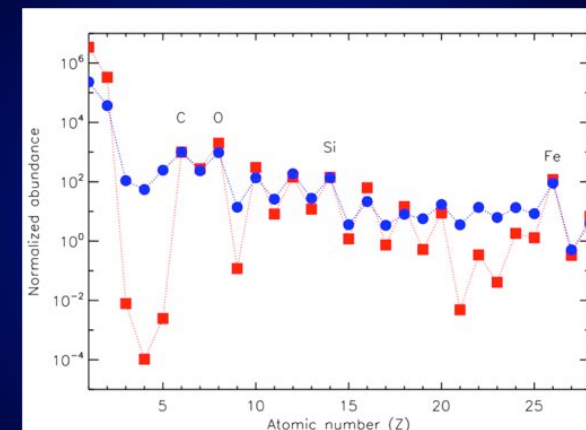
Conditions physiques:

- Etats d'ionisation
- Densité
- Température
- Vitesses
- Composition

Des conditions parfois très éloignées des mesures directes du laboratoire :

Systèmes isolés

Abondance des éléments



Solaire et dans les rayons cosmiques

Molécules et radicaux détectés dans le MIS et le MC (~200)

2 atoms	3 atoms	4 atoms	5 atoms	6 atoms	7 atoms	8 atoms	9 atoms	10 atoms	11 atoms	12 atoms	>12 atoms
H ₂	CO	C ₂ H	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₈	C ₂ H ₁₀	C ₂ H ₁₂	C ₂ H ₁₄	C ₂ H ₁₆	C ₂ H ₁₈
HF	CO ₂	HCN	H ₂ O	H ₂ CO	H ₂ CO ₂	H ₂ CO ₃	H ₂ CO ₄	H ₂ CO ₅	H ₂ CO ₆	H ₂ CO ₇	H ₂ CO ₈
NO	CO ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₈	C ₂ H ₁₀	C ₂ H ₁₂	C ₂ H ₁₄	C ₂ H ₁₆	C ₂ H ₁₈	C ₂ H ₂₀
C ₂ H ⁺	C ₂ H ₃ ⁺	C ₂ H ₅ ⁺	C ₂ H ₇ ⁺	C ₂ H ₉ ⁺	C ₂ H ₁₁ ⁺	C ₂ H ₁₃ ⁺	C ₂ H ₁₅ ⁺	C ₂ H ₁₇ ⁺	C ₂ H ₁₉ ⁺	C ₂ H ₂₁ ⁺	C ₂ H ₂₃ ⁺
OH	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₇	C ₂ H ₉	C ₂ H ₁₁	C ₂ H ₁₃	C ₂ H ₁₅	C ₂ H ₁₇	C ₂ H ₁₉	C ₂ H ₂₁	C ₂ H ₂₃
CH ⁺	H ₂ N	C ₂ H ₂ ⁺	H ₂ CO ⁺	C ₂ H ₄ ⁺	C ₂ H ₆ ⁺	C ₂ H ₈ ⁺	C ₂ H ₁₀ ⁺	C ₂ H ₁₂ ⁺	C ₂ H ₁₄ ⁺	C ₂ H ₁₆ ⁺	C ₂ H ₁₈ ⁺
DN	HCO	NH ₂	OH ⁺	C ₂ H ₃ ⁺	C ₂ H ₅ ⁺	C ₂ H ₇ ⁺	C ₂ H ₉ ⁺	C ₂ H ₁₁ ⁺	C ₂ H ₁₃ ⁺	C ₂ H ₁₅ ⁺	C ₂ H ₁₇ ⁺
DO	HCO ⁺	HCO ₂ ⁺	HCO ₃ ⁺	HCO ₄ ⁺	HCO ₅ ⁺	HCO ₆ ⁺	HCO ₇ ⁺	HCO ₈ ⁺	HCO ₉ ⁺	HCO ₁₀ ⁺	HCO ₁₁ ⁺
CO ⁺	HCS ⁺	HCS ₂ ⁺	HCS ₃ ⁺	HCS ₄ ⁺	HCS ₅ ⁺	HCS ₆ ⁺	HCS ₇ ⁺	HCS ₈ ⁺	HCS ₉ ⁺	HCS ₁₀ ⁺	HCS ₁₁ ⁺
CP	HOC ⁺	HOC ₂ ⁺	HOC ₃ ⁺	HOC ₄ ⁺	HOC ₅ ⁺	HOC ₆ ⁺	HOC ₇ ⁺	HOC ₈ ⁺	HOC ₉ ⁺	HOC ₁₀ ⁺	HOC ₁₁ ⁺
BC	H ₂ O	H ₂ CO	H ₂ CO ₂	H ₂ CO ₃	H ₂ CO ₄	H ₂ CO ₅	H ₂ CO ₆	H ₂ CO ₇	H ₂ CO ₈	H ₂ CO ₉	H ₂ CO ₁₀
HO	H ₂ S	H ₂ SO	H ₂ SO ₂	H ₂ SO ₃	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₅	H ₂ SO ₆	H ₂ SO ₇	H ₂ SO ₈	H ₂ SO ₉	H ₂ SO ₁₀
AO	H ₂ C	H ₂ CO	H ₂ CO ₂	H ₂ CO ₃	H ₂ CO ₄	H ₂ CO ₅	H ₂ CO ₆	H ₂ CO ₇	H ₂ CO ₈	H ₂ CO ₉	H ₂ CO ₁₀
HO	H ₂ O	H ₂ CO	H ₂ CO ₂	H ₂ CO ₃	H ₂ CO ₄	H ₂ CO ₅	H ₂ CO ₆	H ₂ CO ₇	H ₂ CO ₈	H ₂ CO ₉	H ₂ CO ₁₀
NO	H ₂ CO	H ₂ CO ₂	H ₂ CO ₃	H ₂ CO ₄	H ₂ CO ₅	H ₂ CO ₆	H ₂ CO ₇	H ₂ CO ₈	H ₂ CO ₉	H ₂ CO ₁₀	H ₂ CO ₁₁
NS	H ₂ C	H ₂ CO	H ₂ CO ₂	H ₂ CO ₃	H ₂ CO ₄	H ₂ CO ₅	H ₂ CO ₆	H ₂ CO ₇	H ₂ CO ₈	H ₂ CO ₉	H ₂ CO ₁₀
HO	H ₂ O	H ₂ CO	H ₂ CO ₂	H ₂ CO ₃	H ₂ CO ₄	H ₂ CO ₅	H ₂ CO ₆	H ₂ CO ₇	H ₂ CO ₈	H ₂ CO ₉	H ₂ CO ₁₀
OH	H ₂ O	H ₂ CO	H ₂ CO ₂	H ₂ CO ₃	H ₂ CO ₄	H ₂ CO ₅	H ₂ CO ₆	H ₂ CO ₇	H ₂ CO ₈	H ₂ CO ₉	H ₂ CO ₁₀
HN	H ₂ C	H ₂ CO	H ₂ CO ₂	H ₂ CO ₃	H ₂ CO ₄	H ₂ CO ₅	H ₂ CO ₆	H ₂ CO ₇	H ₂ CO ₈	H ₂ CO ₉	H ₂ CO ₁₀
BO	CO ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₈	C ₂ H ₁₀	C ₂ H ₁₂	C ₂ H ₁₄	C ₂ H ₁₆	C ₂ H ₁₈	C ₂ H ₂₀
BO ⁺	CO ₂ ⁺	C ₂ H ₂ ⁺	C ₂ H ₄ ⁺	C ₂ H ₆ ⁺	C ₂ H ₈ ⁺	C ₂ H ₁₀ ⁺	C ₂ H ₁₂ ⁺	C ₂ H ₁₄ ⁺	C ₂ H ₁₆ ⁺	C ₂ H ₁₈ ⁺	C ₂ H ₂₀ ⁺
BN	H ₂ C	H ₂ CO	H ₂ CO ₂	H ₂ CO ₃	H ₂ CO ₄	H ₂ CO ₅	H ₂ CO ₆	H ₂ CO ₇	H ₂ CO ₈	H ₂ CO ₉	H ₂ CO ₁₀
NO	H ₂ CO	H ₂ CO ₂	H ₂ CO ₃	H ₂ CO ₄	H ₂ CO ₅	H ₂ CO ₆	H ₂ CO ₇	H ₂ CO ₈	H ₂ CO ₉	H ₂ CO ₁₀	H ₂ CO ₁₁
BO	CO ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₈	C ₂ H ₁₀	C ₂ H ₁₂	C ₂ H ₁₄	C ₂ H ₁₆	C ₂ H ₁₈	C ₂ H ₂₀
BO ⁺	CO ₂ ⁺	C ₂ H ₂ ⁺	C ₂ H ₄ ⁺	C ₂ H ₆ ⁺	C ₂ H ₈ ⁺	C ₂ H ₁₀ ⁺	C ₂ H ₁₂ ⁺	C ₂ H ₁₄ ⁺	C ₂ H ₁₆ ⁺	C ₂ H ₁₈ ⁺	C ₂ H ₂₀ ⁺
BN	H ₂ C	H ₂ CO	H ₂ CO ₂	H ₂ CO ₃	H ₂ CO ₄	H ₂ CO ₅	H ₂ CO ₆	H ₂ CO ₇	H ₂ CO ₈	H ₂ CO ₉	H ₂ CO ₁₀
NO	H ₂ CO	H ₂ CO ₂	H ₂ CO ₃	H ₂ CO ₄	H ₂ CO ₅	H ₂ CO ₆	H ₂ CO ₇	H ₂ CO ₈	H ₂ CO ₉	H ₂ CO ₁₀	H ₂ CO ₁₁
HO	H ₂ O	H ₂ CO	H ₂ CO ₂	H ₂ CO ₃	H ₂ CO ₄	H ₂ CO ₅	H ₂ CO ₆	H ₂ CO ₇	H ₂ CO ₈	H ₂ CO ₉	H ₂ CO ₁₀

