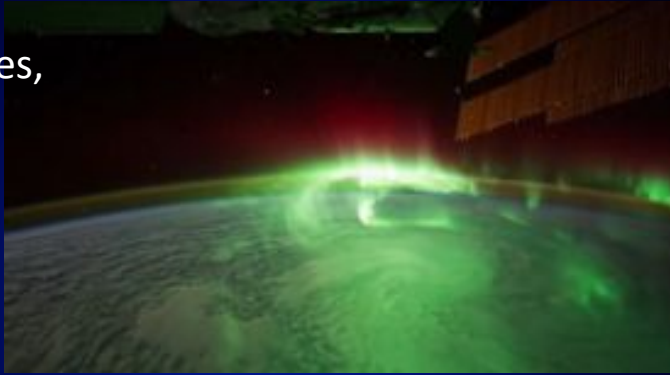


# Atomes, Molécules, Solides



NASA / ISS



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

## Atomes à n électrons :

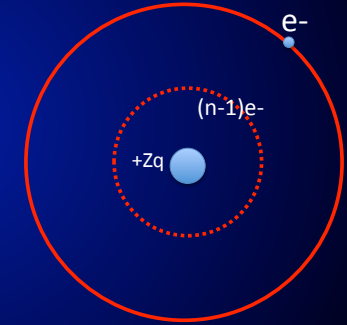
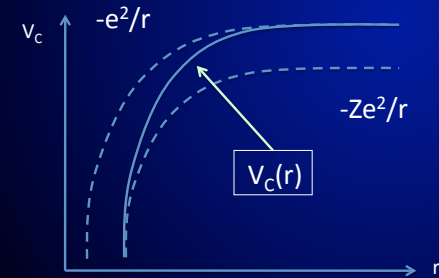
$$H = \sum_i \left( -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2\mu} + V(r_i) \right) + \sum_{\text{paires } e^-} e^2/r_{ij}$$

$e^-$  indépendants se mouvant dans un champ central :

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

$$W = \sum_i V(r_i) + \sum_{\text{paires } e^-} e^2/r_{ij} - \sum_i V_C(r_i)$$

$$H = H_0 + W \text{ (perturbation)}$$



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 :

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

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

Nrj dépend de la configuration  $(n_1, l_1)(n_2, l_2) \dots (n_n, l_n)$

Atome a deux  $e^-$ , exemple de He :

fct d'onde spatiale ( $\Psi$ ):

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

Principe d'exclusion de Pauli :

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

Il faut que  $Q_1 \neq Q_2$

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

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  $Q_1 = Q_2$  alors  $\Psi = 0 \Rightarrow \Psi^-$

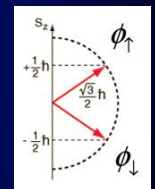
Principe de Pauli plus général :

Fct d'onde antisymétrique à l'échange des électrons

Fonction d'onde de spin ( $\Phi$ ) des deux électrons (4 combinaisons)

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

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



$$\Phi_{\pm}(1,2) = \begin{cases} |1,1\rangle = \phi_{\uparrow}(1)\phi_{\uparrow}(2) \\ |1,0\rangle = 1/\sqrt{2} [\phi_{\uparrow}(1)\phi_{\downarrow}(2) + \phi_{\downarrow}(1)\phi_{\uparrow}(2)] \text{ état triplet,} \\ |1,-1\rangle = \phi_{\downarrow}(1)\phi_{\downarrow}(2) \text{ symétrique : } \Phi(2,1) = \Phi(1,2) \\ |0,0\rangle = 1/\sqrt{2} [\phi_{\uparrow}(1)\phi_{\downarrow}(2) - \phi_{\downarrow}(1)\phi_{\uparrow}(2)] \text{ état singulet} \\ \text{antisymétrique : } \Phi(2,1) = -\Phi(1,2) \end{cases}$$

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) et  $S=1$  spin triplet symétrique (ortho) donc pas de transition entre les deux états de spin

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

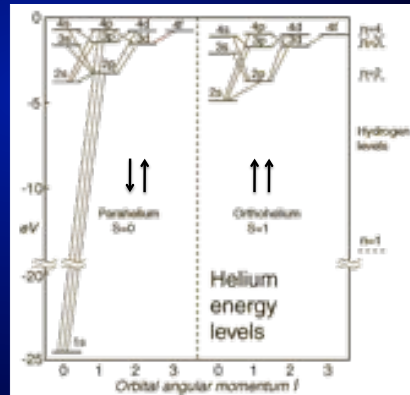


Diagramme de Grotrian

### 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

Des "transitions d'intercombinaison" plus ou moins intenses sont observées dans le cas où les états associés aux niveaux d'énergie sont constitués d'un mélange d'états de nombres quantiques de spin différents.

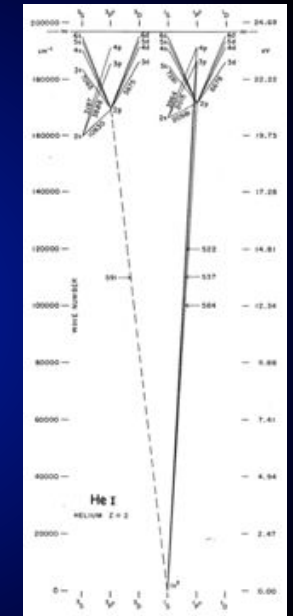
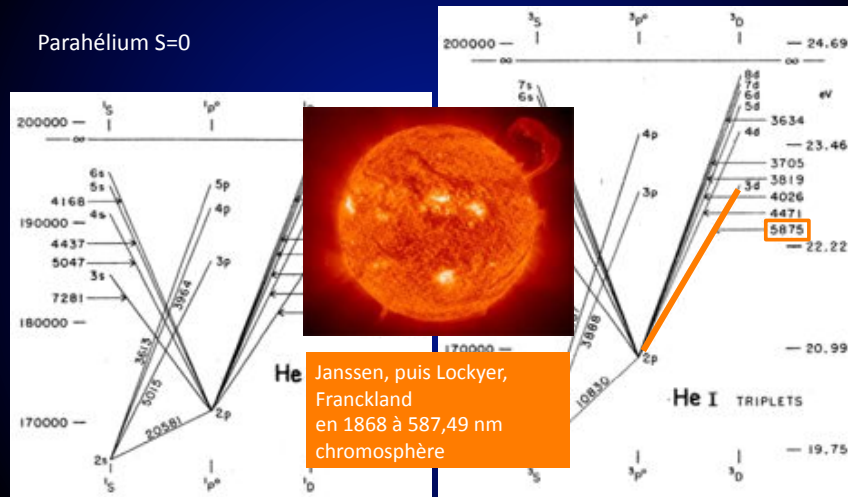


Diagramme de Grotrian

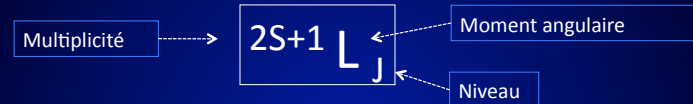
Orthohélium  $S=1$

Parahélium  $S=0$



### Termes spectraux des atomes complexes

Pour une configuration donnée  
(i.e. les orbitales que les e- occupent :  $n_1 l_1 n_2 l_2 \dots n_N l_N$ )



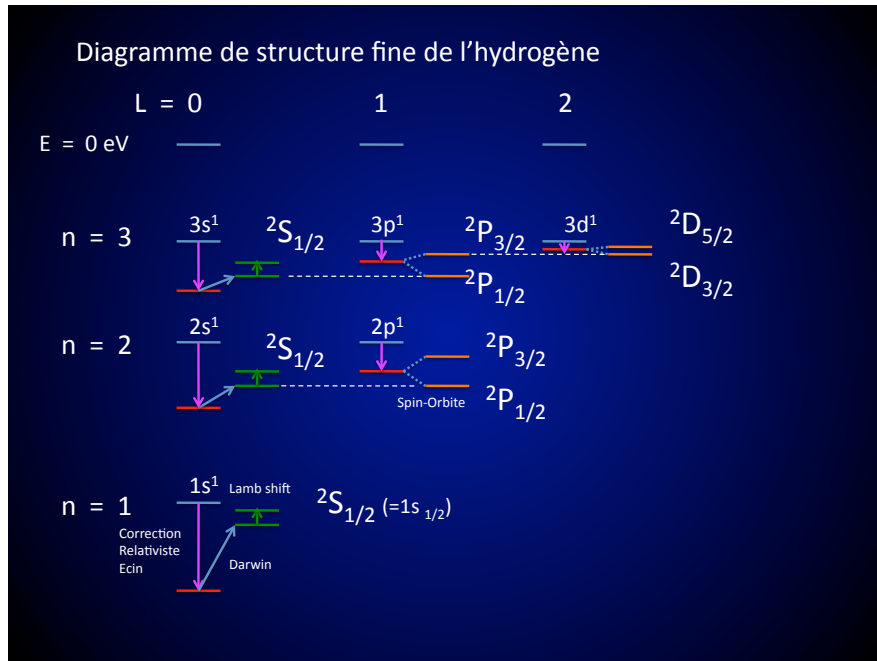
$$L = \sum_i l_i \quad \left| \quad S = \sum_i s_i \quad \right| \quad J = L + S$$

Moment angulaire orbital total  $\quad$  spin total

Nommé par une lettre (S, P, D, F, ...)

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

Application termes de HI ( $1s^1, 2s^1, 2p^1, 3d^1$ )



### Termes spectraux des atomes complexes

Pour une configuration donnée  
(i.e. les orbitales que les e- occupent :  $n_1 l_1 n_2 l_2 \dots n_N l_N$ )

Multiplicité  $\rightarrow 2S+1$   $L$   $J$

Moment angulaire Niveau

$L = \sum_i l_i$  |  $S = \sum_i s_i$  |  $J = L + S$

Moment angulaire orbital total  
Nommé par une lettre (S, P, D, F, ...)

spin total

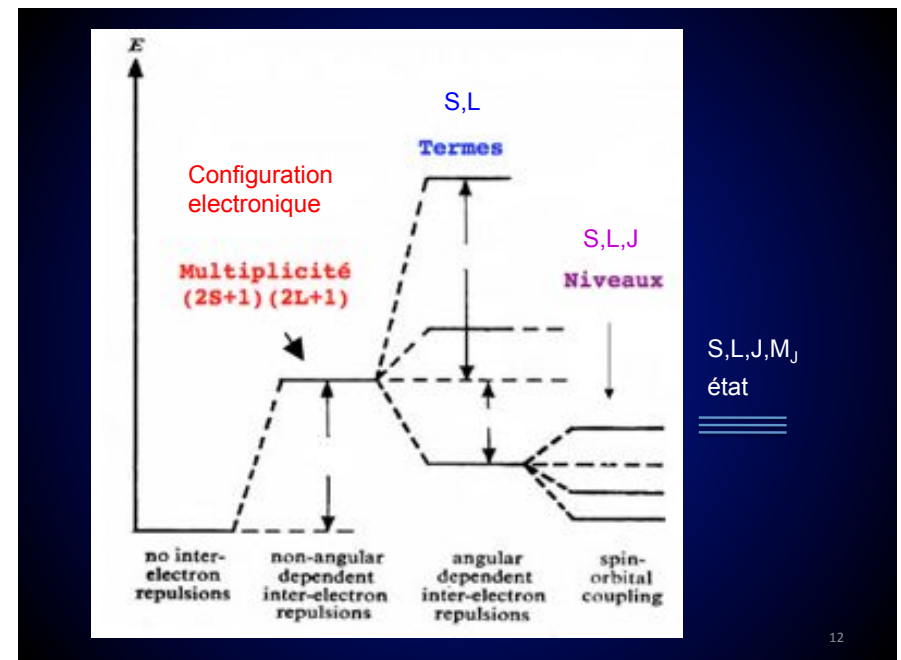
( Les sous-couches fermées ont  $L=0$  et  $S=0$  : principe de Pauli )

