



Faculté des Sciences  
Département de Physique

Année 2006

**THESE**

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

**DOCTORAT**

**Détermination des satellites dans les ailes lointaines du spectre des  
métaux alcalins perturbés par des gaz rares**

**Option: Matière et rayonnement**

par

**Kamel ALIOUA**

**Directeur de  
Thèse:**

Moncef BOULEDROUA M.C.

Université Badji Mokhtar, Annaba

**Devant le jury**

**Président:**

Djamel KHATMI

Professeur

Université 8 Mai 1945, Guelma

**Examineurs:**

Abdessetar EL AKRMI

Professeur

Université Badji Mokhtar, Annaba

Réda ATTALLAH

M.C.

Université Badji Mokhtar, Annaba

Salim HOUAMER

M.C.

Université Ferhat Abbas, Sétif

نعرض في هذه الأطروحة التحليل النظري لطيف الامتصاص الفتوني الناتج عن التوسع الضغطي لخط الطيف  $\text{Li}(2s-2p)$  لذرات الليثيوم عندما تكون مضطربة في غاز بذرات الهليوم  $\text{He}(1s^2)$ . ندرس في أجنحة الطيف تأثير درجة الحرارة باستعمال نظريتي الميكانيكا نصف التقليدية وميكانيكا الكم. تبين الحسابات ظهور بنية قمرية في الجناح الأزرق للطيف بالقرب من طول الموجة 536 نانومتر ابتداء من 1000 كلفين. النتائج المتحصل عليها في المجال 500-3000 كلفين تتطابق مع تلك المتحصل عليها بطرق نظرية مختلفة. نحسب في قلب الطيف العرض والانزياح الخطي باستعمال نموذج ميكانيكا الكم لبارنجي من أجل درجات حرارة من 100 إلى 3000 كلفين. نجد تطابق جيد بين القيم المحسوبة مع نتائج نظرية وتجريبية أخرى عند بعض درجات الحرارة.

# Résumé

Nous rapportons dans cette thèse l'analyse théorique du spectre de photoabsorption dû à l'élargissement de pression de la raie  $\text{Li}(2s - 2p)$  des atomes de lithium lorsqu'ils sont perturbés dans un gaz par des atomes d'hélium  $\text{He}(1s^2)$ . L'influence de la température sur les ailes du spectre est examinée par deux approches, semiclassique et quantique. Les calculs montrent l'apparition d'une structure satellitaire dans l'aile bleue au voisinage de la longueur d'onde 536 nm au delà de la température 1000 K. Les résultats obtenus dans l'intervalle de température 500 – 3000 K s'accordent bien avec ceux obtenus par différentes méthodes théoriques. Dans le cœur du spectre, la largeur et le déplacement de raie sont déterminés en utilisant le modèle quantique de Baranger pour des températures allant de 100 jusqu'à 3000 K. Un bon accord est trouvé par comparaison des valeurs calculées avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux pour quelques températures.

# Abstract

We report in this thesis a theoretical analysis of the photoabsorption spectra due to the pressure broadening of the  $\text{Li}(2s - 2p)$  line when the lithium atoms are perturbed in a gas by helium atoms  $\text{He}(1s^2)$ . The influence of the temperature in the wings of the spectra is examined through the semiclassical and full quantum-mechanical approaches. The computations show the appearance of a satellite structure in the blue wing in the vicinity of the wavelength 536 nm beyond the temperature 1000 K. The data obtained in the range of temperature 500 – 3000 K agree well with those calculated with different theoretical methods. In the core of the spectra, the width and the shift of the line are determined by using the Baranger quantum-mechanical model for the temperatures ranging from 100 to 3000 K. A good agreement is found when comparing the calculated values with other theoretical and experimental results for some temperatures.

# Remerciements

J'exprime mes profonds sentiments de reconnaissance et de remerciement à Monsieur Moncef BOULEDROUA, Maître de conférences à la Faculté de Médecine, Université Badji Mokhtar, pour son assistance et son aide permanente. Je dois lui afficher mon immense respect pour ses encouragements incessants, ses conseils et ses discussions fructueuses. Je le remercie davantage d'avoir accepté la direction de ma thèse de Doctorat.

Je tiens à remercier sincèrement Monsieur Djamel KHATMI, Professeur à l'Université 8 mai 1945 de Guelma, d'avoir accepté la présidence du jury de ma thèse de doctorat. Je lui exprime mes profonds respects et gratitude.

Je remercie profondément Monsieur Salim HOUAMER, Maître de conférences à l'Université Ferhat Abbas, Sétif, d'avoir pris la peine d'examiner ma thèse et de m'honorer par sa présence parmi les membres du jury.

Je remercie également Monsieur Abdessetar EL AKRMI, Professeur au Département de Physique de l'Université Badji Mokhtar d'Annaba, d'avoir observé mon travail et accepté de figurer dans le jury.

J'adresse un remerciement particulier à Monsieur Réda ATTALLAH, Maître de conférences au Département de Physique de l'Université Badji Mokhtar d'Annaba, pour son aide et mon acceptation parmi l'équipe de recherche du LPR. Je le remercie encore d'être aujourd'hui parmi les membres du jury. Qu'il trouve ici les sentiments les plus distingués.