<https://www.astro.uni-koeln.de/cdms/molecules>

Component	Fractional volume	Scale height (pc)	Temperature (K)	Density (atoms/cm ³)	State of hydrogen	Primary observational techniques
Molecular clouds	< 1%	80	10-20	10 ² -10 ⁶	molecular	Radio and infrared molecular emission and absorption lines
Cold Neutral Medium (CNM)	1-5%	100-300	50-100	20-50	neutral atomic	H I 21 cm line absorption
Warm Neutral Medium (WNM)	10-20%	300-400	6000-10000	0.2-0.5	neutral atomic	H I 21 cm line emission
Warm Ionized Medium (WIM)	20-50%	1000	8000	0.2-0.5	ionized	H α emission and pulsar dispersion
H II regions	< 1%	70	8000	10 ² -10 ⁴	ionized	H α emission and pulsar dispersion
Coronal gas Hot Ionized Medium (HIM)	30-70%	1000-3000	10 ⁶ -10 ⁷	10 ⁻⁴ -10 ⁻²	ionized (metals also highly ionized)	X-ray emission; absorption lines of highly ionized metals, primarily in the ultraviolet

Ferrière 2001

Spectroscopie de l'hydrogène et atomes hydrogénoïdes

σ Orionis



Credit: Terry Hancock

L'hydrogène est l'élément le plus abondant

Facilement observé dans les régions de formation d'étoiles

En émission lorsque soumis au flux ultraviolet des étoiles

Modèle de Bohr

$$E_{\text{TOTALE}} = E_C + E_p = \text{Cte} \quad (1)$$

conservation de l'nrj

$$E_C = \frac{1}{2} (m_e + M_N) v_C^2 + \frac{1}{2} \mu v_R^2$$

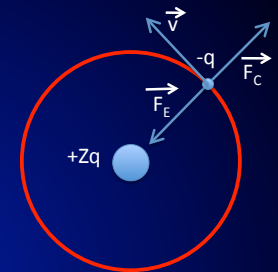
centre de masse + v relative

$$\mu = m_e M_N / (m_e + M_N)$$

μ = masse réduite, proche de m_e

$$E_p(r) = \int_r^\infty dw = \int_r^\infty F_e dr = (-q) Zq / 4\pi\epsilon_0 \int_r^\infty dr / r^2 = -Ze^2 / r \quad (E_p = -Z\alpha\hbar c / r)$$

$$\text{avec } e^2 = q^2 / 4\pi\epsilon_0$$



Modèle de Bohr

Dans un mouvement circulaire uniforme (mouvement « planétaire » Rutherford)

Equilibre des forces $F_C = F_E$ (2) $v^2 = Ze^2/\mu r_n$

$$F_C = \mu a = \mu \omega^2 r_n = \frac{\mu v^2}{r_n} \quad F_E = \frac{Ze^2}{r_n^2} \quad \text{avec } e^2 = q^2/4\pi\epsilon_0$$

Bohr : Quantification du moment cinétique de l'e-
 $l = \mu v r_n = n\hbar \quad \Rightarrow \quad v^2 = n^2 \hbar^2 / \mu^2 r_n^2$

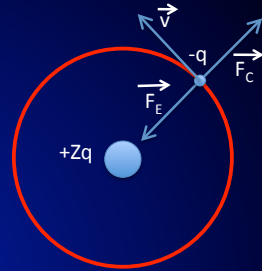
$$\Rightarrow r_n = n^2 \hbar^2 / Z\mu e^2 \quad \text{Rayon de l'orbite}$$

Si le noyau d'H est considéré inf. lourd, $Z=1$ et $\mu \approx m_e$ on obtient

$$r_n = a_0 n^2 \quad \text{avec } a_0 = \hbar^2 / m_e e^2 = 0,53 \text{ \AA}$$

Et pour les atomes hydrogénoïdes (e.g. Hell):

$$r_n = a_0 n^2 m_e / Z\mu = a_\mu n^2 / Z$$



Vitesses :

v/c ?

$$\mu v r_n = n\hbar \quad \text{comb.} \quad r_n = n^2 \hbar^2 / Z\mu e^2$$

$$v/c = Ze^2/n\hbar c = \alpha Z/n \quad \text{avec } \alpha = e^2/\hbar c \approx 1/137$$

Energies :

α = cte de structure fine

$$v^2 = Ze^2/\mu r_n \quad (\text{d\u00e9duit auparavant de } F_C=F_E)$$

$$E_n = E_C + E_p = \frac{1}{2} \mu v^2 - Ze^2/r_n = \frac{1}{2} Ze^2/r_n - Ze^2/r_n = -Ze^2/2r_n$$

$$\text{soit } E_n = -\mu Z^2 e^4 / 2n^2 \hbar^2 \quad \text{en rempla\u00e7ant } r$$

$$E_n^{(0)} = -(\mu c^2/2) (Z\alpha)^2/n^2 \quad \text{en utilisant la cte de structure fine}$$

Transitions associ\u00e9es

$$E_n = -\mu Z^2 e^4 / 2n^2 \hbar^2 \quad (= -(\mu c^2/2) (Z\alpha)^2/n^2)$$

$$\Delta E = \mu Z^2 e^4 / 2\hbar^2 [1/n_1^2 - 1/n_2^2]$$

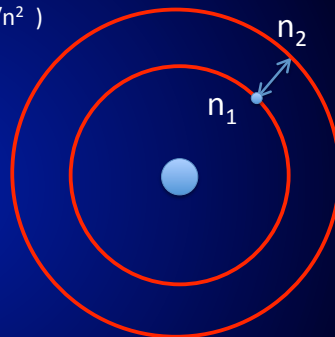
$$\sigma = 1/\lambda = \Delta E/hc = Z^2 R_\mu (1/n_1^2 - 1/n_2^2)$$

Avec la Cte de Rydberg

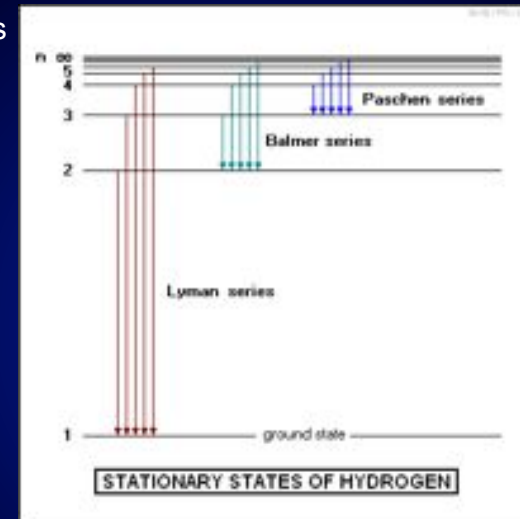
$$R_\mu = \mu e^4 / 4\pi c \hbar^3 = R_\infty / (1+m_e/M) e^4 / 4\pi c \hbar^3$$

$$R_\infty = m_e e^4 / 4\pi c \hbar^3 = 109737,31 \text{ cm}^{-1}$$

$$R_\mu = R_\infty / (1+m_e/M) = 109677,58 \text{ cm}^{-1}$$



Transitions



Credit: simmonds

$$R_\mu = R_\infty / (1+m_e/M) = 109677,58 \text{ cm}^{-1}$$

Application : 1\u00e8re raie s\u00e9rie Lyman, Balmer, Brackett

Transitions

Hydrogen spectral series						
Wavelength (λ (nm))						
n	Lyman series (n' = 1)	Balmer series (n' = 2)	Paschen series (n' = 3)	Brackett series (n' = 4)	Pfund series (n' = 5)	Humphreys series (n' = 6)
2	122					
3	103	656				
4	97.2	486	1870			
5	94.9	434	1280	4050		
6	93.7	410	1090	2630	7460	
7		397	1000	2170	4650	12400
8			954	1940	3740	7500
9				1820	3300	5910
10					3040	5130
11						4670
∞	91.1	365	820	1460	2280	3280