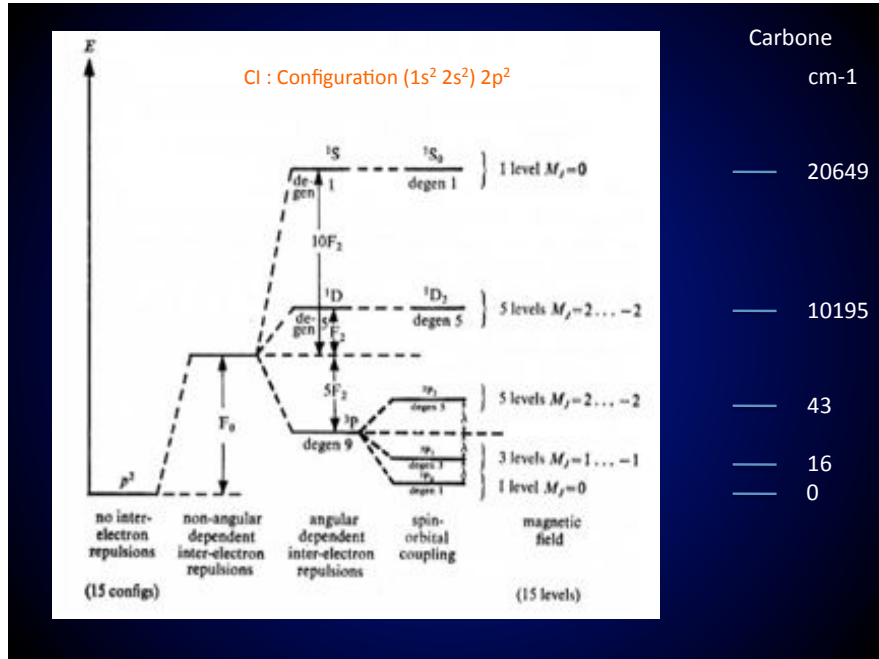
Application termes fondamentaux de CI :  
Configuration  $(1s^2 2s^2) 2p^2$

Conf	Dégén.	Termes
$s^1$		$2S$ H I
$s^2$		$1S$
$p^1, p^5$	6	$2P$
$p^2, p^4$	15	$1S$ $1D$ $3P$ C I
$p^3$	20	$2P$ $2D$ $4S$
$d^1, d^9$	10	$2D$
$d^2, d^8$	45	$1S$ $1D$ $1G$ $3P$ $3F$
$d^3, d^7$	120	$2P$ $2D(2)$ $2F$ $2G$ $2H$ $4P$ $4F$
$d^4, d^6$	210	$1S(2)$ $1D(2)$ $1F$ $1G(2)$ $1I$ $3P(2)$ $3D$
$d^5$	252	$3F(2)$ $3G$ $3H$ $5D$
		$2S$ $2P$ $2D(3)$ $2F(2)$ $2G(2)$ $2H$ $2I$ $4P$
		$4D$ $4F$ $4G$ $6S$

Rappel: S ( $L = 0$ ), P ( $L = 1$ ), D ( $L = 2$ ), F ( $L = 3$ ), G ( $L = 4$ ), H ( $L = 5$ )

Terme fondamental dans «  $2S+1L$  »:  
L le + élevé, S le plus élevé

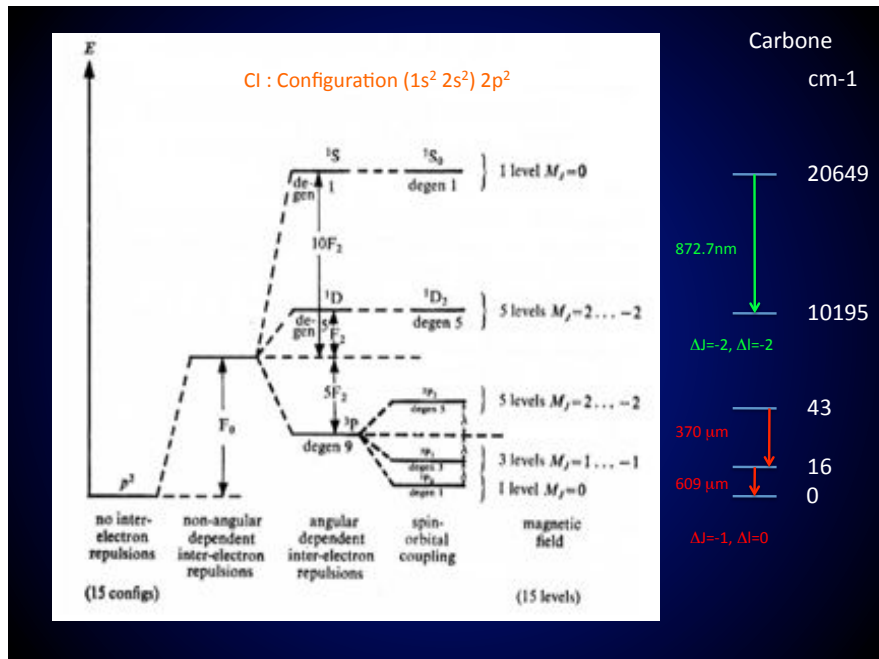




### Règles de sélection

**Table 2.1:** Selection rules for atomic transitions. The rigorous rules (upper part of table) are valid for all transitions of the given type of multipole transition, independently of the angular momentum coupling scheme. Rules for *LS*-coupling (lower part) are additional rules applying for *LS*-coupling.

	Electric dipole (E1)	Magnetic dipole (M1)	Electric quadrupole (E2)
<b>Rigorous</b>	$\Delta J = 0, \pm 1$ ( $0 \not\leftrightarrow 0$ )	$\Delta J = 0, \pm 1$ ( $0 \not\leftrightarrow 0$ )	$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$ ( $0 \not\leftrightarrow 0, 0 \not\leftrightarrow 1, 1/2 \not\leftrightarrow 1/2$ )
	$\Delta m = 0, \pm 1$	$\Delta m = 0, \pm 1$	$\Delta m = 0, \pm 1, \pm 2$
	Parity change	No parity change	No parity change
<b>LS-coupling</b>	One electron jump $\Delta l = \pm 1$	No electron jump $\Delta l = 0$ $\Delta n = 0$	None or one electron jump $\Delta l = 0, \pm 2$
	$\Delta S = 0$	$\Delta S = 0$	$\Delta S = 0$
	$\Delta L = 0, \pm 1$ ( $0 \not\leftrightarrow 0$ )	$\Delta L = 0$	$\Delta L = 0, \pm 1, \pm 2$ ( $0 \not\leftrightarrow 0, 0 \not\leftrightarrow 1$ )



### Règles de sélection

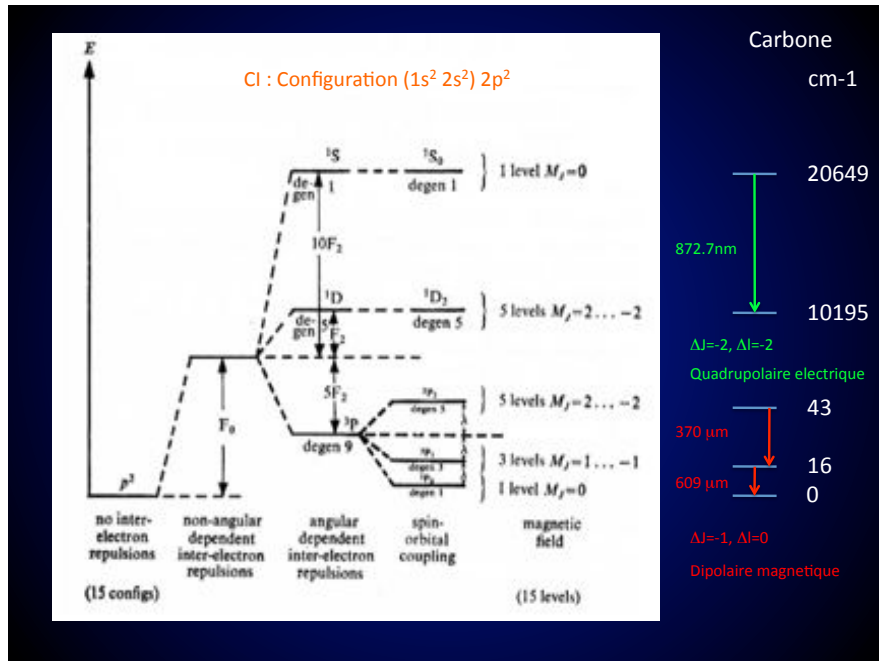
$\Delta J = -1, \Delta l = 0$        $\Delta J = -2, \Delta l = -2$

$J = L + S$  is the total angular momentum,  $L$  is the Azimuthal quantum number,  $S$  is the Spin quantum number, and  $M_J$  is the secondary total angular momentum quantum number. Which transitions are allowed is based on the Hydrogen-like atom.