Enfin, ce travail a été réalisé dans le cadre des activités scientifiques du Laboratoire de Physique du Rayonnement de l'université Badji Mokhtar d'annaba.

Annaba, le 13 janvier 2007.

# Table des matières

<b>Table des matières</b>	<b>1</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>4</b>
<b>Table des figures</b>	<b>5</b>
<b>Introduction</b>	<b>7</b>
<b>1 Théorie quantique de la collision de deux atomes</b>	<b>12</b>
1.1 Problème à deux corps . . . . .	13
1.2 Notion de déphasages . . . . .	16
1.3 Sections efficaces . . . . .	17
<b>2 Elargissement de pression dans les ailes</b>	<b>20</b>
2.1 Traitement quantique . . . . .	21
2.1.1 Coefficient d'absorption . . . . .	21
2.1.2 Probabilité de transition . . . . .	22
2.1.3 Flux de photon incident . . . . .	24
2.1.4 Densité d'état moléculaire . . . . .	26
2.1.5 Transitions de type libre-lié . . . . .	27
2.1.6 Transitions de type libre-libre . . . . .	30
2.2 Approche semi-classique . . . . .	31
<b>3 Cas du système LiHe</b>	<b>34</b>
3.1 Potentiels interatomiques . . . . .	35

3.1.1	Région de courte distance . . . . .	36
3.1.2	Région de longue distance . . . . .	36
3.1.3	Construction des potentiels . . . . .	37
3.1.4	Caractérisation des potentiels . . . . .	39
3.2	Moments dipolaires de transition . . . . .	45
3.3	Durées de vie des niveaux liés de l'état $A\ ^2\Pi$ . . . . .	50
3.3.1	Théorie . . . . .	50
3.3.2	Résultats de calcul . . . . .	51
<b>4</b>	<b>Spectre d'absorption de la raie <math>\text{Li}(2s-2p)</math> perturbée par <math>\text{He}(1s^2)</math></b>	<b>53</b>
4.1	Détails de calcul numérique . . . . .	53
4.2	Coefficients d'absorption réduits . . . . .	54
4.2.1	Calcul quantique . . . . .	54
4.2.2	Calcul semi-classique . . . . .	56
4.2.3	Comparaison des résultats . . . . .	59
<b>5</b>	<b>Elargissement de pression dans le cœur</b>	<b>63</b>
5.1	Modèle de Baranger . . . . .	63
5.2	Calcul des déphasages . . . . .	66
5.2.1	Méthode quantique . . . . .	66
5.2.2	Méthode semi-classique . . . . .	66
5.2.3	Application au dimère $\text{LiHe}$ . . . . .	69
5.3	Sections efficaces effectives dans l'élargissement et le déplacement . . . . .	69
5.3.1	Méthode de calcul . . . . .	70
5.3.2	Résultats . . . . .	70
5.4	Calcul de l'élargissement et du déplacement . . . . .	70
	<b>Conclusion</b>	<b>77</b>
<b>A</b>	<b>Symétries moléculaires et règles de sélection</b>	<b>79</b>
<b>B</b>	<b>Fonctions d'onde des états libres</b>	<b>81</b>

C	Elément de matrice de transition libre-libre	83
D	Article publié	85
	Bibliographie	93



# Liste des tableaux

3.1	Valeurs de l'énergie potentielle choisies pour la construction des états $X^2\Sigma^+$ , $A^2\Pi$ et $B^2\Sigma^+$ . . . . .	40
3.2	Valeurs des constantes $\alpha$ , $\beta$ , $C_6$ , $C_8$ et $C_{10}$ des états moléculaires du système LiHe. . . . .	41
3.3	Quelques valeurs de l'énergie potentielle $V(R)$ calculées pour les états $X^2\Sigma^+$ , $A^2\Pi$ et $B^2\Sigma^+$ . . . . .	41
3.4	Distance à l'équilibre $R_e$ et profondeur du puits $D_e$ des symétries moléculaires $X^2\Sigma^+$ , $A^2\Pi$ et $B^2\Sigma^+$ . . . . .	42
3.5	Niveaux vibrationnels, $-E(v, J = 0)$ , trouvés pour les symétries moléculaires $X^2\Sigma^+$ et $A^2\Pi$ . . . . .	45
3.6	Energies des niveaux quasi-liés de l'état $A^2\Pi$ . . . . .	46
3.7	Données des TDM adoptées pour la construction de $D(R)$ relatifs aux transitions $X - B$ et $X - A$ . Ces données proviennent de Jeung [43]. . . .	48
3.8	Valeurs calculées des TDM relatifs aux transitions $X - B$ et $X - A$ . . . .	49
3.9	Durées de vie $\tau$ (en ns) des niveaux ro-vibrationnels liés de l'état $A^2\Pi$ . . .	52
5.1	Taux d'élargissement $w/n$ et du déplacement $s/n$ pour quelques températures. . . . .	75
5.2	Taux d'élargissement et de déplacement de la raie Li(2s-2p) perturbée par les atomes d'hélium. Les données marquées par $\dagger$ sont mesurées expérimentalement. . . . .	76