Credit: IGScience

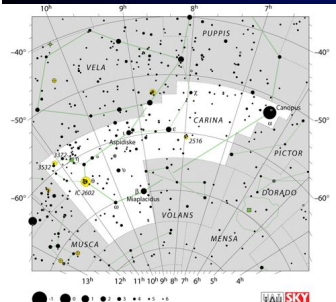
Balmer H α

σ Orionis



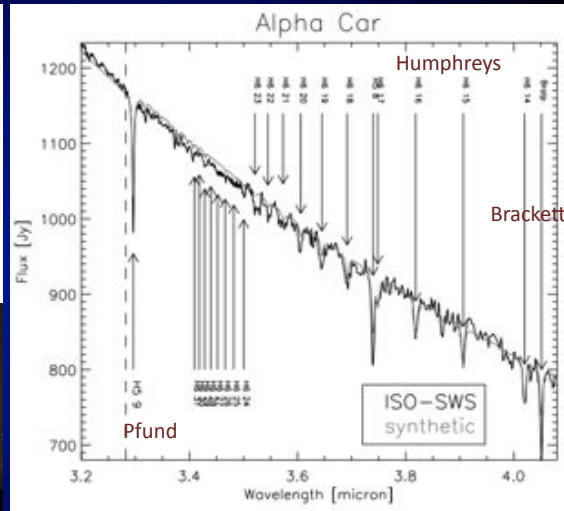
Credit: Terry Hancock

Observations astronomiques



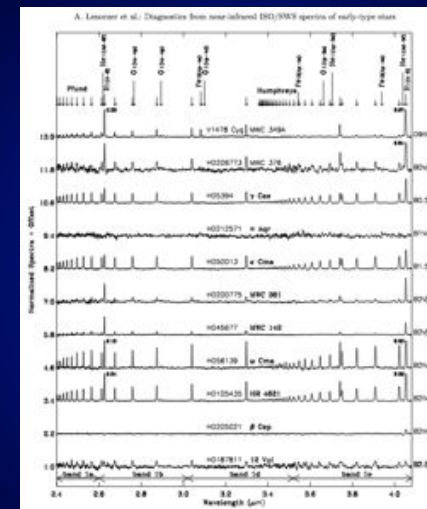
SpT F0II

Brackett- α (H4-5), 2 raies de la serie Pfund (H5-8 and H5-9) et raies de Humphreys identifiées (H6-14 to 31)



Decin et al. 2003

Observations astronomiques

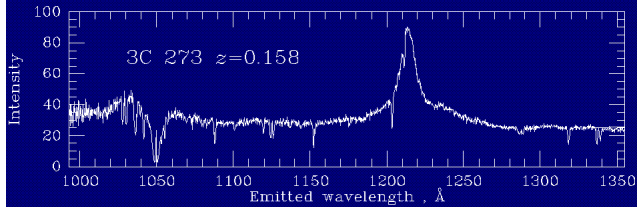
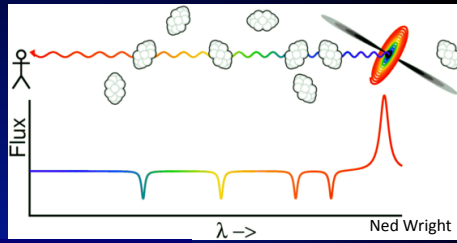


SpT O-B(e)

Brackett, Pfund et raies de Humphreys identifiées

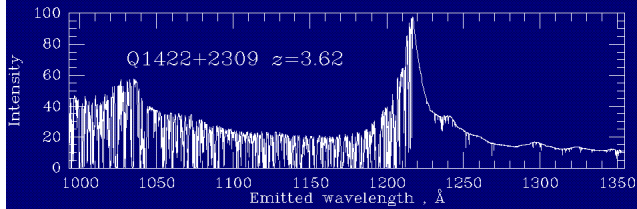
Lenorzer et al. 2002

Détermination du redshift



$$\lambda_{em}/\lambda_0 = 1+z$$

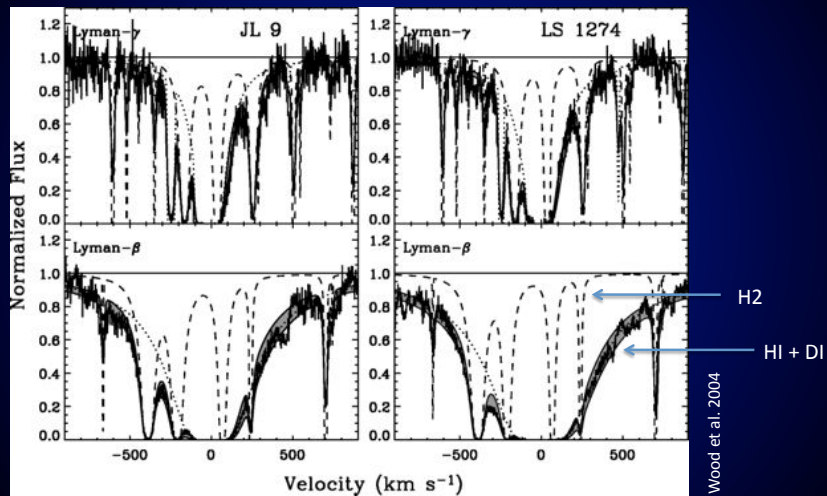
$$\lambda_{em} = (1+z) \cdot 1216 \text{ \AA}$$



Foret Lyman alpha

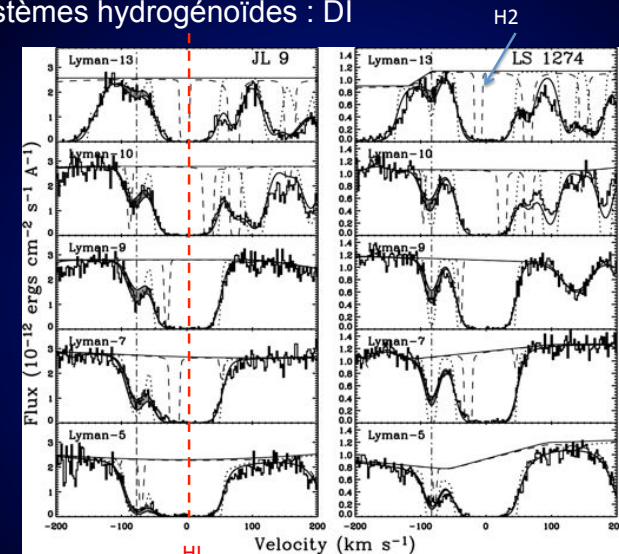
Bill Keel

Systèmes hydrogénéoïdes : HI



Wood et al. 2004

Systèmes hydrogénéoïdes : DI



Wood et al. 2004

Pourquoi d'autres transitions pour DI / HI ?

Systèmes hydrogénéoïdes

Etat d'ionisation dénoté par des chiffres romains He II = He⁺

He II, Li III, Be IV, B V, C VI sont des atomes hydrogénéoïdes

La masse du noyau affecte les transitions

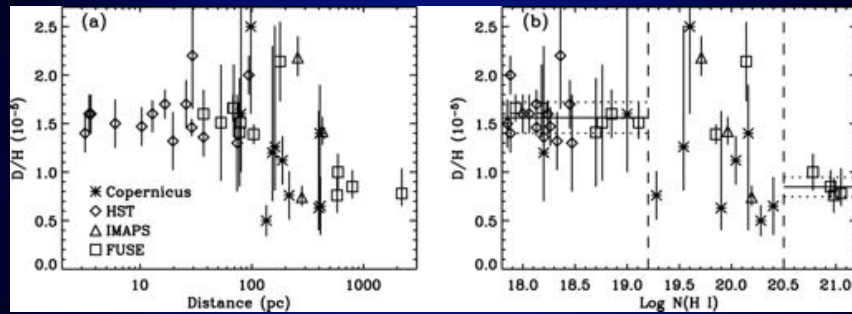
$$R_n = \mu e^4 / 4\pi c \hbar^3 = R_\infty / (1+m_e/M)$$

$$R_{HI} = 109677,58 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow Ly\alpha = 121.568 \text{ nm}$$

$$R_{DI} = 109707,43 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow Ly\alpha = 121.535 \text{ nm}$$

Application : séparation en vitesse ?

