

# Calculs quantiques pour l'étude des atmosphères planétaires

1 Motivations pour l'étude des atmosphères planétaires

2 Pourquoi des calculs quantiques?

3 Un exemple: le spectre interdit du méthane sur Saturne, Titan et Neptune

*Conclusions* Apport des mathématiques

# 1. Motivations pour l'étude des atmosphères planétaires

- Intérêt *per se*

- Analyse comparée  $\rightsquigarrow$  Compréhension de notre atmosphère

Ex: étude de Titan dont l'atmosphère est assez proche par certains aspects de l'atmosphère de la terre primitive sur laquelle la vie est apparue

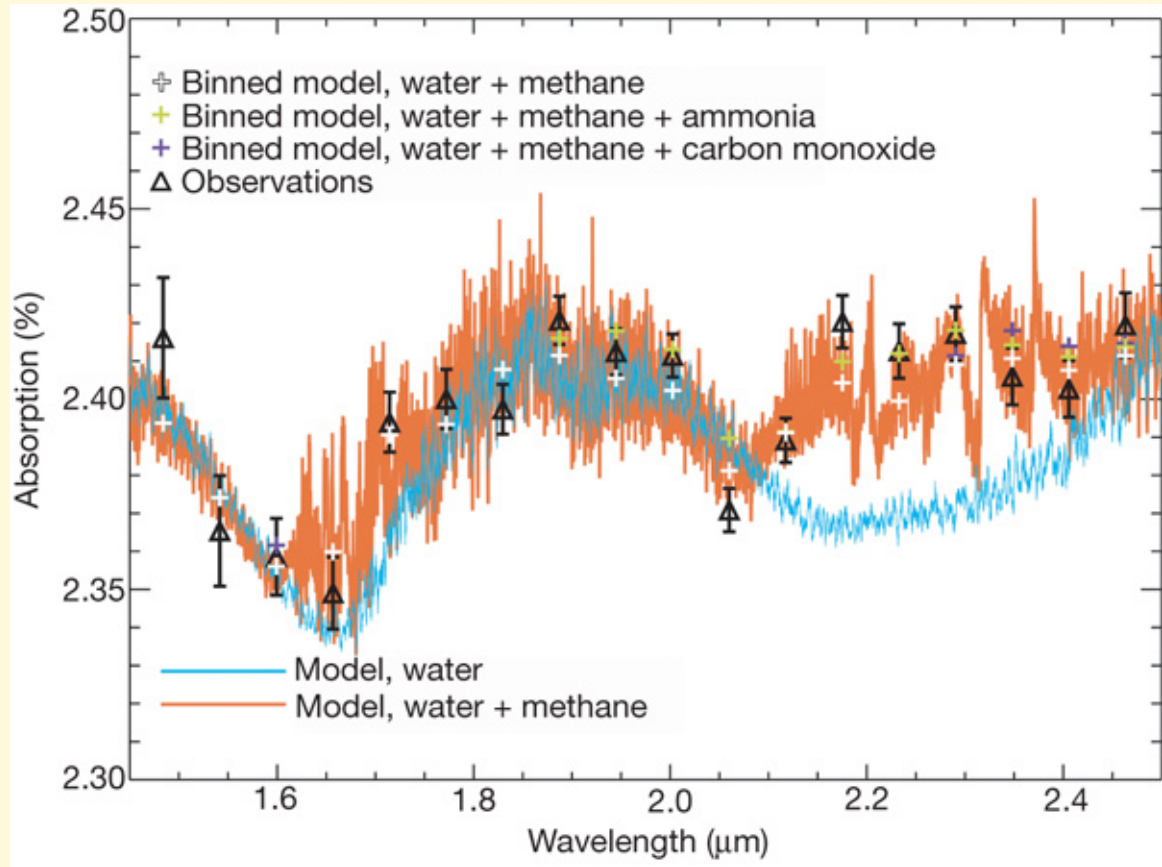
- Recherche d'empreinte de vie extraterrestre

L'évolution de la composition de l'atmosphère terrestre montre que le dioxygène en quantité négligeable à l'origine est passé à 21% aujourd'hui. Cela est due à l'activité photosynthétique des cyanobactéries, du phytoplancton, des plantes etc... Donc sur terre la quantité d'O<sub>2</sub> est la signature d'une activité biologique. Si l'on comprend comment évolue la composition dans le temps des atmosphères planétaires en général, on peut espérer détecter une activité biotique sur une planète par l'observation d'une association particulière de plusieurs molécules spécifiques dans son atmosphère.