	Electric dipole (E1)	Magnetic dipole (M1)	Electric quadrupole (E2)	Magnetic quadrupole (M2)
<b>Rigorous rules</b>	(1) $\Delta J = 0, \pm 1$ ( $J = 0 \not\leftrightarrow 0$ )		$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$ ( $J = 0 \not\leftrightarrow 0, 1; \frac{1}{2} \not\leftrightarrow \frac{1}{2}$ )	
	(2) $\Delta M_J = 0, \pm 1$		$\Delta M_J = 0, \pm 1, \pm 2$	
	(3) $\pi_f = -\pi_i$		$\pi_f = \pi_i$	$\pi_f = -\pi_i$
<b>LS coupling</b>	(4) One electron jump $\Delta l = \pm 1$	No electron jump $\Delta l = 0, \Delta n = 0$	None or one electron jump $\Delta l = 0, \pm 2$	One electron jump $\Delta l = \pm 1$
	(5) If $\Delta S = 0$ $\Delta L = 0, \pm 1$ ( $L = 0 \not\leftrightarrow 0$ )	If $\Delta S = 0$ $\Delta L = 0$	If $\Delta S = 0$ $\Delta L = 0, \pm 1, \pm 2$ ( $L = 0 \not\leftrightarrow 0, 1$ )	
<b>Intermediate coupling</b>	(6) If $\Delta S = \pm 1$ $\Delta L = 0, \pm 1, \pm 2$		If $\Delta S = \pm 1$ $\Delta L = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$ ( $L = 0 \not\leftrightarrow 0$ )	If $\Delta S = \pm 1$ $\Delta L = 0, \pm 1$ ( $L = 0 \not\leftrightarrow 0$ )

wiki





Refroidissement au moyen des raies de structure fine  
processus dominant milieu diffus (pas dans le gaz chaud et les coeurs moléculaires)

atomes et ions importants:  
- Abondants & niveaux de structure fine proche du fondamental

$C^+ (= CII)$

Configuration  $(1s^2 2s^2) 2p^1$

Conf	Dégén.	Termes
$s^1$	2	$^2S$
$s^2$	1	$^1S$
$p^1$	6	$^2P$
$p^2$	15	$^1S, ^1D, ^3P$
$p^3$	20	$^2P, ^2D, ^4S$
$d^1$	10	$^2D$
$d^2$	45	$^1S, ^1D, ^1G, ^3P, ^3F$
$d^3$	120	$^2P, ^2D(2), ^2F, ^2G, ^2H, ^4P, ^4F$
$d^4$	210	$^1S(2), ^1D(2), ^1F, ^1G(2), ^1I, ^3P(2), ^3D$
		$^3F(2), ^3G, ^3H, ^5D, ^5F$
		$^2D(3), ^2F(2), ^2G(2), ^2H, ^2I, ^4P$
		$^4G, ^6S$

Table 2. Observed fine structure lines

Transition	$\nu$ (GHz)	$\lambda$ ( $\mu m$ )	$E_u$ (K)	$g_u$	$A$ ( $s^{-1}$ ) <sup>20</sup>
$C^+ (^2P_{3/2} - ^2P_{1/2})$	1900.537	157.7	91.2	4	$2.32 \times 10^{-6}$
$C (^3P_1 - ^3P_0)$	492.160	609.1	23.6	3	$7.93 \times 10^{-8}$
$C (^3P_2 - ^3P_1)$	809.341	370.4	62.5	5	$2.68 \times 10^{-7}$
$O (^3P_1 - ^3P_2)$	4744.777	63.2	227.7	3	$8.54 \times 10^{-5}$
$O (^3P_0 - ^3P_1)$	2060.069	145.5	326.6	1	$1.64 \times 10^{-5}$

2), F (L = 3), G (L = 4), H (L = 5)

ntal dans «  $2S+1L$  »:  
S le plus élevé

Gerin et al. 2014

**Spectral Data and Grotrian Diagrams for Highly Ionized Iron, Fe VIII-XXVI**

Toshizo Shirai and Yoshio Funatake  
Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura 319-11, Japan

Kazuo Mori  
Hiroshima Denki Institute of Technology, Hiroshima 739-03, Japan

Jack Sugar and Wolfgang L. Wiese  
National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899

Yohta Nakai  
Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura 319-11, Japan

Coronium

Grotrian & Edlen 1930

Fe XIV (Fe<sup>13+</sup>) Al-like  
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$

Observé en 1869  
En émission à 530,3 nm

Fe xiv (Al Sequence)		Ionization Energy = 3163000 cm <sup>-1</sup> (392.2 eV)		1eV~11000K	
$\lambda$ (Å)	Classification	Energy Levels (cm <sup>-1</sup> )	Int.	f/Type	A (s <sup>-1</sup> ) Acc. References
5302.86	$3s^2 3p \ ^2P_{1/2}$	$3s^2 3p \ ^2P_{3/2}$	0	18852.5	M1 6.02+1 C 56*, 125, 135*

# Détermination de la densité : e.g. doublet C III

1907(mag. Quad.) / 1909(intercomb.)

A=5(-3)s-1 / A=10(2)s-1

1907 1909

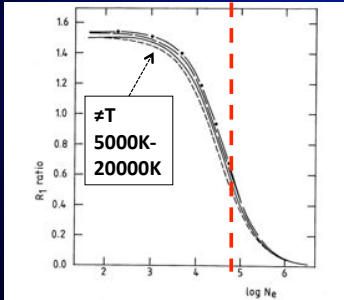
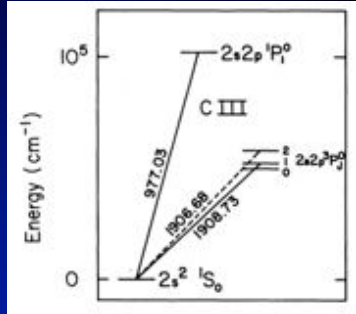


Fig. 1.—The theoretical C III emission line ratio  $R_1 = F(2s^2\ ^1S-2s2p\ ^3P_1)/F(2s^2\ ^1S-2s2p\ ^3P_0) = F(1907\ \text{\AA})/F(1909\ \text{\AA})$ , plotted as a function of logarithmic electron density ( $N_e$ , in  $\text{cm}^{-3}$ ) at electron temperatures of  $T_e = 5000\text{K}$  (short-dashed line),  $T_e = 10000\text{K}$  (solid line),  $T_e = 15000\text{K}$  (long-dashed line), and  $T_e = 20000\text{K}$  (dashed-dotted line).



Ferland et al. 1981

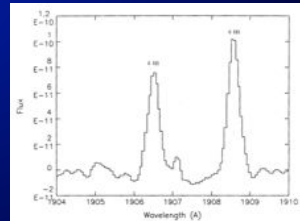


Fig. 4.—High-resolution IUE spectrum (LWR 421; 100 minute exposure) of the planetary nebula NGC 6572 in the wavelength region 1904–1910 Å, where the flux is in units of  $\text{erg cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{\AA}^{-1}$ . The C III  $2s^2\ ^1S-2s2p\ ^3P_1$  and  $2s^2\ ^1S-2s2p\ ^3P_0$  transitions at 1907 Å and 1909 Å, respectively, are clearly labeled in the figure.

Keenan et al. 1992

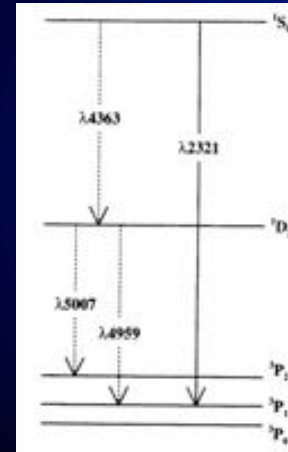
# Diagramme de Grotrian O III :

## Nebulium



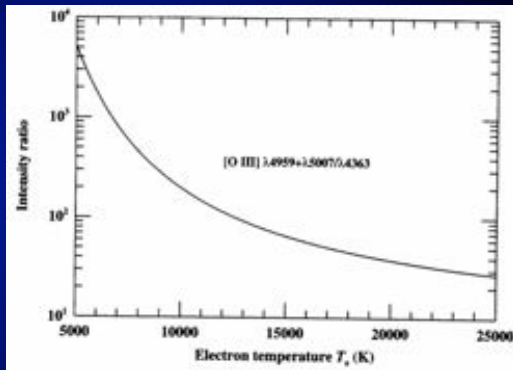
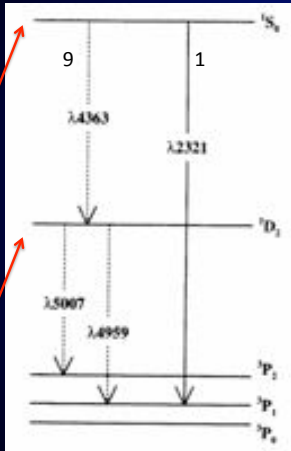
William Huggins in 1864  
Raies en émission à  
495,9 nm et 500,7 nm

O<sup>2+</sup> (IP O+ 35.6eV)



# Regions III, refroidissement des zones ionisées

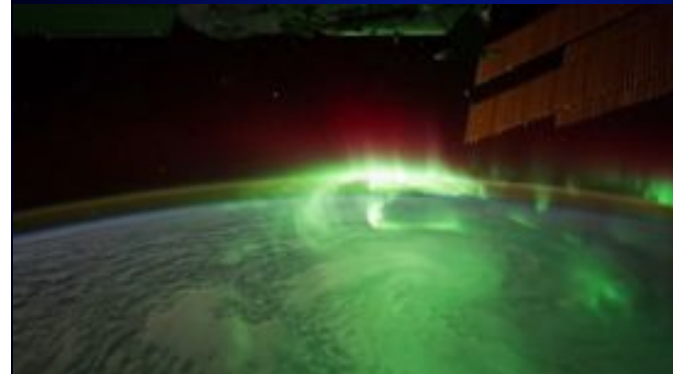
## O III i.e. O<sup>2+</sup> (IP O+ 35.6eV)



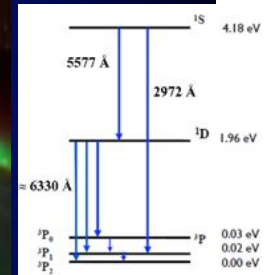
After Osterbrock (1989)

# Aurore boréale

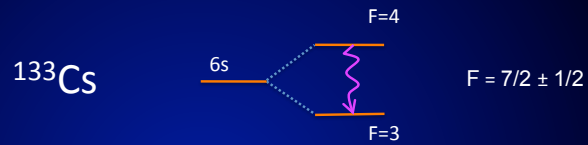
## O I (1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>3p<sup>4</sup>)



NASA/ISS



## Horloges atomiques pour la definition du temps



1 seconde = 9192631770 cycles de la transition

## Molécules

Molécules diatomique

Etats électroniques

Vibrationnels

Rotationnels

Extension au cas polyatomique

## Molécules diatomiques

Ref. C.M.

$$\mu = M_A M_B / (M_A + M_B)$$

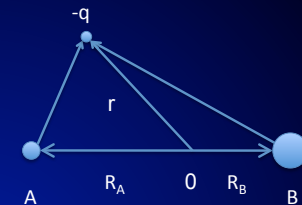
$$H = T_N + T_e + V$$

$$T_N = -\hbar^2 \nabla_R^2 / 2\mu \quad T_e = \sum_i (-\hbar^2 \nabla_i^2 / 2m_e)$$

$$V = V_{NN} + V_{ee} + V_{eN}$$

$$V_{NN} = Z_A Z_B e^2 / R; \quad V_{ee} = \sum_{\text{paires } e} e^2 / r_{ij}; \quad V_{eN} = \sum_i -Z_A e^2 / r_{Ai} + \sum_i -Z_B e^2 / r_{Bi}$$

$$H_{el} = T_e + V_{ee} + V_{eN}$$



$$H = H_{el} + T_N + V_{NN}$$

## Approximation Born Oppenheimer

$T_N \ll T_e$  Fonction d'onde électronique traitée avec noyaux « fixes »

$$H = H_{el} + T_N + V_{NN} \quad \text{avec } T_N = 0 \text{ et } V_{NN} = \text{cte pour } R \text{ fixé}$$

Donc il reste à résoudre  $(H_{el} + V_{NN}) \Psi_{el} = U \Psi_{el}$

$$\Psi_i \text{ (Born-Opp)} = \Phi(\vec{r}_{1\dots N}; \vec{R}) \chi_N(\vec{R}) \text{ pour } \vec{R} \text{ paramétrisé}$$