Systèmes hydrogénéoïdes : D/H



Wood et al. 2004

Charge du noyau

$$\sigma = 1/\lambda = \Delta E/hc = Z^2 R_H (1/n_1^2 - 1/n_2^2)$$

$$R_{H I} = 109677,58 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow Ly\alpha = 121,568 \text{ nm}$$

$$R_{He II} = 109722,37 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow Ly\alpha = 30,38 \text{ nm}$$

$$R_{C VI} = 109732,33 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow Ly\alpha = 3,375 \text{ nm}$$

$$R_{O VIII} = 109733,57 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow Ly\alpha = 1,898 \text{ nm}$$

Ionisation

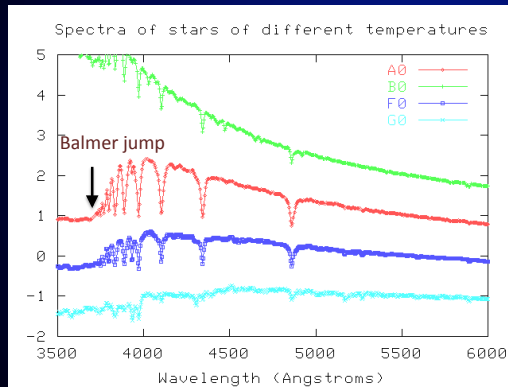
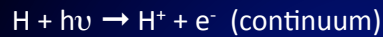
$$E_I = E_\infty - E_1 = \mu Z^2 e^4 / 2\hbar^2$$

$$E_{H I} = 13,6 \text{ eV}$$

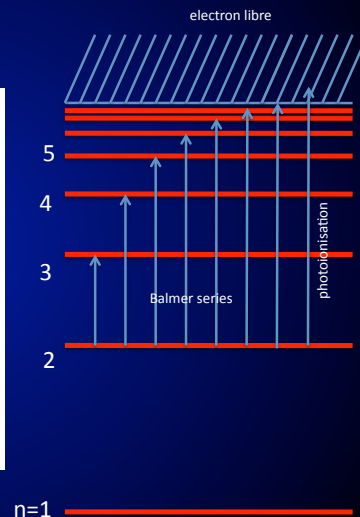
$$E_{He II} = 54,4 \text{ eV} \quad (E_{He I} = 24,6 \text{ eV})$$

$$E_{C VI} = 1763 \text{ eV} \quad (E_{C I} = 11,26 \text{ eV})$$

Photoionisation et absorption continuum



Michael Richmond



Recombinaison radiative

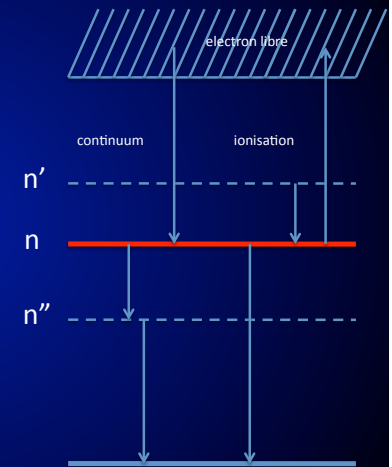


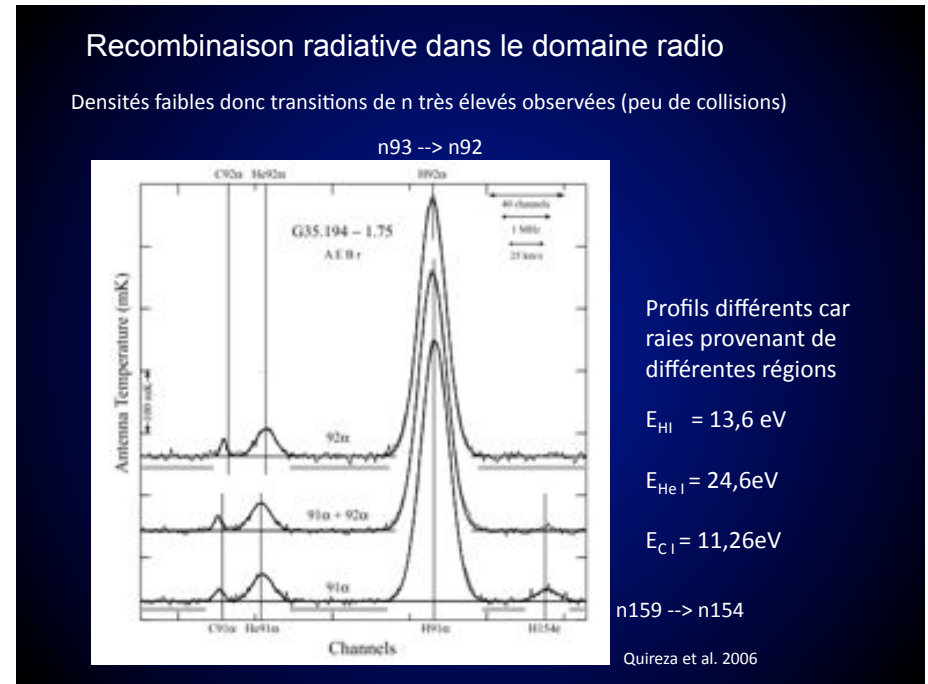
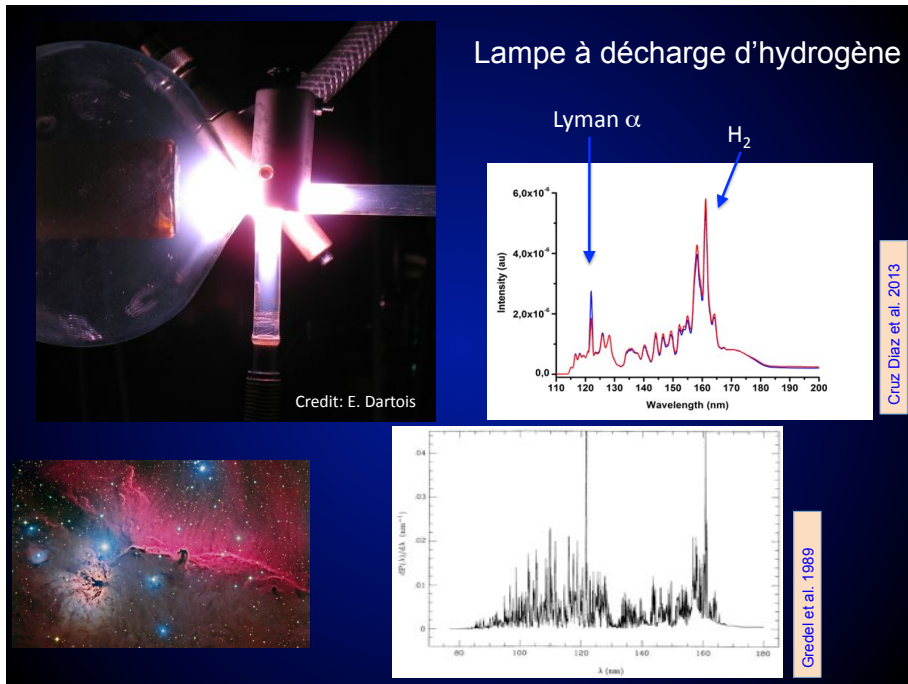
Cascades de transitions spontanées vers le niveau fondamental : recombinaison

Regions HII :

$$N_e N_{H^+} \alpha_n(T_e) + \underbrace{\sum_{n'=n+1}^{\infty} N_{n'} A_{n',n} + N_I B_{I,n} u_{\nu_n}}_{\text{Peuplement}} = \underbrace{\sum_{m=1}^{n'-n-1} N_n A_{nm}}_{\text{Dépeuplement}}$$

Equilibre des niveaux donne accès aux conditions physiques du milieu (en particulier simultanément densité et Temperature)





Hydrogene du point de vue quantique

Equation de Schrodinger stationnaire $H\Phi = E\Phi$

Hamiltonien classique dans le centre de masse

$H_0 = P^2/2\mu + V(r)$ Moment cinétique : $L = r \wedge p$

En quantique : $P \Rightarrow -i \hbar \nabla$

$H_0 = -\hbar^2 \nabla^2 / 2\mu + V(r)$ Moment cinétique : $L = r \wedge -i\hbar \nabla$

Soit

$[-\hbar^2 \nabla^2 / 2\mu + V(r) - E] \Phi(r) = 0$ avec $r = (r, \theta, \varphi)$

En coordonnées sphériques, séparation radiale et angulaire :

$\Phi(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$

$$\Phi(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

Nombres quantiques :