# Table des figures

3-1	Courbes d'énergie potentielle construites de l'état fondamental $X\ ^2\Sigma^+$ et des états excités $A\ ^2\Pi$ et $B\ ^2\Sigma^+$ du système LiHe. . . . .	39
3-2	Différences de potentiel $\Delta V_{B-X}$ et $\Delta V_{A-X}$ en fonction de la distance internucléaire $R$ . . . . .	42
3-3	Courbes des moments dipolaires de transition, $D_{\Sigma\Sigma}(R)$ et $D_{\Sigma\Pi}(R)$ , en fonction de la distance internucléaire $R$ . . . . .	47
4-1	Contributions au coefficient d'absorption réduit aux températures 500, 1000, 2000 et 3000 K représentées, respectivement, de bas en haut. La colonne (a) représente les transitions $X\ ^2\Sigma^+ - B\ ^2\Sigma^+$ de type <i>free-free</i> et la colonne (b) les transitions $X\ ^2\Sigma^+ - A\ ^2\Pi$ de type <i>free-free</i> (ligne continue) et <i>free-bound</i> (ligne en pointillées). La colonne (c) représente la somme de toutes les contributions. . . . .	57
4-2	Coefficients d'absorption réduits calculés quantiquement aux températures $T = 500, 1000, 2000$ et $3000$ K. . . . .	58
4-3	Coefficients d'absorption réduits calculés semi-classiquement aux températures $T = 500, 1000, 2000$ et $3000$ K. . . . .	59
4-4	Spectres d'absorption du système LiHe aux températures $T = 500, 1000, 2000$ et $3000$ K obtenus dans le cadre de la théorie unifiée par Allard <i>et al.</i> [4]. . . . .	60
4-5	Comparaison des coefficients d'absorption réduits à $T = 2000$ K, d'une part, entre les résultats quantiques et classiques et, d'autre part, avec ceux obtenus par la théorie unifiée d'Allard <i>et al.</i> [4]. . . . .	61

4-6	Comparaison des coefficients d'absorption réduits à $T = 3000$ K, d'une part, entre les résultats quantiques et classiques et, d'autre part, avec ceux obtenus par la théorie unifiée d'Allard <i>et al.</i> [4]. . . . .	62
5-1	Déphasages de l'état $A \ ^2\Pi$ en fonction du nombre quantique $J$ pour les énergies $E = 10^{-4}$ (en haut) et $E = 10^{-2}$ (en bas). . . . .	69
5-2	Sections efficaces d'élargissement moyenne et partielles, $\sigma_{\text{moy}}^{(w)}$ , $\sigma_{X \leftrightarrow B}^{(w)}$ et $\sigma_{X \leftrightarrow A}^{(w)}$ , en fonction de l'énergie. . . . .	71
5-3	Sections efficaces de déplacement moyenne et partielles, $\sigma_{\text{moy}}^{(s)}$ , $\sigma_{X \leftrightarrow B}^{(s)}$ et $\sigma_{X \leftrightarrow A}^{(s)}$ , en fonction de l'énergie. . . . .	71
5-4	Représentation de l'intégrand $\chi^{(w)}$ en fonction de l'énergie $E$ pour le calcul de l'élargissement à la température $T = 2500$ K. . . . .	73
5-5	Représentation de l'intégrand $\chi^{(s)}$ en fonction de l'énergie $E$ pour le calcul du déplacement à la température $T = 2500$ K. . . . .	73
5-6	Représentation du taux d'élargissement $w/n$ en fonction de la température $T$ . . . . .	74
5-7	Représentation de la valeur absolue du taux de déplacement $ s/n $ en fonction de la température $T$ . . . . .	74

# Introduction

La découverte durant ces dernières décennies de nombreuses naines brunes et de quelques planètes géantes extrasolaires a éveillé la curiosité des scientifiques et a ouvert un nouveau champ de recherche dans le domaine de modélisation spectrale. Ces objets astronomiques sont ainsi devenus un sujet d'étude en plein expansion [1]. Les observations montrent que les environnements atmosphériques de tels objets sont surtout froids et possèdent des propriétés physiques (masse, température, densité, composition chimique, etc.) très similaires. Elles ont de plus montré que leurs opacités atmosphériques sont essentiellement dues à la présence de métaux alcalins [2, 3, 4]. Dès lors, les spectres optiques et les analyses spectrales de ces métaux doivent constituer un outil assez puissant pour le diagnostic et l'étude physico-chimique de l'environnement dans lequel les spectres sont produits.