Fct enique  
noyaux fixe

Fct  
nucléaire

Pour chaque  $R$  :  $H_{el} \Phi(r_{1\dots N}; R) = E_{el}(R) \Phi(r_{1\dots N}; R)$  avec  $U(R) = E_{el}(R) + V_{NN}(R)$

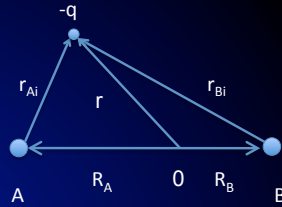
Puis traitement de l'équation pour les noyaux

$$H_N \Psi_N = E \Psi_N$$

$$(T_N + E_{el}(R)) \chi_N(R) = E^T \chi_N(R) \quad E^T = U + E_{tr} + E_{vib} + E_{rot} + E_{el}$$

### Ion $H_2^+$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_{Ai}} - \frac{e^2}{r_{Bi}} + \frac{e^2}{R}$$



Approximation LCAO

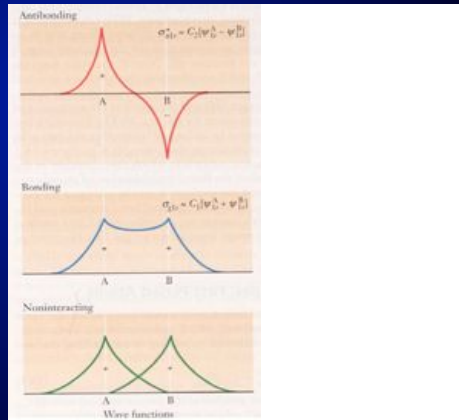
(e- proche du noyau A ou B, CL des OA 1s)

$$\Phi_u(r, R) = C_u (\phi_{1s}(r_A) - \phi_{1s}(r_B))$$

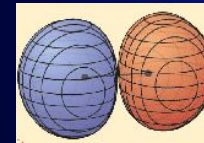
$$\Phi_g(r, R) = C_g (\phi_{1s}(r_A) + \phi_{1s}(r_B))$$

Parité des orbitales moléculaires relatives à l'inversion des coordonnées électroniques

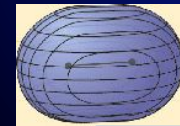
(g/u) : centre d'inversion



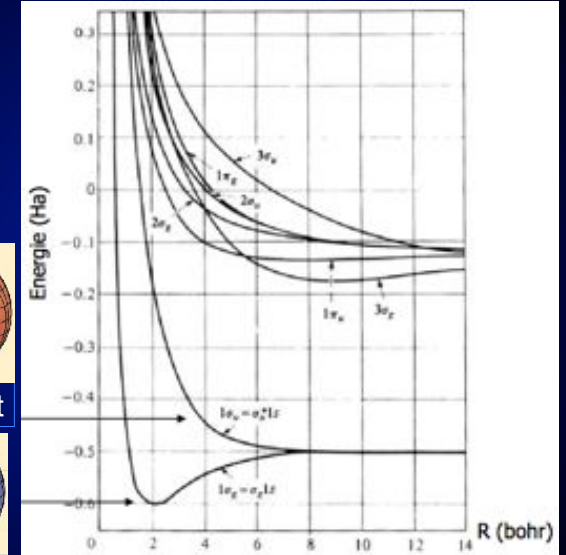
1 Ha = 2 Ry



Antilient



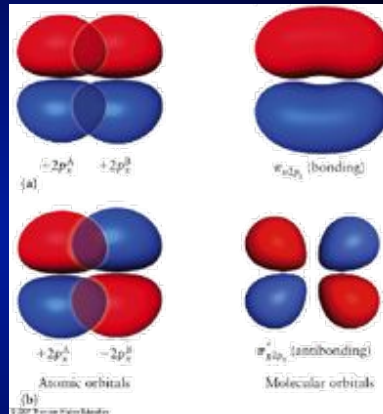
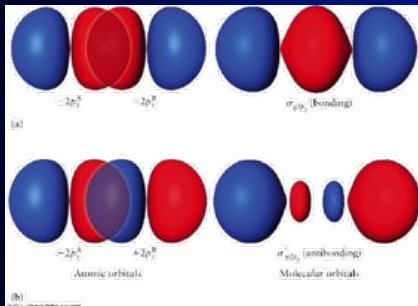
Liant



### CLOA orbitales $2p_z$ ( $L_z \rightarrow \lambda=0$ )

Moment angulaire le long de l'axe internucléaire

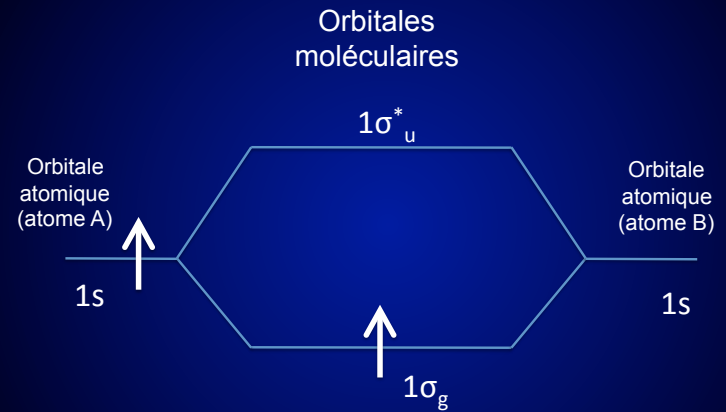
### orbitales $2p_x, 2p_y$ ( $\lambda=\pm 1$ )



CLOA à caractère « s »

CLOA à caractère « p »

### Diagramme de corrélation





## Nomenclature configuration électroniques diatomiques :

Plus de symétrie sphérique, mais axe de symétrie nucléaire

S : somme des spins de chaque électron.

$\Lambda$  : projection du moment angulaire sur l'axe internucléaire.

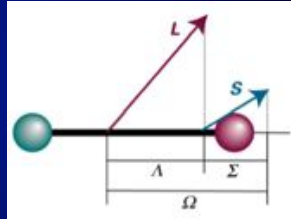
$\Sigma$  : projection du spin sur l'axe internucléaire.

$\Omega$  : projection du moment angulaire total sur l'axe internucléaire.

### Termes spectraux

$$2S+1 \Lambda_{\Omega} \quad \Lambda = \sum_i \lambda_i \quad \begin{cases} \sigma & \lambda_i = 0 \\ \pi & \lambda_i = \pm 1 \end{cases}$$

$$\vec{\Omega} = \vec{\Lambda} + \vec{\Sigma}$$



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

$\Lambda = 0, 1, 2, 3$  correspond à  $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi$

## Symétries supplémentaires

### Termes spectraux

$$2S+1 \Lambda^{(+/-)}_{\Omega, (g/u)}$$

(g/u) : centre d'inversion

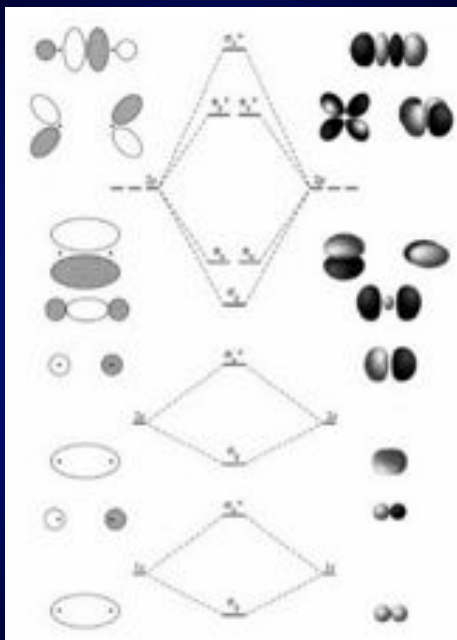
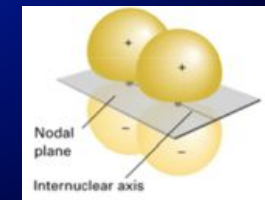
(molécule diatomique homonucléaire ou symétriques linéaires)

u : fonction d'onde changée (nombre impair d'e- sur une orbitale u)

g : fonction d'onde inchangée

Si  $\Lambda = \Sigma$

(+/-) : Symétrie de la fonction d'onde électronique par rapport à une réflexion dans un plan passant par l'axe internucléaire.