$n = 1, 2, 3, \dots$: nombre quantique principal

$l = 0, 1, \dots, (n - 1)$: nombre quantique orbital

$-l \leq m_l \leq l$: m_l nombre quantique magnétique

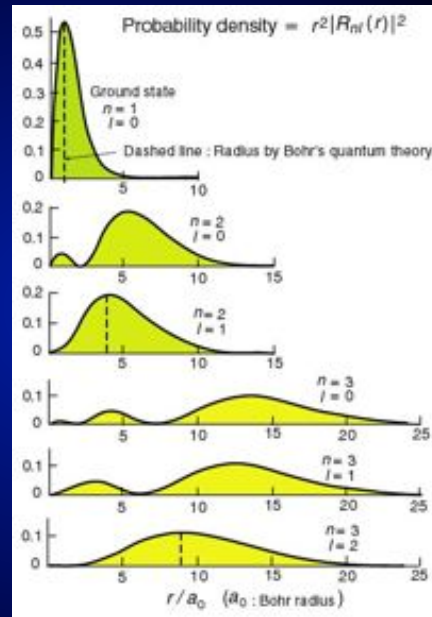
(composante z du moment orbital, comportement dans un champ magnétique)

Les états atomiques sont repérés par la valeur de n et une lettre associée à l :

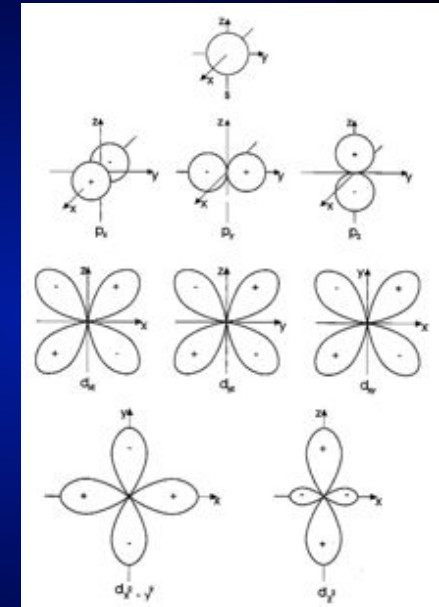
$l = 0 \ 1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 5 \ 6 \ 7$
 $s \ p \ d \ f \ g \ h \ i \ k$ (s= sharp / p= principal / d= diffuse / f= fundamental)

Orbitales atomiques 1s; 2s, 2p; 3s, 3p, 3d

Partie radiale $R_{nl}(r)$



Partie Angulaire $Y_{lm}(\theta, \varphi)$



Hydrogen Wave Function

Probability density plots.

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = \sqrt{\left(\frac{2}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]} e^{-r/n} \rho^l L_{n-l-1}^{2l}(\rho) \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi)}$$

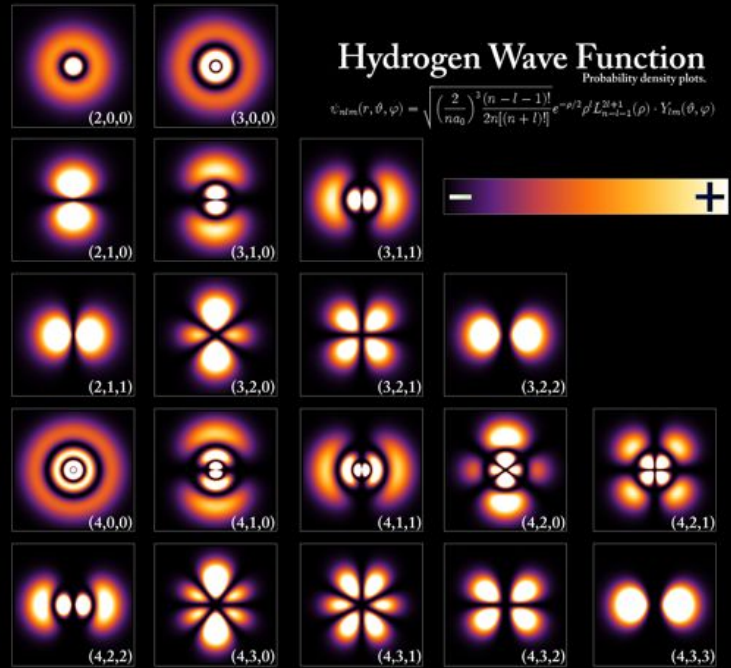
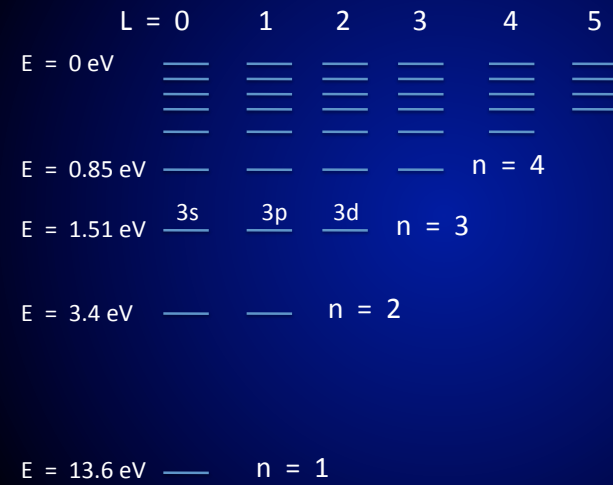


Diagramme d'énergie de l'hydrogène



Dégénérescences (sans le spin)

niveau l : $2l+1$

Niveau n : n^2

Levées de dégénérescence

Nombres quantiques de spin dans le cas de l'hydrogène :
 s pour l'électron et i pour le noyau

Le moment angulaire de l'électron est donc : $j = l + s$

Le moment angulaire total est $f = j + i$

Structure fine

Des perturbations affectent l'Hamiltonien et des corrections doivent être appliquées, menant à la structure fine de l'hydrogène :

$$H = \underbrace{m_e c^2}_{\text{Energie de masse au repos}} + \underbrace{p^2/2m_e + V(r)}_{H_0} + \underbrace{W_{\text{cin}}}_{E_{\text{cin}}} + \underbrace{W_{\text{SO}}}_{E_{\text{SO}}} + \underbrace{W_{\text{Darwin}}}_{E_{\text{Darwin}}}$$

- W_{cin} : correction relativiste du mouvement de l'e-
- W_{SO} : couplage spin-orbite (influence du spin sur le moment angulaire)
- W_{Darwin} : effet de charge non ponctuelle

W_{cin}

La relation relativiste entre l'énergie et la quantité de mouvement d'une particule de masse m_e est :

$$E = (m_e^2 c^4 + p^2 c^2)^{1/2} = m_e c^2 (1 + p^2/m_e^2 c^2)^{1/2} = m_e c^2 + \underbrace{p^2/2m_e}_{H_0 - V} - p^4/8m_e^3 c^2 + \dots$$

$$\begin{aligned} -p^4/8m_e^3 c^2 &= -(1/2m_e c^2) \cdot (p^2/2m_e)^2 \\ &= -(1/2m_e c^2) \cdot (H_0 - V)^2 \\ &= -(1/2m_e c^2) \cdot (H_0^2 - 2VH_0 + V^2) \end{aligned}$$

Les éléments de matrice pour l' E_{cin} :

$$\langle \Phi | -p^4/8m_e^3 c^2 | \Phi \rangle = -(1/2m_e c^2) \langle \Phi | (H_0^2 - 2VH_0 + V^2) | \Phi \rangle$$

$$\begin{aligned} &\propto 2E_n \beta \langle \Phi | 1/r | \Phi \rangle && \propto \beta^2 \langle \Phi | 1/r^2 | \Phi \rangle \\ &E_n^{(0)} = -(m_e c^2/2) (Z\alpha/n)^2 && \beta \cdot Z\alpha m_e c / \hbar n^2 && \beta^2 \cdot (Z\alpha m_e c)^2 / \hbar^2 n^3 (l+1/2) \end{aligned}$$

$$E_{\text{cin}} = -(m_e c^2/2) \cdot (Z\alpha/n)^4 \cdot [n/(l+1/2) - 3/4]$$

$$E_{\text{cin}} = E_n^{(0)} (Z\alpha/n)^2 \cdot [n/(l+1/2) - 3/4] \quad \text{Application } n=1 \ l=0 ?$$