C'est la raison pour laquelle les raies de résonance des métaux alcalins constituent de bons candidats dans les calculs théoriques et les mesures expérimentales pour sonder minutieusement l'environnement des objets stellaires. Le phénomène d'élargissement de pression des raies de résonance des métaux alcalins en interaction avec des atomes identiques ou différents a particulièrement fait l'objet de plusieurs études théoriques et expérimentales. Par exemple, des descriptions complètes ont été accomplies sur l'élargissement de pression du lithium, du sodium et du potassium quand ils sont perturbés par leurs atomes parents dans les Réfs. [5, 6, 7] et par des gaz rares dans les Réfs. [3, 4, 8, 9, 10]. A ce titre, nous citons également les travaux théoriques de Doyle [11] sur le self-élargissement de l'hydrogène et de Sando et Dalgarno [12] sur celui de l'hélium.

Autant que nous sachions, le spectre d'absorption produit par des atomes de lithium dans un bain d'atomes d'hélium n'a pas encore été exploré expérimentalement. Un nombre

restreint d'études théoriques est toutefois disponible [8, 13, 14, 15, 16, 17, 18], tels que le travail de Herman et Sando [15], où ils ont déterminé le spectre d'émission en utilisant des méthodes classique et quantique et en prenant constant le moment dipolaire de transition, et la plus récente investigation de Zhu *et al.* [8], où ils ont traité essentiellement le spectre d'émission du système LiHe.

La disponibilité de données fiables et précises des énergies potentielles de l'état fondamental et des états excités les plus bas de la molécule LiHe ainsi que de très récentes valeurs des moments dipolaires de transition nous a fortement encouragé d'aborder le problème d'élargissement de pression de la raie  $\text{Li}(2s - 2p)$  quand l'atome du lithium est perturbé par des atomes d'hélium  $\text{He}(1s^2)$  à différentes températures. Nous nous intéressons particulièrement au phénomène d'élargissement de pression dans les ailes lointaines du spectre et dans le cœur de la raie. Dans les domaines de température et de densité qui nous intéressent, ce type d'élargissement est le plus important devant les autres types d'élargissement (naturel et Doppler) [19, 20]. Le spectre de photoabsorption d'un mélange gazeux fait d'atomes neutres trouve son explication dans l'étude des collisions, supposées binaires et élastiques, entre les constituants du gaz en agitation thermique. Les collisions multiples à trois corps et plus sont rares, donc sans effets, si la densité du gaz est supposée suffisamment faible. Sous l'effet des collisions, la raie de résonance de l'atome radiateur est élargie, et parfois même déplacée, sous l'influence de son interaction avec l'atome perturbateur. Cet élargissement collisionnel se manifeste en deux endroits différents du spectre, à savoir dans le cœur de la raie et dans les ailes lointaines.

Deux approximations sont généralement utilisées pour l'étude de ce phénomène : le modèle quasi-moléculaire et l'approximation d'impact. Le modèle quasi-moléculaire, fondé par Jablonski [21], est basé sur un traitement quantique des interactions interatomiques. Il est uniquement valable pour l'étude de l'élargissement de pression dans les ailes. Par contre, l'approximation d'impact, élaborée par Baranger [22], se base à la fois sur le modèle quasi-moléculaire et sur la théorie des déphasages quantiques. Cependant, le modèle de Baranger n'est valable qu'au niveau du cœur de la raie. L'approximation d'impact permet la détermination de la largeur de la raie centrale et de son déplacement. Il est important de noter que ces deux approximations traitent le problème des collisions à

deux corps dans un contexte purement quantique. Les résultats sont obtenus sur la base de ces considérations avec des hypothèses qui tiennent compte de la réalité physique du phénomène étudié. Etant donné que ces deux modèles sont capables de lier les conditions d'un gaz et surtout les grandeurs macroscopiques accessibles à l'expérience, telles que la densité, la température, etc., aux propriétés microscopiques des atomes et des molécules, ils permettent ainsi de nous renseigner sur les interactions entre les différents constituants du système étudié.

Dans le Chapitre 1, nous traitons le problème des collisions élastiques de deux atomes en se basant sur l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer qui consiste à séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons. Nous montrons ensuite que, dans le système de centre de masse, le problème d'interaction des deux atomes se réduit facilement à celui d'une diffusion élastique d'une particule fictive de masse réduite  $\mu$  par un centre diffuseur caractérisé par un potentiel  $V$ , qui est tout simplement le potentiel interatomique. De cette manière, le mouvement relatif des deux particules est régi par une équation de Schrödinger indépendante du temps et unidimensionnelle. Celle-ci occupe un rôle central dans le problème à deux corps. Nous montrons, par ailleurs, que l'influence du potentiel d'interaction peut être exprimée par l'introduction de la notion de déphasage qui simplifie considérablement le problème. Enfin, nous présentons dans ce chapitre la notion de section efficace. Cette grandeur physique, expérimentalement mesurable, sera utilisée plus loin dans le calcul de la largeur et du déplacement de raie.