## Exemples : niveaux fondamentaux $H_2^+$ , $H_2$ , $H_2^-$

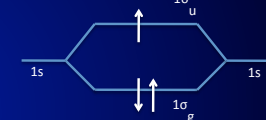
$H_2^+ : S=1/2 \quad \Lambda = 0$

$$2 \Sigma_g^+$$



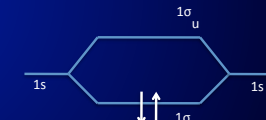
$H_2^- : S=1/2 \quad \Lambda = 0$

$$2 \Sigma_u^+$$



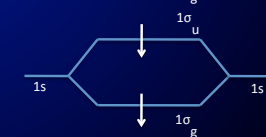
$H_2 : S=0 \quad \Lambda = 0$

$$1 \Sigma_g^+$$

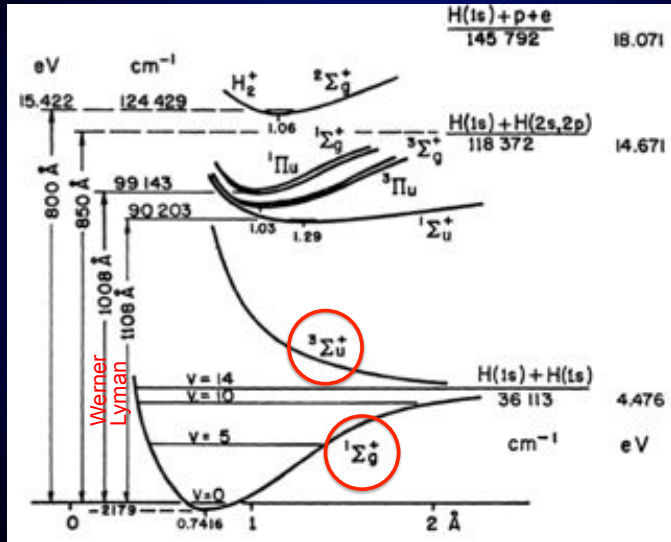


$H_2^* : S=1 \quad \Lambda = 0$

$$3 \Sigma_u^+$$

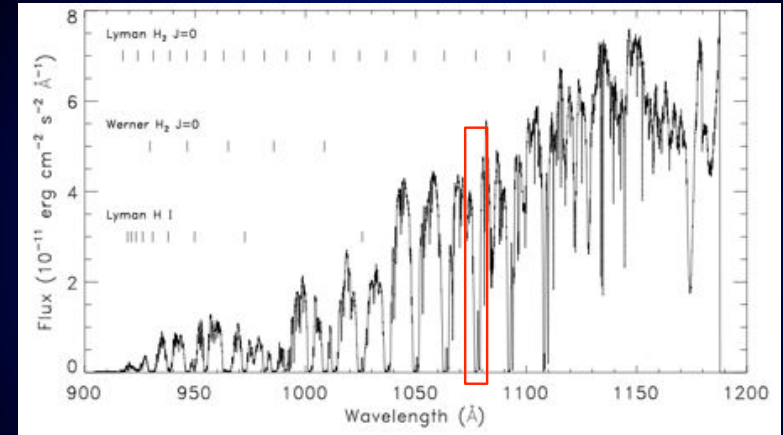


# Etats électroniques molécule d'hydrogène



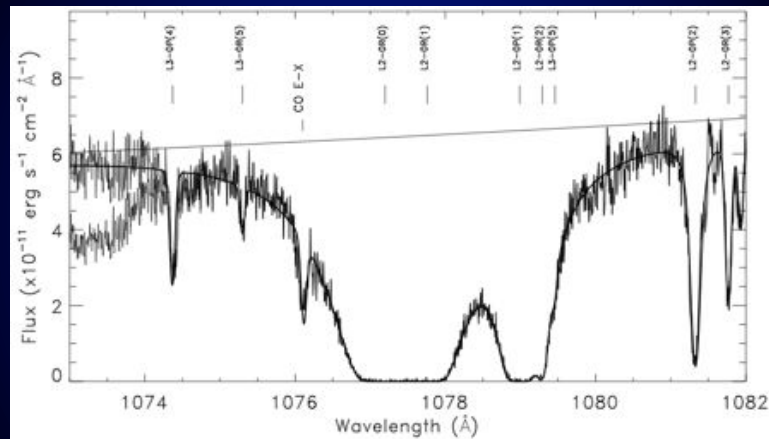
Field et al. 1966

# H2 astrofisque



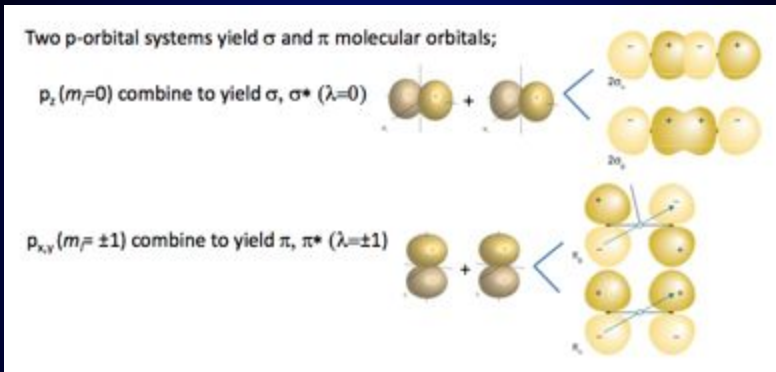
Rachford et al. 2001

# Astrophysical H2



Rachford et al. 2001

# CLOA

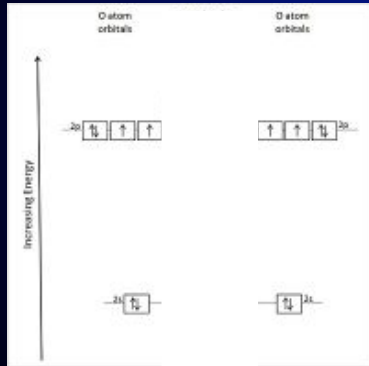


OM  $\pi$  ont des contributions seulement des OA  $2p_x$  et  $2p_y$   
Donc le moment angulaire orbital = +1 ou -1

### Exemples : niveaux fondamentaux O<sub>2</sub>

$$1s\sigma_g^2 1s\sigma_u^2 2s\sigma_g^2 2s\sigma_u^2 2p\sigma_g^2 2p\pi_u^4 2p\pi_g^2$$

Approximation LCAO  
Diagramme simple  
ns/np sans interactions  
O<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, Ne<sub>2</sub>  
Avant (H à C)  
états  $\sigma$  et  $\pi$  inversés



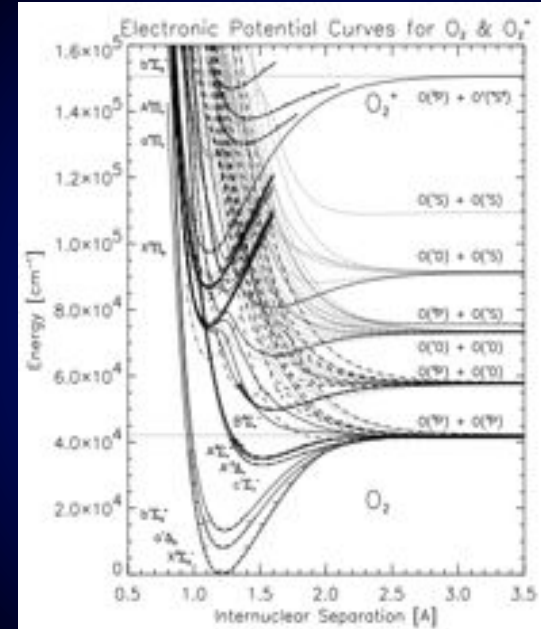
$\lambda=+1$   $\lambda=-1$

$$\uparrow \uparrow \quad S=1 \quad \Lambda=0 \quad 3 \Sigma_g^-$$

$$\downarrow \uparrow \quad S=0 \quad \Lambda=2 \quad 1 \Delta_g$$

$$\downarrow \uparrow \quad S=0 \quad \Lambda=0 \quad 1 \Sigma_g^+$$

Couplage spin-orbit  $\rightarrow$  différence d'énergie



Morrill et al.

### Exemples : niveau fondamental N<sub>2</sub>

$$1s\sigma_g^2 1s\sigma_u^2 2s\sigma_g^2 2s\sigma_u^2 2p\pi_u^4 2p\sigma_g^2$$

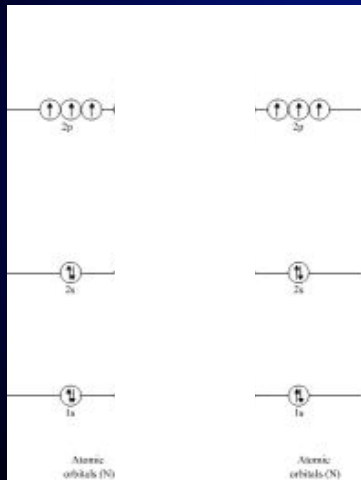


Diagramme corrélé :  
ns interagit avec npz  
Inversion nrj  $\sigma/\pi$

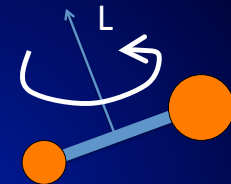
$$S=0 \quad \Lambda=0$$

$$1 \Sigma_g^+$$

### Mouvement des noyaux : séparation vibration/rotation

$$(T_N + E_{el}) \chi(R) = E^T \chi(R)$$

$$\chi(R) = \Psi_{vib}(R) \cdot Y_{J,MJ}(\theta, \phi)$$



### Rotation (rotateur rigide)

$$E_{rot} = \frac{1}{2} \mu v^2 = \frac{1}{2} \mu (R\omega)^2 = \frac{1}{2} I \omega^2$$

$$\text{Moment d'inertie } I = \mu R^2$$

$$\text{Moment cinétique } L = I \omega$$

$$E_{rot} = (I\omega)^2 / 2I = L^2 / 2I$$

Quantification du moment cinétique  $L = I \omega$

Valeur propre de l'opérateur moment cinétique

$$L = I\omega = \hbar [J(J+1)]^{1/2}, \quad J \text{ moment angulaire total associé à } L$$

$$\hat{L}^2 Y_{J,M_J}(\theta, \phi) = \hbar^2 J(J+1) Y_{J,M_J}(\theta, \phi)$$

$$E_{\text{rot}}(J) = L^2/2I = \hbar^2/2I \cdot J(J+1) = B J(J+1)$$

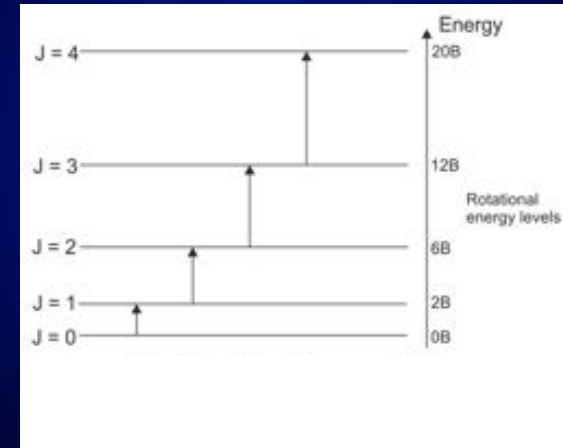
$J=0,1,2,3,\dots$      $-J \leq M_J \leq J$     degenerescence  $2J+1$

$J=0$  implique  $E=0$ , pas de point zéro d'énergie rotationnelle

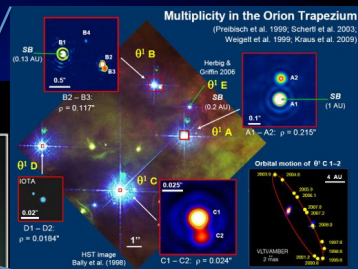
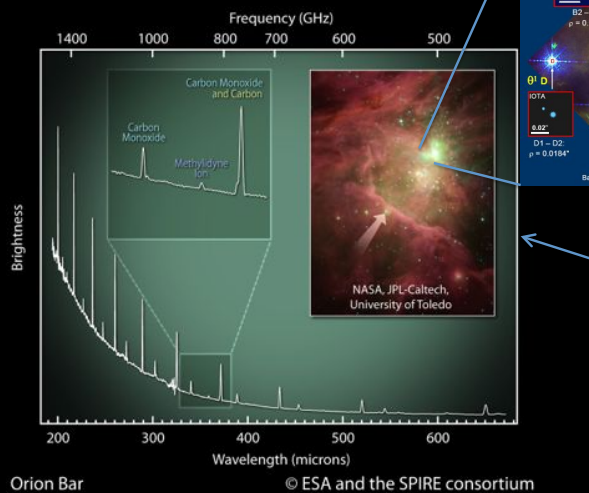
Règles de sélection  $\Delta J = \pm 1$     $\Delta M = 0, \pm 1$