W_{SO}

Le moment magnétique de l'électron :

$$\vec{\mu}_s = g (q/2m) \vec{S} \quad g : \text{facteur de Landé environ } -2$$

$$W_{\text{SO}} = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B} = C(r) \cdot \vec{l} \cdot \vec{s}$$

le moment magnétique d'une particule chargée est prop. au moment angulaire

$$C(r) = 1/(2mc^2) \cdot 1/r \cdot dV/dr = Z\alpha\hbar/2m^2 c^3$$

$$\text{Moment angulaire total } \vec{j}^2 = (\vec{l} + \vec{s})^2 \Rightarrow \vec{l} \cdot \vec{s} = 1/2 \cdot (\vec{j}^2 - \vec{l}^2 - \vec{s}^2)$$

$$W_{\text{SO}} = Z\alpha\hbar/4m^2 c \cdot \langle \Phi | (\vec{j}^2 - \vec{l}^2 - \vec{s}^2) 1/r^2 | \Phi \rangle$$

$$\left[\frac{j(j+1) - l(l+1) - 3/4}{(l+1/2)(l+1)} \right] \cdot \frac{(Z\alpha m_e c)^3 / \hbar^2 n^3}{(l+1/2)(l+1)}$$

$$E_{\text{SO}} = (m_e c^2/2) \cdot (Z\alpha)^4 / 2n^3 \cdot [j(j+1) - l(l+1) - 3/4] / [(l+1/2)(l+1)]$$

$$E_{\text{SO}} = -E_n^{(0)} (Z\alpha)^2 / 2n \cdot [j(j+1) - l(l+1) - 3/4] / [(l+1/2)(l+1)] \quad l \neq 0$$

W_{Darwin}

Délocalisation de l'e- entraîne une correction de l'énergie potentielle d'interaction :

$$E_{\text{Darwin}} = (m_e c^2/2) \cdot (Z\alpha)^4 / n^3 = -E_n^{(0)} (Z\alpha)^2 / n \quad l=0$$

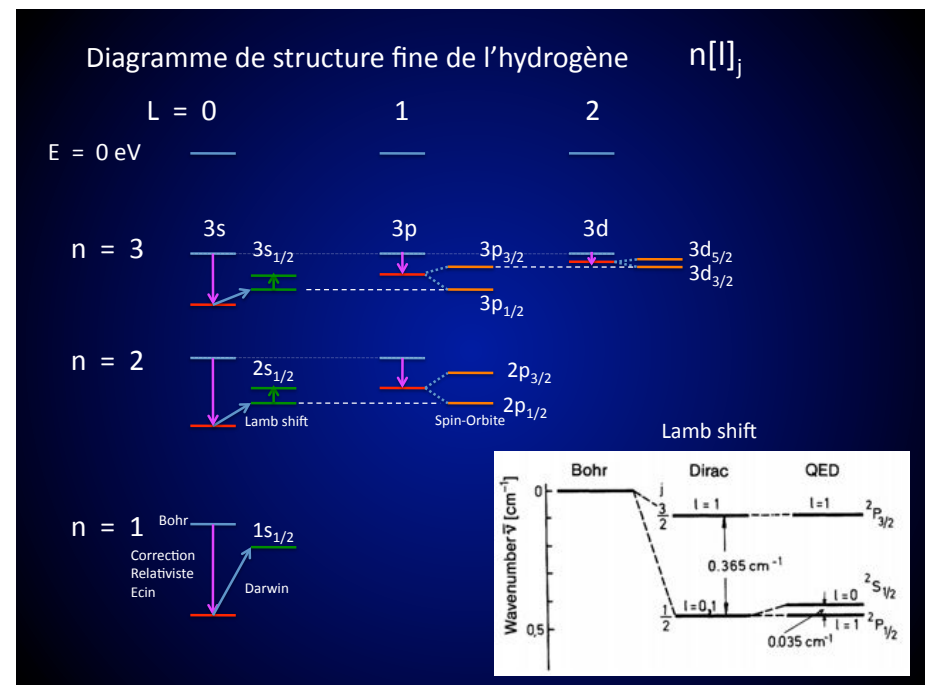
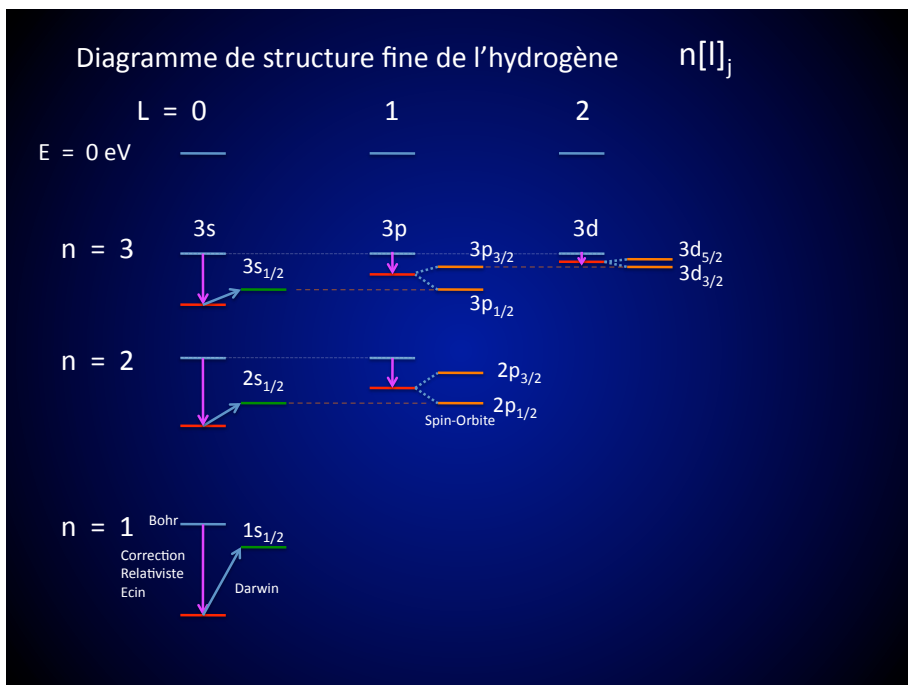
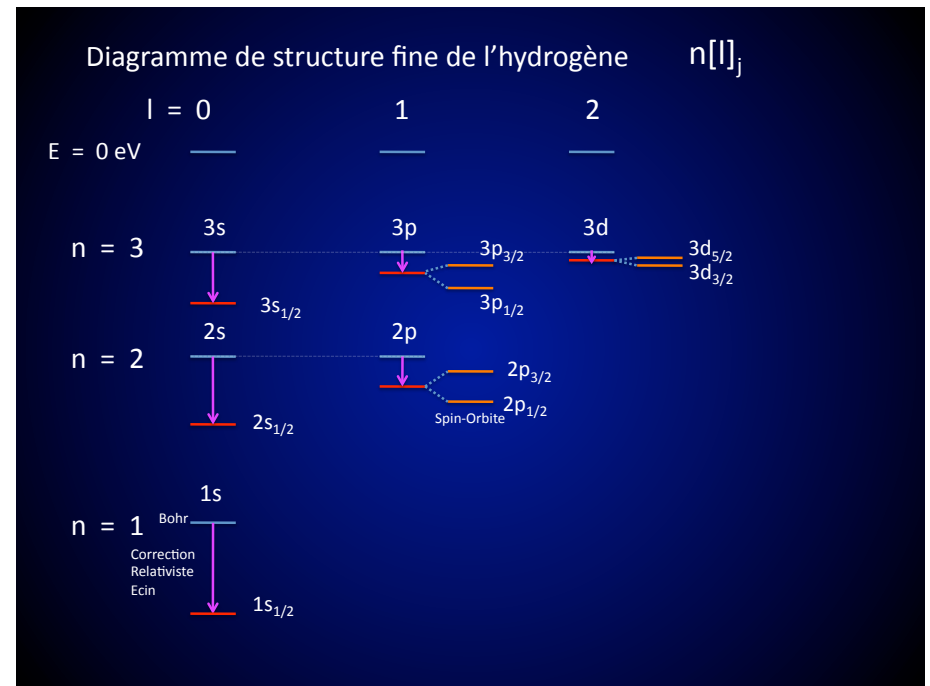
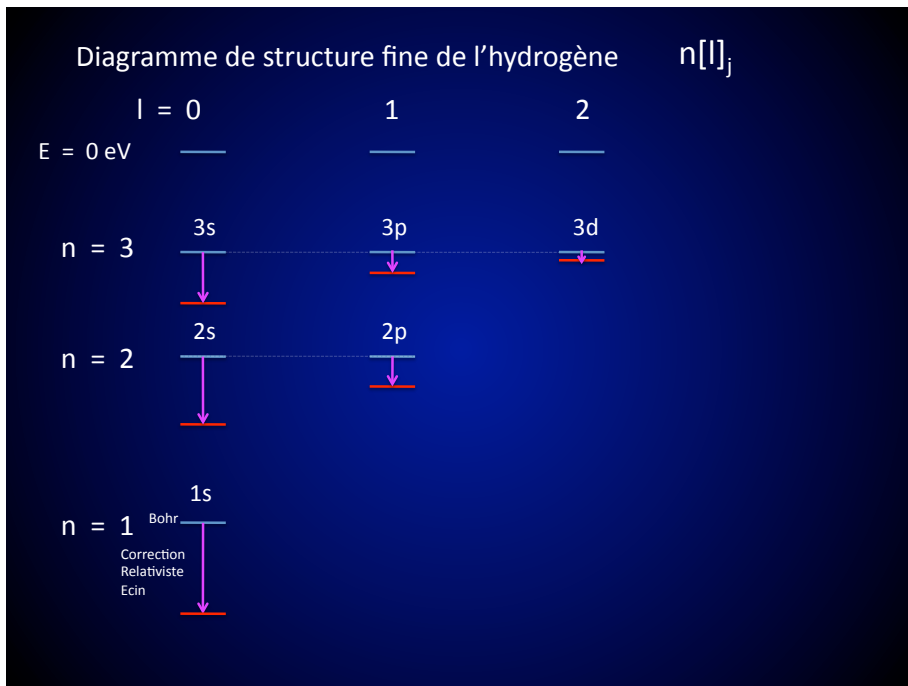
$$E_{\text{SO}} = -E_n^{(0)} (Z\alpha)^2 / 2n \cdot [j(j+1) - l(l+1) - 3/4] / [(l+1/2)(l+1)] \quad l \neq 0$$