Nous exposons au Chapitre 2 les méthodes de calcul quantique et semi-classique relatives à l'élargissement de pression dans les ailes lointaines d'un spectre de photoabsorption. Ce phénomène est convenablement décrit physiquement par les coefficients d'absorption réduits. Nous commençons par un développement analytique de la méthode quantique pour l'élaboration des formules qui donnent ces coefficients d'absorption. Cette méthode, décrivant l'interaction onde-matière, utilise l'approximation dipolaire quantique et le traitement classique du rayonnement électromagnétique pour établir la probabilité de transition moléculaire exprimée par la règle d'or de Fermi. Nous déterminons, d'autre part, le nombre d'états moléculaires dont dépend le coefficient d'absorption par la statistique de Maxwell-Boltzmann en admettant que le système étudié est en équilibre thermody-

namique. Le traitement quantique s'achève par l'établissement des expressions mathématiques des coefficients d'absorption réduits correspondant aux transitions possibles de type libre-lié (free-bound) et libre-libre (free-free). Puis, nous établirons la formule du coefficient d'absorption réduit dans un cadre purement semi-classique et ceci en reliant l'énergie de transition à la différence entre les énergies potentielles des états fondamentaux et excités. En se basant sur la théorie quasi-statique, nous trouverons la probabilité d'absorption pour les atomes radiateurs en équilibre thermodynamique et nous introduirons les modifications apportées par Szudy et Baylis [21] pour l'amélioration des résultats semi-classiques.

Le Chapitre 3 expose les méthodes que nous avons adoptées dans la construction des courbes d'énergie potentielle relatives aux diverses symétries moléculaires  $X\ ^2\Sigma^+$ ,  $A\ ^2\Pi$  et  $B\ ^2\Sigma^+$  du système LiHe et des moments dipolaires de transition  $D_{\Sigma\Sigma}$  et  $D_{\Sigma\Pi}$ , respectivement, entre les états  $X - B$  et  $X - A$ . Ces constructions sont généralement effectuées à partir de points de données théoriques obtenus par des méthodes *ab initio* et disponibles dans la littérature. Dans ce même chapitre, nous donnons les résultats de nos calculs de quelques paramètres spectroscopiques, tels que les rayons à l'équilibre et les profondeurs des puits de potentiel, et nous exposons les méthodes de calcul quantique et semi-classique des niveaux rotationnels-vibrationnels que nous comparons avec ce qui est disponible dans la littérature. Dans le but d'évaluer la qualité de nos constructions des potentiels et des moments dipolaires, nous avons choisi de calculer les durées de vie des niveaux ro-vibrationnels de l'état moléculaire  $A\ ^2\Pi$ . Nous verrons que tous les résultats obtenus s'accordent bien avec l'expérience.

Le Chapitre 4 est réservé à l'exposition des détails de calcul et des résultats obtenus des coefficients d'absorption. Nous présentons en particulier la méthode utilisée dans l'évaluation des éléments de matrice nécessaires dans le calcul des coefficients d'absorption réduits de type free-free en se basant sur une méthode développée par Sando [15, 23, 24]. Nous présentons en outre les spectres de photoabsorption quantique et semi-classique déterminés pour quelques températures du mélange gazeux Li + He. Nos spectres seront ensuite analysés et comparés avec ceux obtenus, dans le cadre de la théorie unifiée, par Allard *et al.* [4]. Nous préciserons, en termes de longueur d'onde, la position du satel-

lite qui apparaît dans l'aile bleue du spectre et nous montrerons l'accord acceptable avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux.

Nous présentons brièvement, dans le Chapitre 5, les hypothèses et les résultats théoriques du modèle de Baranger [22], qui suppose l'approximation d'impact, pour la détermination de la largeur et du déplacement du cœur d'une raie d'émission ou d'absorption. En se basant simultanément sur la théorie des déphasages et sur l'approche quasi-moléculaire, l'élargissement et le déplacement de raie sont dans ce modèle de Baranger liés aux déphasages élastiques. Ces derniers sont déterminés quantiquement par la résolution numérique de l'équation d'onde radiale et, lorsque de grandes valeurs du moment cinétique orbital sont impliquées, par une méthode semi-classique. Pour le calcul des paramètres spectraux en corrélation avec l'élargissement de pression du cœur, nous déterminons les sections efficaces effectives dans la largeur et le déplacement de raie et analysons leurs variations avec l'énergie relative des atomes entrant en collision. Nous montrerons plus spécialement les effets de la température sur la largeur et le déplacement et comparerons les résultats avec quelques autres données théoriques et expérimentales à des températures bien précises.

Nous terminons ce manuscrit avec trois Annexes traitant avec un peu de détails quelques aspects théoriques et numériques que nous jugeons indispensables dans la compréhension de ce travail.

Notons, enfin, que des parties de ce travail ont été présentées dans différents congrès nationaux et internationaux et que l'essentiel des résultats a été publié [Alioua and Bouldroua, Phys. Rev. A **74**, 032711 (2006)]. Nous reproduisons l'intégralité de cet article dans le quatrième Annexe Par ailleurs, tout au long de l'exposé de cette thèse, nous exprimons la plupart des grandeurs physiques en unités atomiques (u.a.), sauf mentions contraires.