## Niveaux rotationnels & transitions

$$\Delta E (J+1 \leftarrow J) = B (J+1)(J+2) - B J(J+1) = 2B (J+1)$$



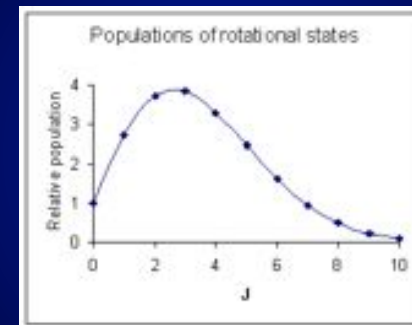
## Spectres dans l'IR lointain



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

## Population des niveaux rotationnels

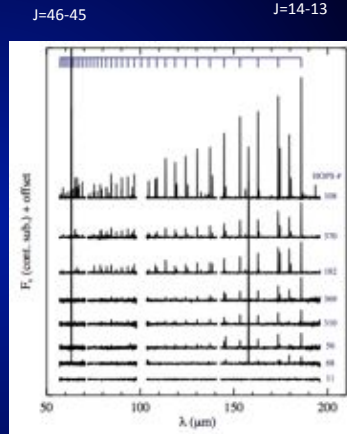
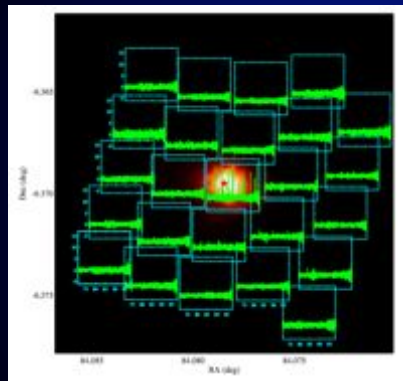
$$N_J = N_{\text{TOTAL}} \cdot (2J+1) \cdot e^{-BJ(J+1)/kT} / Q_{\text{rot}}$$



$$Q_{\text{rot}} = \sum_J (2J+1) \cdot e^{-BJ(J+1)/kT}$$



# Herschel PACS / CO in protostars



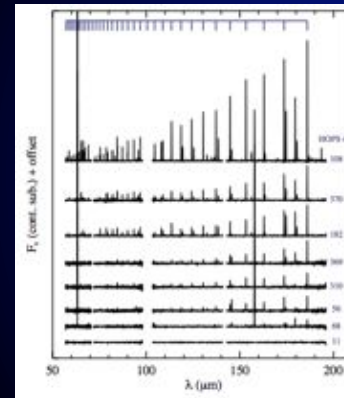
Manoj et al. 2013

$$N_J = N_{TOTAL} \cdot g_J \cdot e^{-E_J/T} / Q_{rot}$$

$$g_J = (2J+1)$$

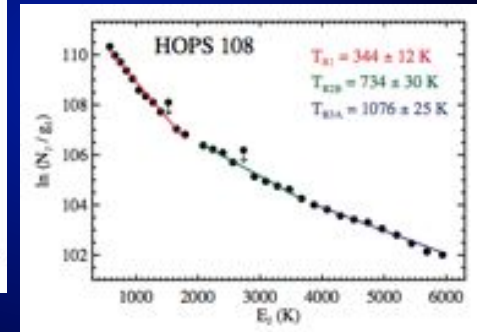
$$E_J = BJ(J+1)/k$$

J=46-45                      J=14-13



Manoj et al. 2013

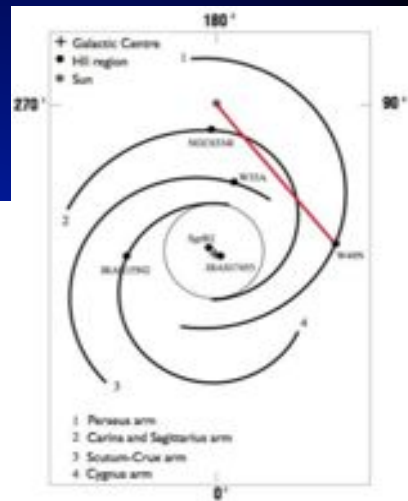
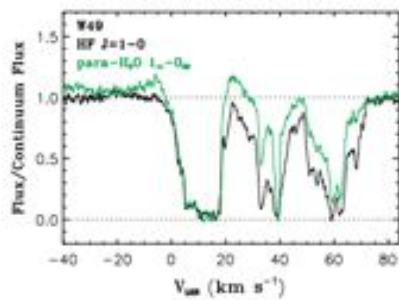
## Diagramme rotationnel



## HF

Léger, donc B très élevé  
 $B = 20.561 \text{ cm}^{-1}$

A fort  
 tout dans le fondamental  
 Peut permettre de suivre H2



Sonnentrucker et al. 2011

## Distorsion centrifuge

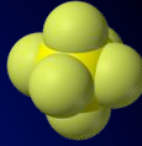
Une force de rappel influence la rotation, termes supplémentaires

$$F(J) = B J(J+1) - D J^2(J+1)^2 + H J^3(J+1)^3 + \dots$$

## Molécules polyatomiques

3 moments d'inertie  $I_A$ ,  $I_B$  et  $I_C$

3 axes perpendiculaires : axes principaux



SF6 Wikipedia

Trois catégories de molécules

$I_A = I_B = I_C$  toupies sphériques

$I_A \neq I_B = I_C$  toupies symétriques

$I_A \neq I_B \neq I_C$  toupies asymétriques

## Toupies symétriques

$I_A = I_B < I_C$   $A = B > C$  oblate type oursin, disque : benzène

$I_A < I_B = I_C$   $A > B = C$  prolate type cigare : propyne CH3C2H

2 moments d'inertie distincts dans l'équation de Schrödinger :  
Définition de 2 nombres quantiques

J moment angulaire total

+ K moment angulaire de l'autre axe d'inertie (oblate:C, prolate:A)

$K = J, J-1, J-2, \dots, 0, \dots, -(J-1), -J$

Oblate  $F(J) = B J(J+1) + (C-B)K^2 + \dots$

avec (C-B) négatif

Prolate  $F(J) = B J(J+1) + (A-B)K^2 + \dots$

avec (A-B) positif

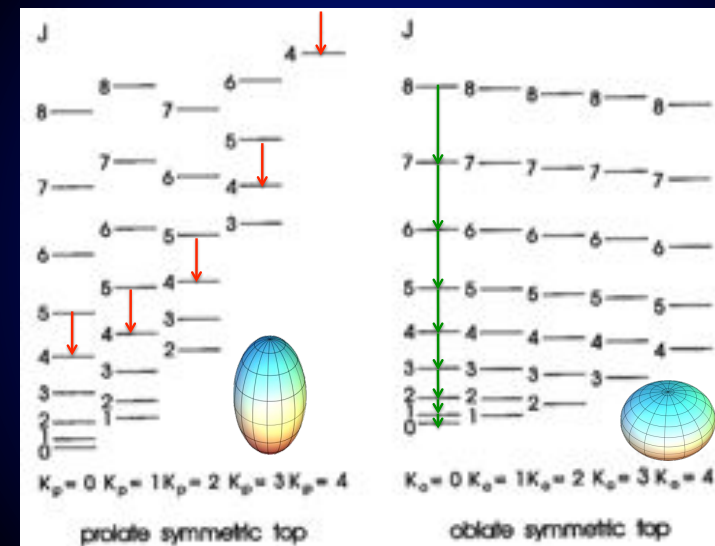
Règles de sélection:  $\Delta J = \pm 1$  ;  $\Delta K = 0$

Distorsion et termes d'ordre supérieur

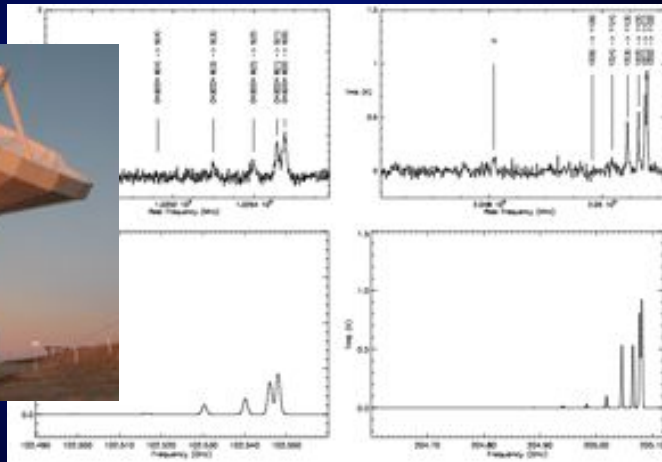
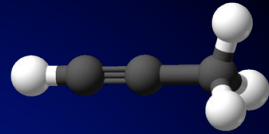
$F(J) = B J(J+1) + (A-B)K^2 - D J^2(J+1)^2 + D_{JK} J(J+1)K^2 - D_K K^4 + \dots$

## Spectres toupies symétriques

Règles de sélection:  $\Delta J = \pm 1$  ;  $\Delta K = 0$



# Avantage astrophysique de la mesure des toupies symétriques prolate



$T_{kin} = 35 \pm 7$  K

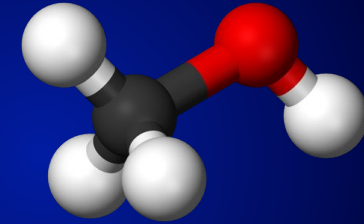
$T_{kin} = 55 \pm 10$  K

Dartois et al. 2000

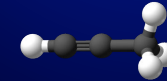
# Toupies asymétriques

$$\kappa = (2B - A - C) / (A - C) \quad -1 \text{ (prolate)} < \kappa < 1 \text{ (oblate)}$$

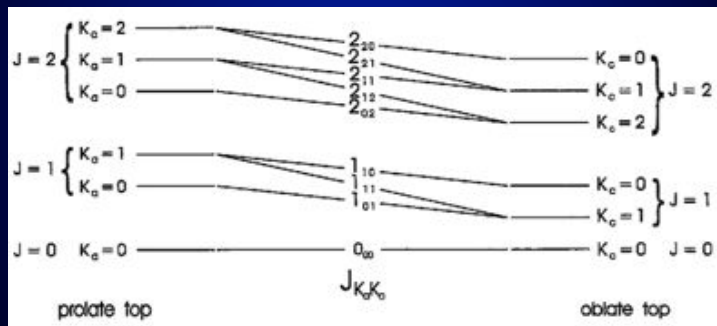
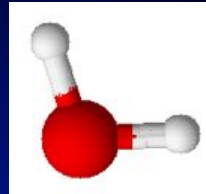
A = 127484 MHz  
 B = 24679.98 MHz  
 C = 23769.70 MHz



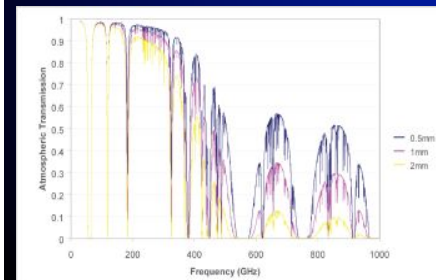
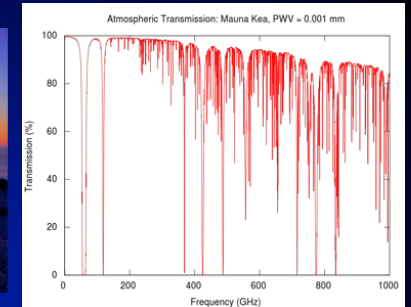
$$\kappa \text{ (CH3OH)} \approx -0.98 \quad -1 \text{ (prolate)} < \kappa < 1 \text{ (oblate)}$$



# Toupies asymétriques

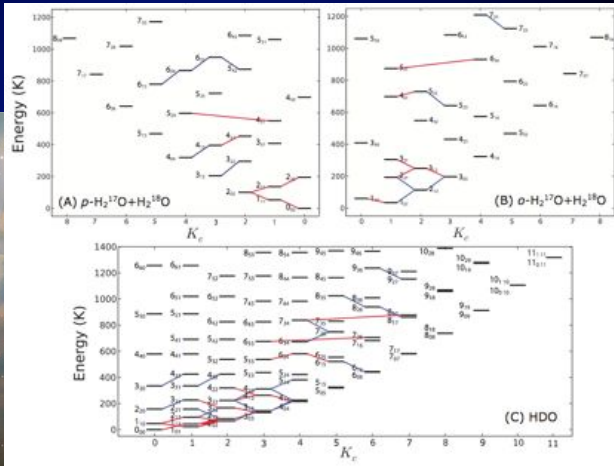


Notation :  $\tau = K_A - K_C$  ;  $+J < \tau < -J$  ;  $K_A + K_C = J$  ou  $J+1$