## 2. Pourquoi des calculs quantiques?

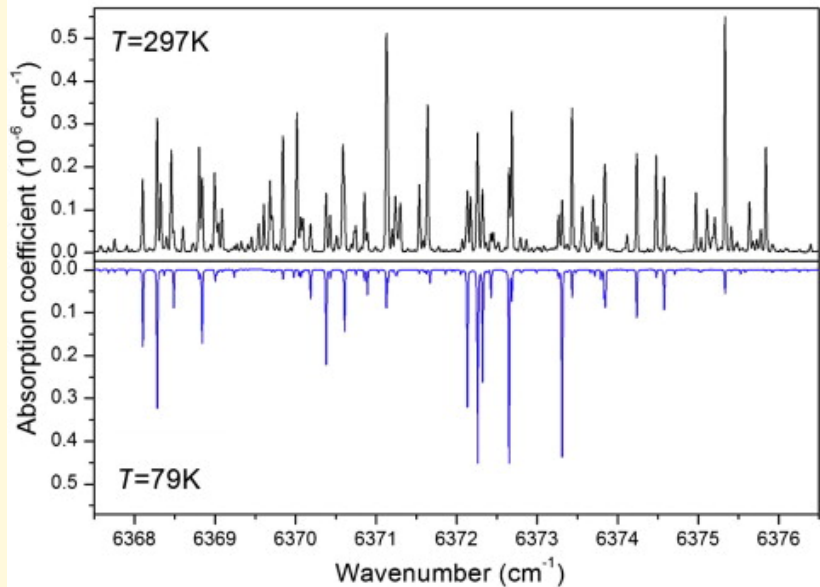
- Aide à l'identification des espèces présentes
- Détermination de leur abondances
- Détermination des paramètres physiques  $\rightsquigarrow$  Température, pression, ...

# Spectre de la planète HD 189733b dans le proche infra-rouge et portraits-robots à l'aide de spectres synthétiques



Swain, Vasish, Tinetti, *Nature* 452, p. 329-331 (20 March 2008)

## Spectre du méthane à deux températures différentes



Wang, Kassi, Liu, Hu, et Campargue, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 261, p.41 (2010)

Les spectres d'une même molécule à 2 températures différentes ne se ressemblent guère. Les raies sont bien à la même place mais les intensités sont complètement différentes. Comment obtenir des spectres modèles à température variable pour fabriquer un portrait robot du spectre de l'atmosphère observée, comme sur la figure précédente?

## Réponses possibles

- Faire des expériences à toutes températures de 70 K à 3000 K  $\rightsquigarrow$  irréaliste
- Interpolation empirique entre 2 températures  $\rightsquigarrow$  difficile à haute température
- Résolution de l'équation de Schrödinger moléculaire stationnaire,  $H\Psi = E\Psi$   $\rightsquigarrow$  spectre peut être calculé *ab initio* à toute température

# 3. Spectre rotationnel “interdit” de CH<sub>4</sub>

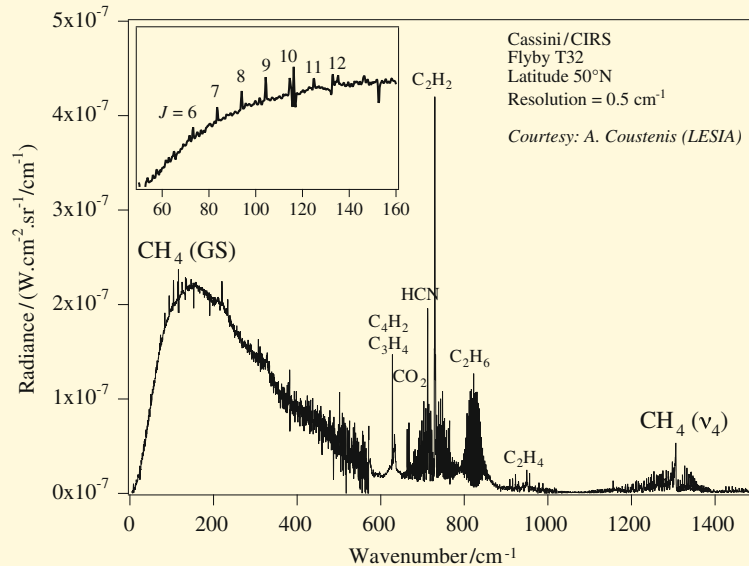


Fig. 1. Example of a Cassini CIRS spectrum showing far infrared emission lines of methane.



Atmosphère de Titan (32<sup>th</sup> Cassini flyby: 950 km, 13/06/2007)

# le spectre rotationnel “interdit” de CH<sub>4</sub>

*E.H. Wishnow et al. / Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer 103 (2007) 102–117*