# Chapitre 1

## Théorie quantique de la collision de deux atomes

Le problème d'élargissement de pression, aussi bien dans le cœur que dans les ailes lointaines d'un spectre d'émission ou d'absorption, est correctement interprété par l'étude des collisions élastiques à deux corps. L'interaction radiateur-perturbateur est supposée sans effet sur la structure interne des atomes mis en jeu.

Avec l'équation de Schrödinger indépendante du temps, nous examinerons dans ce premier Chapitre l'évolution d'un système composé de deux atomes en collision. En adoptant l'approximation de Born-Oppenheimer et l'hypothèse du potentiel central, la théorie conduit à une réduction du problème pour seulement étudier le mouvement d'une particule fictive dans un potentiel effectif. Le traitement quantique des collisions atomiques décrit ci-dessous est abordé brièvement dans le but d'établir les résultats les plus importants dont nous avons besoin dans les chapitres suivants de cette thèse. Néanmoins, plusieurs livres spécialisés peuvent être consultés pour élargir les notions de bases esquissées ici, tels que par exemple Mott et Massey [25], Schiff [26] et Geltman [27].

## 1.1 Problème à deux corps

L'interprétation du spectre électronique des systèmes diatomiques repose sur la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps

$$H\Psi = E\Psi. \quad (1.1)$$

Cette équation régit le mouvement des deux atomes en collision.  $H$  est l'Hamiltonien non relativiste du système considéré d'énergie totale  $E$  et  $\Psi$  est sa fonction d'onde totale. L'Hamiltonien  $H$  sans interaction spin-orbite s'exprime, dans le repère du *laboratoire*, par l'équation

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_A}\nabla_{\mathbf{r}_A}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_B}\nabla_{\mathbf{r}_B}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_{i=1}^N\nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + V(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B, \mathbf{r}_i) \quad (1.2)$$

où les trois premiers termes sont les énergies cinétiques des deux noyaux et des électrons et  $V$  représente le potentiel d'interaction électrostatique entre les différents constituants du système en considération. Les masses  $m_A$  et  $m_B$  sont celles des noyaux  $A$  et  $B$  repérés par les vecteurs positions respectifs  $\mathbf{r}_A$  et  $\mathbf{r}_B$ . Dans cette équation,  $N$  est le nombre total d'électrons de masse  $m_e$  et de vecteur position  $\mathbf{r}_i$ .

Il est plus commode de travailler dans le système de *centre de masse* des deux noyaux. Dans ce cas, l'Hamiltonien du système devient

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_{\mathbf{R}}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_{i=1}^N\nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \frac{\hbar^2}{2(m_A + m_B)}\sum_{i,j}^N\nabla_{\mathbf{r}_i} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_j} + V(\mathbf{R}, \mathbf{r}_i). \quad (1.3)$$

Lors de cette transformation,  $\mu$  définie par

$$\mu = \frac{m_A \times m_B}{m_A + m_B} \quad (1.4)$$

représente la *masse réduite* des deux noyaux et

$$\mathbf{R} = \mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B \quad (1.5)$$

désigne le vecteur de *position relative* des deux noyaux. Nous n'avons pas tenu compte

du terme relatif à l'énergie cinétique du centre de masse qui est sans influence sur le mouvement des deux atomes. Le troisième terme représente la *polarisation de masse* qui apparaît lors du passage des coordonnées du laboratoire aux coordonnées du centre de masse des deux noyaux. On néglige généralement l'énergie liée à ce terme [28].

Dans le cadre de l'*approximation de Born-Oppenheimer* [28], le mouvement des électrons est complètement séparé de celui des noyaux. Par conséquent, la fonction d'onde du système  $\Psi = \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$  peut être écrite comme le produit d'une fonction d'onde électronique  $\chi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$  et d'une autre fonction d'onde nucléaire  $\phi(\mathbf{R})$ , soit

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \chi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \cdot \phi(\mathbf{R}) \quad (1.6)$$

avec  $\mathbf{r}$  étant l'ensemble de tous les vecteurs positions  $\mathbf{r}_i$  des électrons. Pour une position quelconque des noyaux  $\mathbf{R}$  fixe, la fonction d'onde  $\chi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$  sera solution de l'équation simplifiée relative au mouvement des électrons

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + V(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \right] \chi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = V(\mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (1.7)$$

dans laquelle la valeur propre  $V(\mathbf{R})$  de l'énergie représente le *potentiel interatomique* pour une position relative  $\mathbf{R}$ . D'un autre côté, la fonction d'onde  $\phi(\mathbf{R})$ , dans laquelle les coordonnées électroniques n'apparaissent pas explicitement mais jouent le rôle de paramètre, sera solution de l'équation de Schrödinger du mouvement des deux noyaux

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{R}}^2 + V(\mathbf{R}) \right] \phi(\mathbf{R}) = E \phi(\mathbf{R}). \quad (1.8)$$