# H<sub>2</sub>O Herschel



CNES

Neill et al. 2013

# H<sub>2</sub>O Herschel / Orion KL

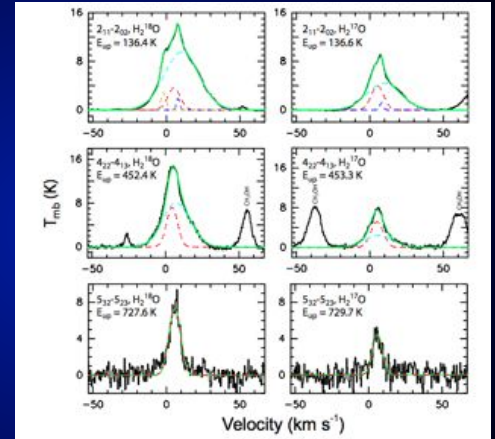
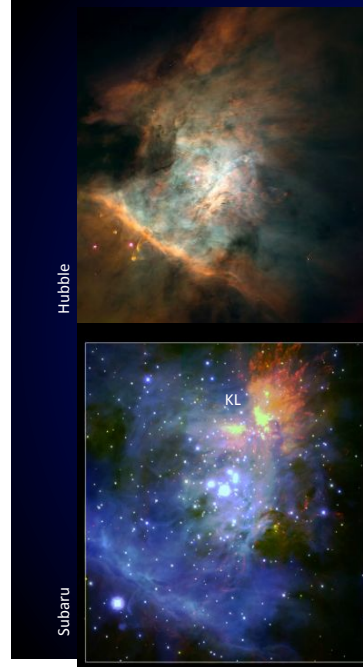


Fig. 2.— Gaussian fits to lines of H<sub>2</sub><sup>16</sup>O and H<sub>2</sub><sup>17</sup>O. In each panel, the green curve is the total fit to the data, while the cyan, red, and blue curves indicate the Gaussian components attributed to the outflow, Hot Core, and Compact Ridge, respectively. In the top-left panel, the yellow curve is the 10<sub>1,1,1</sub> - 9<sub>0,0,0</sub> multiplet of CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub> from the HD1 fullmodel model. The spectra (in black) in this figure are continuum-subtracted.

Neill et al. 2013

# H<sub>2</sub>O Herschel / Protoétoile

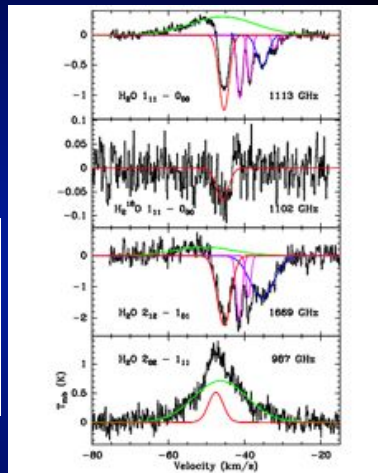
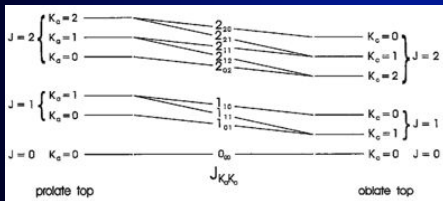


Fig. 2. Gaussian decomposition of the observed H<sub>2</sub>O line profiles (after continuum subtraction) toward IRAS 16272. The envelope component is drawn in red, the broad outflow in green, the narrow outflow in blue, and foreground clouds in purple.

Van der Tak et al. 2013

# Mouvement de vibration

Partie radiale

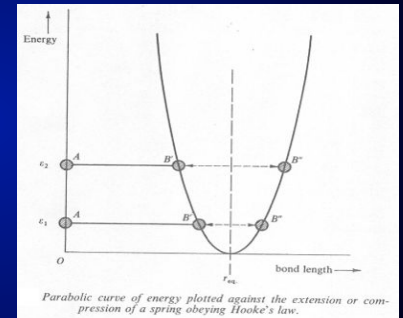
$$[-\hbar^2 \nabla_R^2 / 2\mu + V(R)] \Psi_{\text{vib}}(R) = E_{\text{vib}} \Psi_{\text{vib}}(R)$$

Les atomes vibrent comme un oscillateur harmonique obéissant à la loi de Hooke :

$$F = -k(R - R_{\text{eq}})$$

ou k est la constante de force

$$V(R) = V_0 + \frac{1}{2}k(R - R_{\text{eq}})^2$$



Parabolic curve of energy plotted against the extension or compression of a spring obeying Hooke's law.



## Niveaux vibrationnel d'une molécule diatomique : harmonique

Niveaux permis

$$E_{\text{vib}} = \hbar\omega_0 \left(v + \frac{1}{2}\right) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) \text{ cm}^{-1}$$

$$\omega_0 = (k/\mu)^{1/2}$$

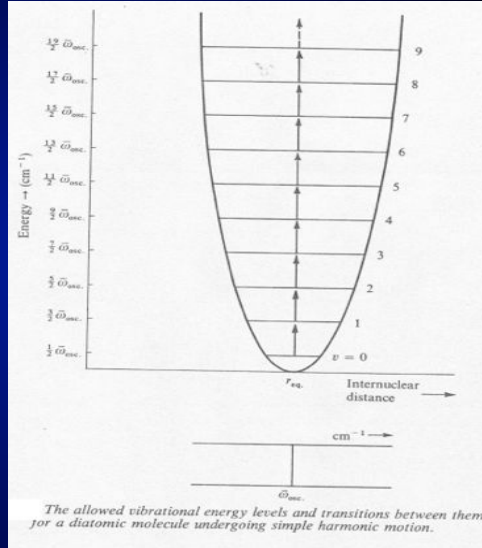
$v = 0, 1, 2, \dots$

Transitions autorisées

$\Delta v = 1$  et un seul pic attendu

Il y a interaction entre un photon et la vibration seulement si on a une variation du moment dipolaire pendant l'oscillation.

Donc HCl, CO et HF absorbent les EMR et ont un spectre IR mais H<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> non.



Le potentiel réel est anharmonique et il faut rajouter des termes d'anharmonicité

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots$$

$x_e$  : constante d'anharmonicité

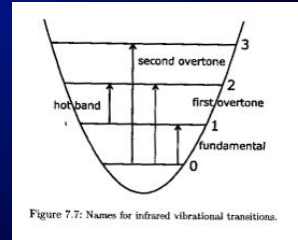
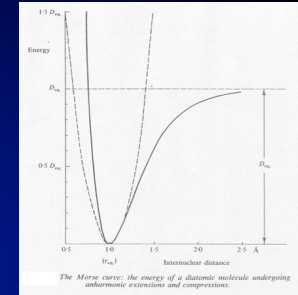
## Interaction de vibration-rotation

Distance d'équilibre moyenne plus grande si  $v$  plus grand

$$B_v = B_0 - \alpha \left(v + \frac{1}{2}\right) + \dots$$

Règles de sélection relaxées à cause de l'anharmonicité :

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$



## Point zéro d'énergie et fractionnement isotopique

H<sub>2</sub> et HD

$$\omega_e(\text{H}_2) = 4396 \text{ cm}^{-1} \quad \omega_e = (k/\mu)^{1/2}$$

$$\text{ZPE} = 2198 \text{ cm}^{-1}$$

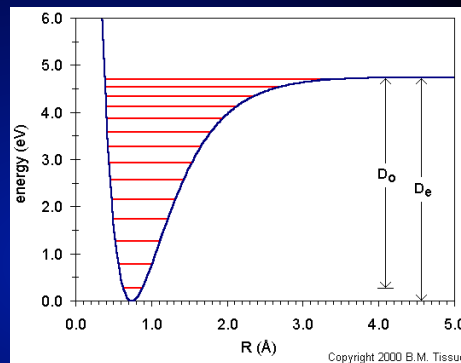
$$\omega_e(\text{HD})/\omega_e(\text{H}_2) = (\mu_{\text{H}_2}/\mu_{\text{HD}})^{1/2} = (3/4)^{1/2}$$

$$\omega_e(\text{HD}) = 3807 \text{ cm}^{-1}$$

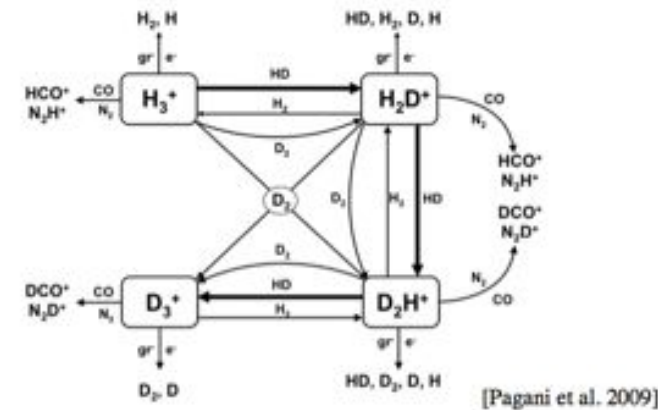
$$\text{ZPE} = 1903 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta \text{ZPE} = 289 \text{ cm}^{-1}$$

$$T_{\text{eq}}(\Delta \text{ZPE}) = hv/k = hc\sigma/k = 420\text{K}$$



## The H<sub>3</sub><sup>+</sup> deuterium fractionation route



Enrichissement localement > D/H cosmique 0.001%

## Vibration-Rotation

$$E_{vJ} = G(v) + F(J)$$

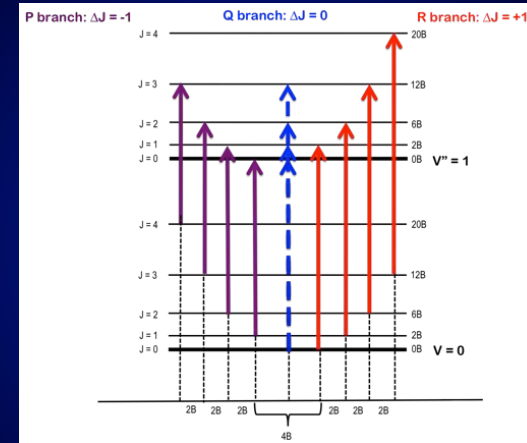
$$= \omega_e (v + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e (v + \frac{1}{2})^2 + \omega_e y_e (v + \frac{1}{2})^3 + \dots$$

$$+ B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + H_v J^3(J+1)^3 + \dots$$