$$E_{\text{cin}} = E_n^{(0)} (Z\alpha/n)^2 \cdot [n/(l+1/2) - 3/4]$$

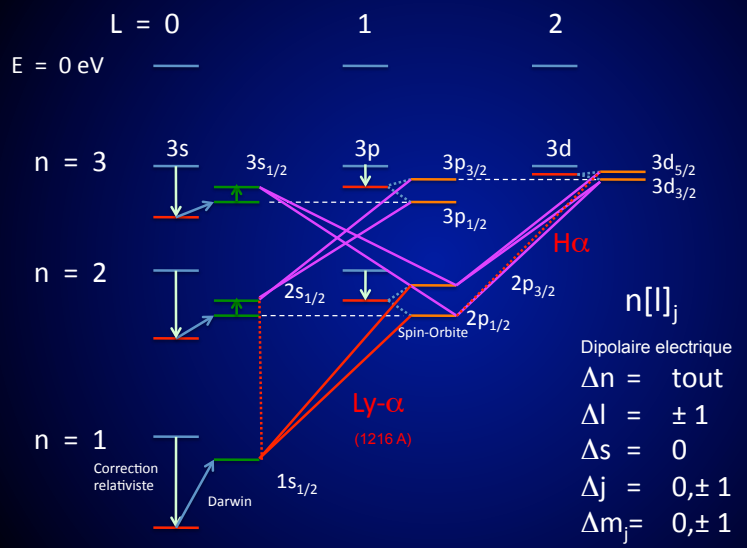
La somme des termes se simplifie pour tout l , avec $s = 1/2$ et $j = l \pm 1/2$

$$E_{\text{SF}} = E_{\text{cin}} + E_{\text{SO}} + E_{\text{Darwin}} = E_n^{(0)} \cdot (Z\alpha/n)^2 \cdot [n/(j+1/2) - 3/4]$$

$$E_n^{(0)} = - (m_e c^2/2) (Z\alpha)^2 / n^2$$

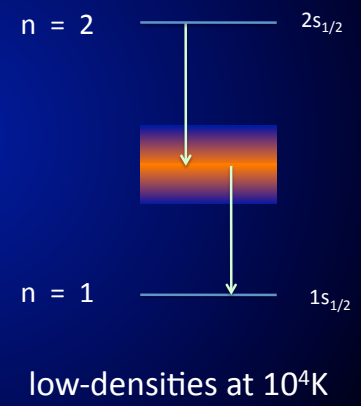
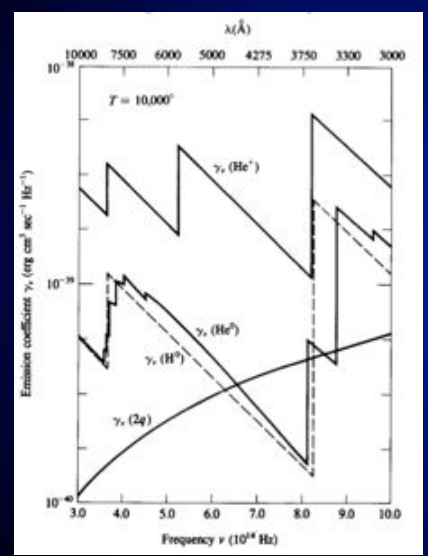


Règles de sélection : exemple de Lyman- α / Ly- α et Balmer- α / H α



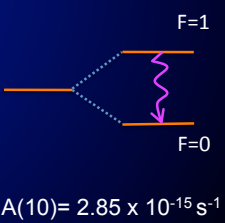
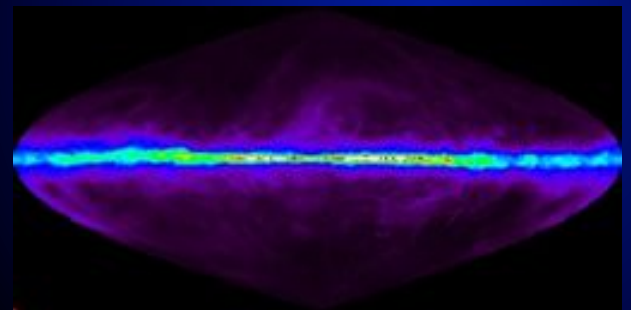
Règles de sélection : $2s_{1/2} - 1s_{1/2}$ interdite

Etat métastable (= transition interdite) $2s_{1/2}$ dans les nébuleuses

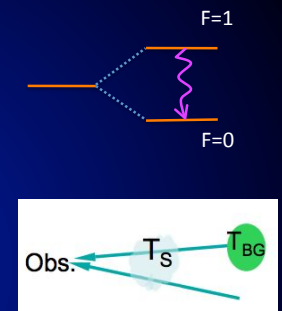
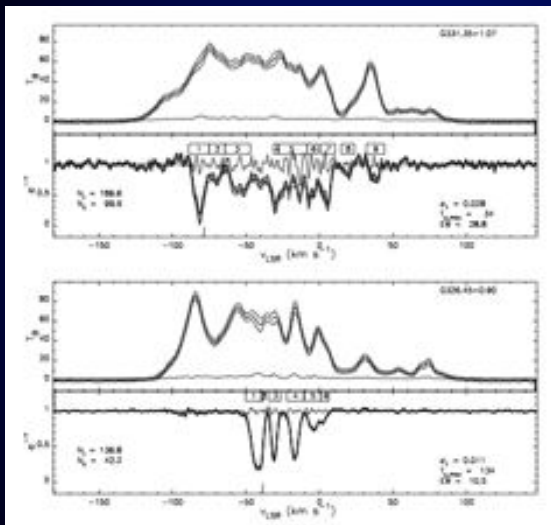


Structure hyperfine

Le moment angulaire total incluant le spin nucléaire est $f = j + i$
 Pour H, $i=1/2$ soit $f = j \pm 1/2$
 L'état fondamental de H, avec $j=1/2$ possède donc deux états $f = 0$ ou 1
 La transition entre ces deux états donne lieu à la raie dite à 21 cm (1420.406 MHz)



Structure hyperfine



Dickey et al. 2003

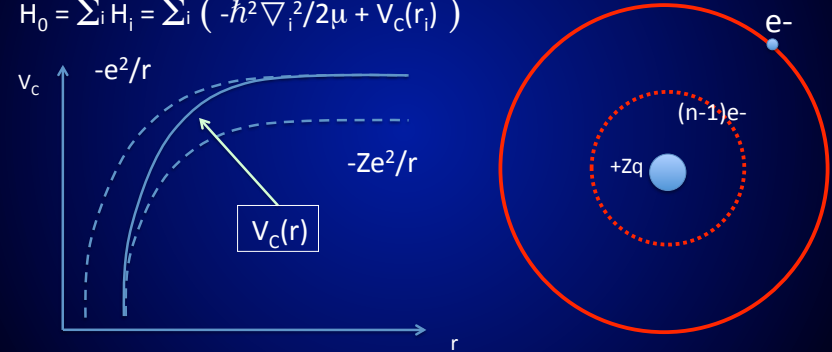
SOURCE	COMPONENT	$\tau_{1,2}$	$v_{1,2}$ (km s ⁻¹)	v_1 (km s ⁻¹)	v_2 (km s ⁻¹)	METHOD 2, EQUATION (14)				METHOD 3		
						v_0 (K)	v_1 [K (km s ⁻¹) ⁻²]	v_2 (K)	v_3 (K)	$T_{e1}(n)$ (K)	$T_{e2}(n+1)$ (K)	
G331.35+1.07.....	1	1.65	-82.1	3.6	
	2	0.33	-71.4	4.2	
	3	0.55	-54.9	6.5	
	4	0.81	-30.4	2.0	
	5	0.52	-24.5	21.3	
	6	0.54	-5.8	3.8	
	7	1.00	4.3	3.1	
	8	0.19	18.8	2.9	
	9	0.32	37.5	3.5	
G326.45+0.90.....	1	1.49	-43.3	3.8	-45.8	-36.7	25.33	65.90	63.24	80.83	-1.43	18.34
	2	0.87	-40.3	1.5	-45.8	-36.7	25.33	65.90	63.24	80.83	-1.43	18.34
	3	1.26	-31.3	2.0	-33.4	-28.5	33.37	61.77	62.20	60.45	0.10	34.58
	4	1.12	-17.2	3.0	-20.3	-13.7	52.99	52.99	56.27	37.51	1.23	66.06
	5	0.32	-4.5	3.8	-7.9	-2.1	6.17	28.33	52.14	28.16	4.12	-16.23
	6	0.17	2.2	2.6	0.4	7.8	18.27	-47.65	22.00	53.51	-3.10	4.76