Si, en outre, on suppose que le mouvement du noyau se fait dans un potentiel central, le problème a donc une symétrie sphérique et  $V(\mathbf{R}) = V(R)$  ne dépend pas de la direction du vecteur  $\mathbf{R}$  mais uniquement de son module  $R = |\mathbf{R}|$ . Dans ce cas, la fonction d'onde nucléaire  $\phi(\mathbf{R})$  peut être séparée en deux fonctions d'onde, l'une purement radiale  $u_J(R)$  liée aux mouvement relatif des noyaux et l'autre purement angulaire  $Y_J^m(\theta, \varphi)$  liée à leur rotation, telle que

$$\phi(\mathbf{R}) = \frac{u_J(R)}{R} Y_J^m(\theta, \varphi). \quad (1.9)$$

Les harmoniques sphériques  $Y_J^m(\theta, \varphi)$  sont les fonctions propres du carré du *moment cinétique orbital*  $\mathbf{J}$  et de sa projection  $J_z$  sur un axe  $z$  fixe, de telle sorte que [29]

$$\mathbf{J}^2 Y_J^m(\theta, \varphi) = J(J+1)\hbar^2 Y_J^m(\theta, \varphi) \quad (1.10)$$

$$J_z Y_J^m(\theta, \varphi) = m\hbar Y_J^m(\theta, \varphi) \quad (1.11)$$

où  $J$  et  $m$  sont des nombres quantiques entiers tels que  $J = 0, 1, 2, \dots$  et  $-J \leq m \leq +J$ . Les angles  $\theta$  et  $\varphi$  sont respectivement les angles *polaire* et *azimutal* par rapport à la direction du vecteur de position relative  $\mathbf{R}$ . En substituant (1.9) dans (1.8) et en tenant compte des équations (1.10) et (1.11), l'équation (1.8) se réduit facilement à l'équation de *Schrödinger radiale unidimensionnelle*

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + E - \left[ V(R) + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} \right] \right\} u_J(R) = 0, \quad (1.12)$$

qui admet comme solution les fonctions d'onde radiales  $u_J(R)$ . Cette équation, qui est la plus intéressante du point de vue physique, décrit le mouvement d'une particule fictive de masse  $\mu$  plongée dans un potentiel effectif

$$V_{eff}(R) = V(R) + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2}. \quad (1.13)$$

Pour les énergies négatives  $E < 0$ , les états, caractérisés par les nombres quantiques vibrationnel  $v$  et rotationnel  $J$ , sont *liés*. On leur associe les fonctions d'onde  $u_J(R) = u_{vJ\Lambda}(R)$ . Comme le définit l'Annexe A, le nombre quantique  $\Lambda$  est le module de la projection sur l'axe internucléaire du vecteur moment cinétique orbital total de tous les électrons. Il caractérise les courbes d'énergie potentielle le long desquelles les deux atomes s'interagissent. Il est important de noter ici que les fonctions d'onde  $u_{vJ\Lambda}(R)$  associées aux états liés vérifient la relation d'orthonormalisation

$$\int_0^\infty u_{vJ\Lambda}^*(R) u_{v'J\Lambda}(R) dR = \delta_{vv'} \quad (1.14)$$

où  $\delta$  est le symbole bien connu de Kronecker [30]. Par contre, pour les énergies positives  $E > 0$ , les états, qui appartiennent maintenant à un continuum  $E = \varepsilon$ , sont *libres*. On

leur associe les fonctions d'onde  $u_J(R) = u_{\varepsilon J\Lambda}(R)$ . Comme elles ne sont pas de carré sommable, il convient de normaliser ce type de fonctions d'onde au sens large par rapport à l'énergie [31], soit

$$\int_0^\infty u_{\varepsilon J\Lambda}^*(R) u_{\varepsilon' J\Lambda}(R) dR = \delta(\varepsilon - \varepsilon') \quad (1.15)$$

où ici  $\delta$  est la fonction de Dirac [30]. Pour plus de détails sur ce type de normalisation, nous invitons le lecteur à consulter l'Annexe B.

Il ressort de tout cela que la détermination du spectre d'énergie  $E$  et des fonctions d'onde radiales associées n'est donc possible qu'avec la connaissance de la fonction d'énergie potentielle  $V(R)$  à chaque valeur de la distance internucléaire  $R$ .

Avec des états libres, l'équation d'onde (1.12) renferme toutes les informations sur l'interaction entre la particule fictive de masse  $\mu$  et le centre diffuseur d'énergie potentielle  $V(R)$ . L'effet du potentiel sur la particule diffusée lors de la collision élastique est mesuré par les déphasages introduits dans l'onde diffusée par rapport à l'onde incidente.