113

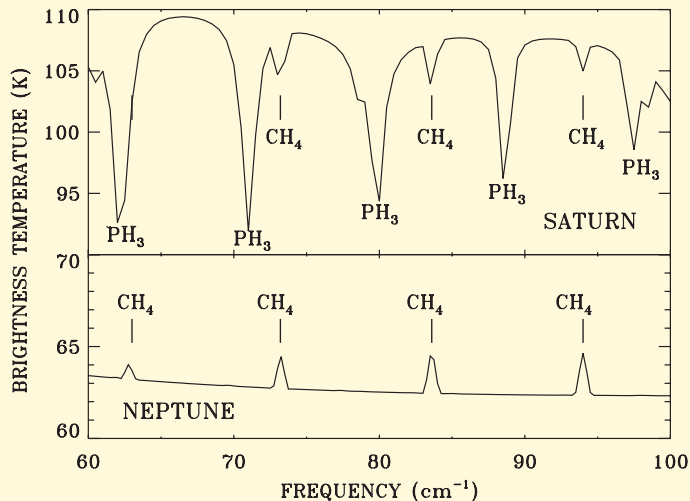
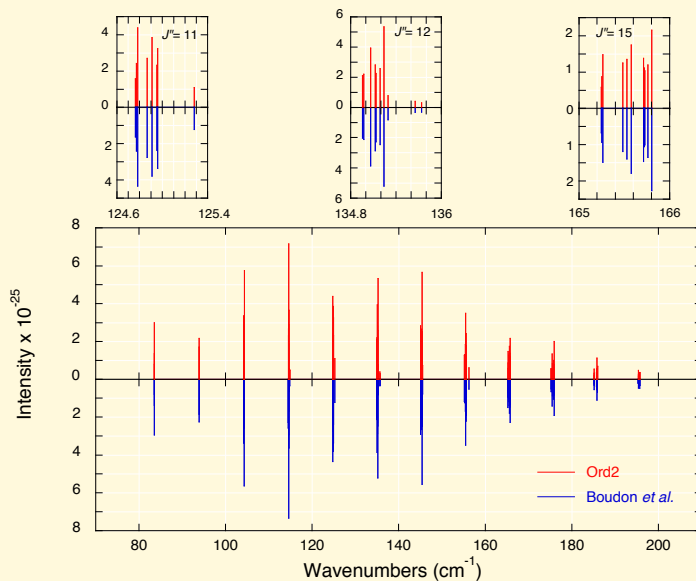


Fig. 5. *Upper panel*: synthetic spectrum of zenith radiation from Saturn at a resolution of  $0.5\text{ cm}^{-1}$ . The strongest features arise from allowed rotational transitions in  $\text{PH}_3$ . The  $\text{CH}_4$  features are distortion dipole envelopes  $R(6)$ ,  $R(7)$ , and  $R(8)$ , with  $R(5)$  being obscured by the lowest frequency phosphine line. Some very weak  $\text{NH}_3$  transitions (unlabeled) contribute as well. All these lines occur in absorption. *Lower panel*: synthetic spectrum of zenith radiation from Neptune at a resolution of  $0.5\text{ cm}^{-1}$ . The methane is abundant enough that the distortion dipole envelopes  $R(5)$  to  $R(8)$  are the strongest narrow features present. The stratosphere is sufficiently warm that these lines appear in emission on a continuum arising from collision-induced  $\text{H}_2\text{--H}_2$  and  $\text{H}_2\text{--He}$  absorption.

peut être utilisé pour déterminer l’abondance de CH<sub>4</sub> sur Titan, Saturne et Neptune ... à condition de bien modéliser l’intensité des raies aux températures de ces objets.



# Ab initio versus experimental



Spectre R(7-18) expérimental (Synchrotron SOLEIL, V. Boudon et al. 2010)

Spectre R(7-18) calculé (Suite logicielle CONVIV, P. Cassam-Chenaï et al. 2011)

erreur relative moyenne sur les intensités 5.85 % (fit empirique 6.28 %)

avant ces travaux l'incertitude était de 20 %

# Input des mathématiques

- Combinatoire  $\rightsquigarrow$  parallélisation du logiciel CONVIV  
<https://forge.oca.eu/trac/conviv>

- Méthode de perturbation généralisée au cas d'un module sur un anneau non commutatif  $\rightsquigarrow$  Calcul des spectres  
P. Cassam-Chenai, J. Math. Chem. **49**, 821 (2011).

- Calcul Moulien  $\rightsquigarrow$  amélioration de la convergence des séries perturbatives d'opérateurs effectifs décrivant les rotations moléculaires pour les états vibrationnels excités  
Projet ANR, F. Patras, P. Cassam-Chenai

# Références

- **CONVIV** : (**CON**tracting **VI**brations **V**ariationnally):

P. Cassam-Chenaï, J. Liévin, Journal of Computational Chemistry **27**, 627-640 (2006).

P. Cassam-Chenaï, A. Ilmane, J. Math. Chem. **50**, 652-667 (2012).

- **Applications:**

## CH<sub>4</sub>, vibrational and rotational spectra

P. Cassam-Chenaï and J. Liévin, Int. J. Quantum Chem. **93**, 245-264 (2003).

P. Cassam-Chenaï, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **82**, 251-277 (2003).

P. Cassam-Chenaï, Y. Bouret, M. Rey, S. A. Tashkun, A. V. Nikitin and V. G. Tyuterev, Int. J. Quantum Chem. **112**, 2201-2220 (2012).

P. Cassam-Chenaï, J. Liévin J. Chem. Phys , in press (2012).

## C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O, comparison with P-VMWCI and experimental assignments

D. Bégué, C. Pouchan, N. Gohaud, P. Cassam-Chenaï, J. Liévin, J. Chem. Phys **127**, 164115-164124 (2007).

## CF<sub>3</sub>H, comparison with MCTDH and rotational corrections:

P. Cassam-Chenaï, Y. Scribano, J. Liévin, Chemical Physics Letters, **466**, p.16-20, (2008).