Atomes à n électrons :

$$H = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2\mu} + V(r_i) \right) + \sum_{\text{paires } e^-} e^2/r_{ij} + \sum W(\text{relativ.;SO;hyperf})$$

e- indépendants se mouvant dans un champ central :

$$H_0 = \sum_i H_i = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2\mu} + V_C(r_i) \right)$$



Energies dépendent de n et de l (potentiel n'est plus en 1/r)
Plus de dégénérescence accidentelle comme dans H

e- indépendants dans un champ central, séparation en N equations :

Electron i :

$$\left(-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2\mu} + V_C(r_i) \right) \Psi_i(r_i) = E \Psi_i(r_i)$$

$$\Psi = \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2) \dots \Psi_N(r_N) \quad \text{avec } Q_i = (n_i, l_i, m_{l_i}, m_{s_i})$$

Nr_j dépend de la configuration (n₁l₁)(n₂l₂)...(n_nl_n)

Atome a deux e-, exemple de He :

Modèle particules indépendantes, négligeant la répulsion entre électrons
fct d'onde spatiale (Ψ):

$$\Psi_{1,2}(r_1, r_2) = \Psi_{Q_1}(r_1) \Psi_{Q_2}(r_2) \quad \text{avec } Q = (n, l, m_l, m_s)$$

Principe d'exclusion de Pauli :

Deux e- ne peuvent avoir le même jeu de nombres quantiques

Il faut que Q₁ ≠ Q₂

$$\Psi_{1,2} = \text{même énergie que } \Psi_{2,1} = \Psi_{Q_2}(r_1) \Psi_{Q_1}(r_2)$$

Combinaison linéaire intelligente des fcts d'onde...

$$\Psi_{\pm} = 1/\sqrt{2} [\Psi_{Q_1}(r_1) \Psi_{Q_2}(r_2) \pm \Psi_{Q_2}(r_1) \Psi_{Q_1}(r_2)]$$

Il faut que si Q₁=Q₂ alors $\Psi = 0 \Rightarrow \Psi^-$

Principe de Pauli plus général :

Fct d'onde antisymétrique à l'échange des électrons

Fonction d'onde de spin (Φ) des deux électrons (4 combinaisons)

Nous formons des combinaisons linéaire des fonctions d'onde pour qu'elles aient une symétrie bien définie par rapport à un échange des électrons.

$$\Phi_{\pm}(1,2) = \begin{cases} \begin{aligned} &\phi_{\uparrow}(1)\phi_{\uparrow}(2) \\ &1/\sqrt{2} [\phi_{\uparrow}(1)\phi_{\downarrow}(2) + \phi_{\downarrow}(1)\phi_{\uparrow}(2)] \\ &\phi_{\downarrow}(1)\phi_{\downarrow}(2) \end{aligned} & \text{état triplet,} \\ & \text{symétrique : } \Phi(2,1) = \Phi(1,2) \\ \\ \begin{aligned} &1/\sqrt{2} [\phi_{\uparrow}(1)\phi_{\downarrow}(2) - \phi_{\downarrow}(1)\phi_{\uparrow}(2)] \end{aligned} & \text{état singulet} \\ & \text{antisymétrique : } \Phi(2,1) = -\Phi(1,2) \end{cases}$$

$s_1 = s_2 = 1/2 \Rightarrow S=0,1$ (total spin quantum number)

$S = |s_1 \pm s_2| = 0, Ms=0$ ou $1 Ms=-1,0,1$

Fonction d'onde de spin (Φ) des deux électrons (4 combinaisons)

	S	Ms	
$\Phi_{\pm}(1,2) = \begin{cases} \phi_{\uparrow}(1)\phi_{\uparrow}(2) \\ 1/\sqrt{2} [\phi_{\uparrow}(1)\phi_{\downarrow}(2) + \phi_{\downarrow}(1)\phi_{\uparrow}(2)] \\ \phi_{\downarrow}(1)\phi_{\downarrow}(2) \end{cases}$	1	1	Triplet
	1	0	
	1	-1	
$1/\sqrt{2} [\phi_{\uparrow}(1)\phi_{\downarrow}(2) - \phi_{\downarrow}(1)\phi_{\uparrow}(2)]$	0	0	Singlet

Conséquence sur le spectre de l'He :

$\Psi = \text{fct d'onde de spin} \cdot \text{fct d'onde spatiale}$ doit être antisymétrique

$S=0$ spin singulet antisymétrique (para) \Rightarrow fct spatiale symétrique

$S=1$ spin triplet symétrique (ortho) \Rightarrow fct spatiale antisymétrique

Pas de transition entre les deux états de spin

Application He en configuration $(1s)(nl)$

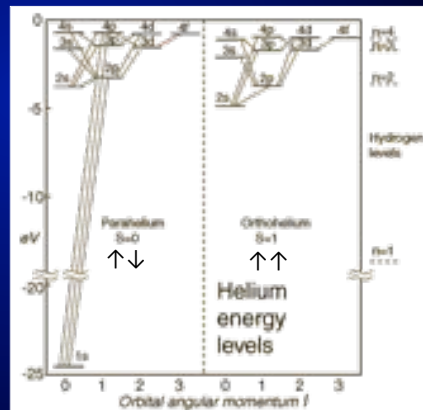


Diagramme de Grotrian

Partial Grotrian Diagrams of Astrophysical Interest

Charlotte E. Moore
 Institute for Basic Standards
 National Bureau of Standards
 Washington, D. C. 20234
 and
 Paul W. Merrill
 Mount Wilson and Palomar Observatories

1968

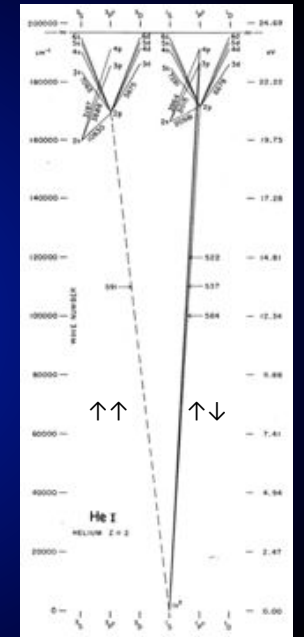
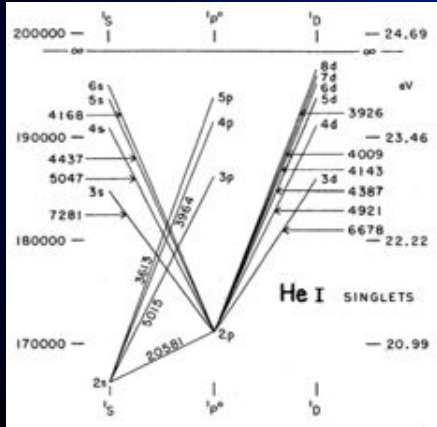
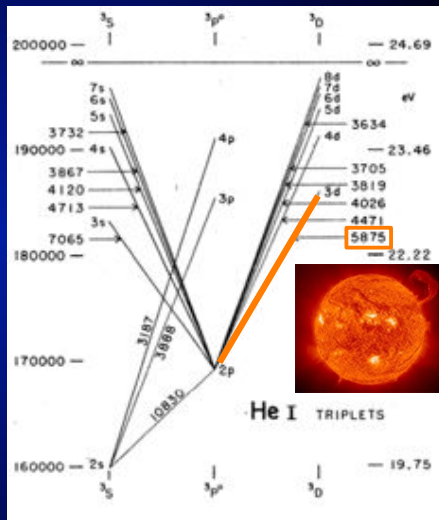


Diagramme de Grotrian

Parahélium S=0



Orthohélium S=1



Termes spectraux des atomes complexes

Pour une configuration donnée $(n_1 l_1 n_2 l_2 \dots n_N l_N)$

$$2S+1 L_J$$

$$L = \sum_i l_i$$

moment cinétique orbital total

$$S = \sum_i s_i$$

spin total

$$J = L + S$$

(Les sous-couches fermées ont L=0 et S=0 : principe de Pauli)