$$B_v = B_0 - \alpha (v + \frac{1}{2}) + \gamma (v + \frac{1}{2})^2 + \dots$$

$$D_v = D_0 + \beta (v + \frac{1}{2}) + \dots$$

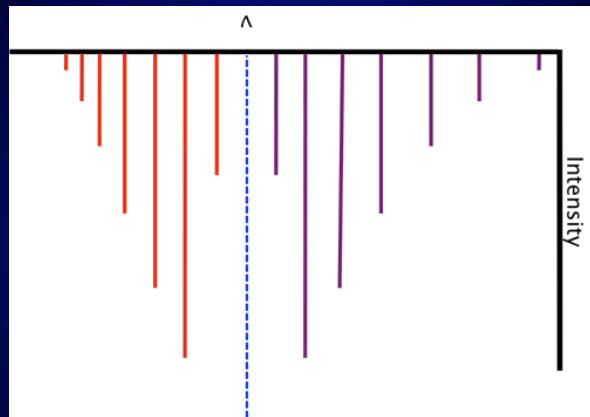
## Vibration-Rotation



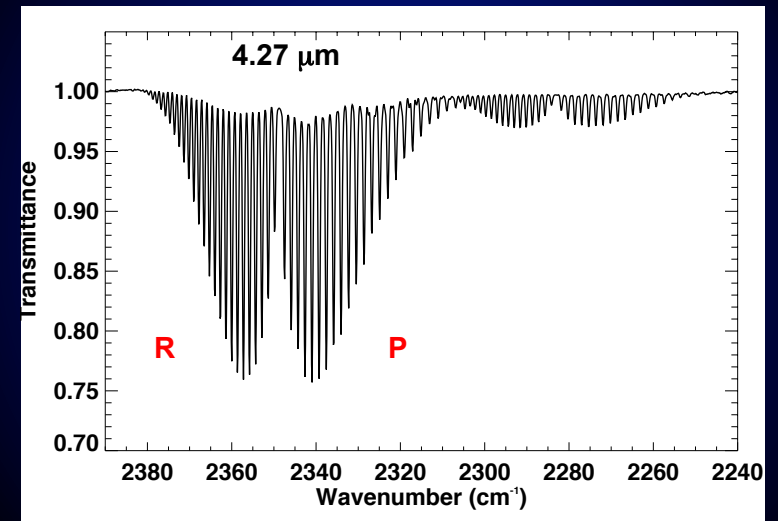
$$\Delta E = \omega_0 + (B_{v=1} + B_{v=0})m + (B_{v=1} - B_{v=0})m^2 - 2(D_{v=1} - D_{v=0})m^3$$

avec  $\omega_0 = \omega_e (1 - 2x_e)$ ;  $m = +1$  branche R,  $m = -1$  branche P

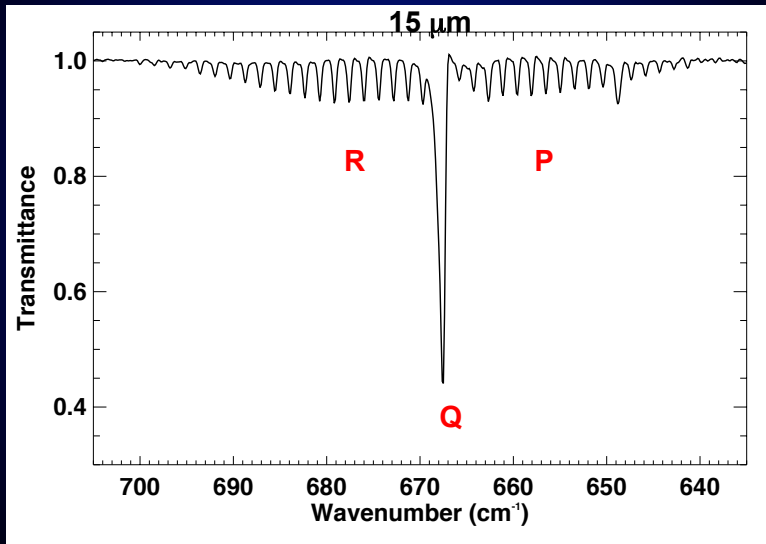
## Vibration-Rotation



## Exemple du labo



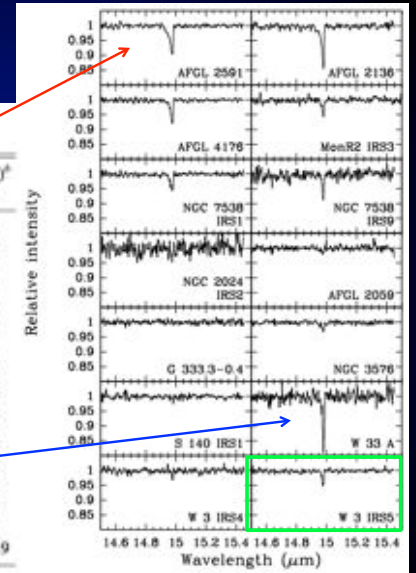
### Exemple du labo



### Exemple de l'astro

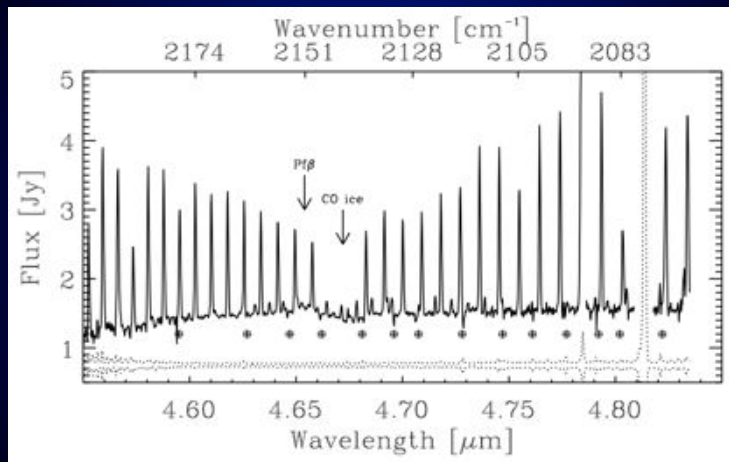
Table 2. Model parameters for the ν<sub>2</sub> band of CO<sub>2</sub>.

Source	$T_m(\text{CO}_2)$ K	$N(\text{CO}_2)$ $10^{15} \text{ cm}^{-2}$	$N(\text{H}_2)$ <sup>a</sup> $10^{22} \text{ cm}^{-2}$	$\mu(\text{CO}_2)$ <sup>b</sup> $10^{-1}$
AFGL 2591	550 <sup>+120</sup> <sub>-120</sub>	2.6 ± 0.5	9.6	2.7
AFGL 2136	300 <sup>+100</sup> <sub>-100</sub>	3.2 ± 0.7	11.	2.9
AFGL 4176	450 <sup>+250</sup> <sub>-150</sub>	1.7 ± 0.5	8.0	2.1
MonR2 IRS3	225 <sup>+125</sup> <sub>-100</sub>	1.0 ± 0.3	4.9 <sup>c</sup>	2.0
NGC 7538 IRS1	450 <sup>+175</sup> <sub>-175</sub>	1.3 ± 0.4	8.6	1.5
NGC 7538 IRS9	200 <sup>+125</sup> <sub>-125</sub>	1.4 ± 0.6	4.9	2.9
NGC 2024 IRS2 <sup>d</sup>	45	<1.0	3.5	<2.9
AFGL 2059	500 <sup>e</sup>	<0.8	4	<2.0
G 333.3-0.4	300 <sup>f</sup>	<0.5	15	<0.3
NGC 3576	500 <sup>g</sup>	<0.8	8	<1.0
S 140 IRS1	390 <sup>h</sup>	<0.8	3.7	<2.2
W 33 A	100 <sup>i,j</sup>	3.2 ± 1.0	13.	2.5
W 3 IRS4 <sup>k</sup>	55	<0.5	11.	<0.5
W 3 IRS5	250 <sup>+125</sup> <sub>-100</sub>	0.9 ± 0.2	13.	0.7
Orion BN/KL <sup>l</sup>	220 <sup>+25</sup> <sub>-40</sub>	6.0 ± 1.2	8-30	1.6-8.9



Boonman et al. 2004

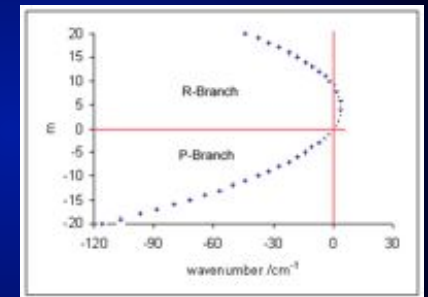
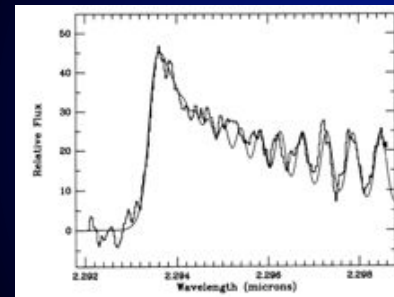
### Exemple de l'astro



Pontoppidan et al. 2002

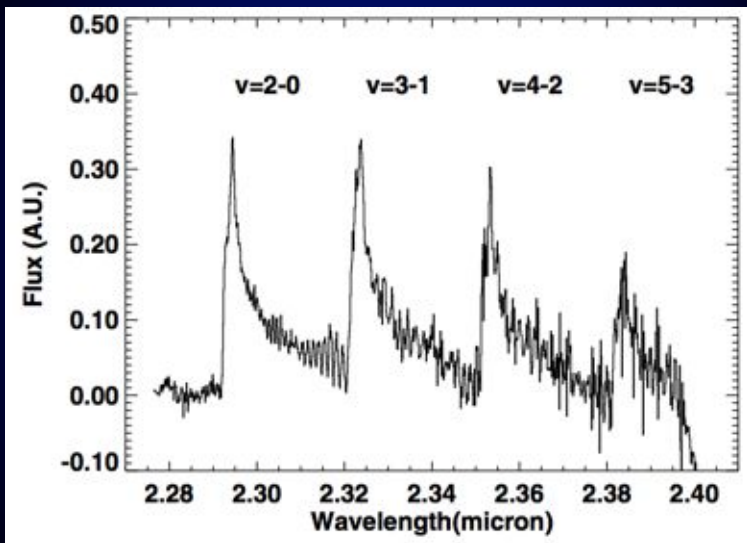
### Progression vibrationnelle : band head

CO v=2-0



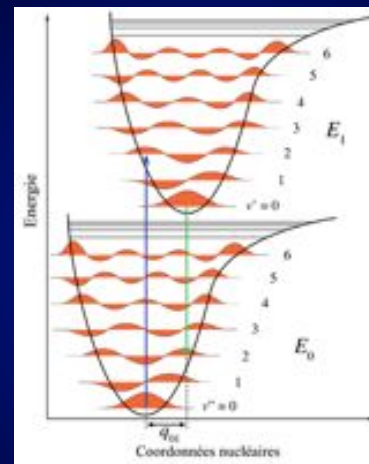
Carr et al. 1992

Progression vibronique : band head



Thi et al. 2005

Transitions vibroniques : le principe Franck-Condon



L'intensité de la transition vibronique est proportionnelle au carré de l'intégrale de recouvrement entre les fonctions d'ondes vibrationnelles des deux états impliqués dans la transition

Progression vibronique : le principe Franck-Condon