## 1.2 Notion de déphasages

Comme nous l'avons vu précédemment, l'équation (1.12) décrit convenablement le mouvement de diffusion élastique d'une particule fictive, de masse réduite  $\mu$ , par un potentiel  $V(R)$ . Si  $\mathbf{K}$  désigne le vecteur d'onde de module  $K = \sqrt{2\mu E/\hbar^2}$ , avec  $E$  étant l'énergie cinétique relative de la particule fictive, les solutions radiales  $u_J(R)$  ont, dans le cas d'un potentiel  $V(R)$  qui tend vers zero plus rapidement que  $R^{-1}$ , un comportement asymptotique de la forme [30]

$$u_J(R) \underset{R \rightarrow \infty}{\sim} KR \times [A_J(K)j_J(KR) + B_J(K)n_J(KR)] \quad (1.16)$$

où  $A_J(K)$  et  $B_J(K)$  sont des constantes et  $j_J(KR)$  et  $n_J(KR)$  sont respectivement les fonctions sphériques de Bessel et de Neumann qui varient lorsque  $R \rightarrow \infty$  comme

$$j_J(KR) \underset{R \rightarrow \infty}{\sim} +\frac{1}{KR} \sin \left( KR - \frac{J}{2}\pi \right) \quad (1.17)$$

$$n_J(KR) \underset{R \rightarrow \infty}{\sim} -\frac{1}{KR} \cos \left( KR - \frac{J}{2}\pi \right). \quad (1.18)$$

Par substitution dans l'expression asymptotique 1.16 de  $u_J(R)$ , nous aboutissons aisément au résultat

$$u_J(R) \underset{R \rightarrow \infty}{\sim} A_J(K) \sin \left( KR - \frac{J}{2}\pi \right) - B_J(K) \cos \left( KR - \frac{J}{2}\pi \right), \quad (1.19)$$

qui peut se mettre après transformation sous la forme

$$u_J(K) \underset{R \rightarrow \infty}{\sim} C_J(K) \sin \left( KR - \frac{J}{2}\pi + \eta_J(K) \right) \quad (1.20)$$

où  $C_J(K)$  est une constante. Le paramètre  $\eta_J(K)$  représente le *déphasage* de la  $J$ ième onde partielle et s'exprime par

$$\tan \eta_J(K) = -\frac{B_J(K)}{A_J(K)}. \quad (1.21)$$

Il dépend du nombre quantique orbital  $J$  et de l'énergie  $E$ . Le déphasage contient toutes les informations sur le potentiel diffuseur  $V(R)$  et peut, par conséquent, renseigner sur toutes ces propriétés et caractéristiques [28].

Les déphasages sont d'une grande importance dans le domaine des collisions élastiques puisqu'ils relient le potentiel d'interaction  $V(R)$  du système étudié aux sections efficaces de diffusion [25].

### 1.3 Sections efficaces

Dans la théorie quantique des collisions [25], loin du centre diffuseur, la fonction d'onde  $\phi(\mathbf{R}) = \phi_{\mathbf{K}}(\mathbf{R})$  est la superposition d'une onde plane incidente  $e^{i\mathbf{K}\mathbf{R}}$  de vecteur d'onde  $\mathbf{K}$

et d'une onde sphérique sortante  $f_{\mathbf{K}}(\theta, \varphi)e^{iKR}/R$ , où  $f_{\mathbf{K}}(\theta, \varphi)$  est une fonction angulaire appelée *amplitude de diffusion*, soit

$$\phi_{\mathbf{K}}(\mathbf{R}) \underset{R \rightarrow \infty}{\sim} N(K) \left[ e^{i\mathbf{K}\mathbf{R}} + f_{\mathbf{K}}(\theta, \varphi) \frac{e^{iKR}}{R} \right]. \quad (1.22)$$

Dans cette théorie, on définit la *section efficace différentielle*  $d\sigma/d\Omega$  comme étant le rapport entre le nombre de particules diffusées par unité de temps dans l'angle solide  $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$  autour de la direction  $(\theta, \varphi)$  et le flux dans le faisceau incident. Les calculs montrent que la section efficace différentielle est égale au carré du module de l'amplitude de diffusion, soit [25]

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f_{\mathbf{K}}(\theta, \varphi)|^2. \quad (1.23)$$

Elle exprime la probabilité totale pour qu'une particule de vecteur d'onde  $\mathbf{K}$  soit diffusée par le potentiel  $V(R)$  dans la direction repérée par  $(\theta, \varphi)$ . Ainsi, la *section efficace totale*, ou *intégrée*, est

$$\sigma = \int |f_{\mathbf{K}}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega. \quad (1.24)$$

Si on suppose maintenant que l'incidence se fait parallèlement à l'axe des  $z$  positifs, l'onde plane incidente  $e^{i\mathbf{K}\mathbf{R}} = e^{iKz} = e^{iKR\cos\theta}$  peut être alors développée en fonction des polynômes de Legendre  $P_J(\cos\theta)$

$$e^{iKR\cos\theta} = \sum_{J=0}^{\infty} i^J (2J+1) j_J(KR) P_J(\cos\theta). \quad (1.25)$$

Si en outre on remplace dans ce développement la fonction de Bessel  $j_J(KR)$  par son expression asymptotique (1.17), nous obtenons en tenant compte des équations (1.19) et (1.20) la formule liant les déphasages  $\eta_J(K)$  à l'amplitude de diffusion indépendante de  $\varphi$  [25, 28]

$$f_K(\theta) = \frac{i}{2K} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) [1 - \exp(2i\eta_J)] P_J(\cos\theta). \quad (1.26)$$

Connaissant la relation (1.24) et en utilisant les propriétés d'orthogonalité des polynômes

de Legendre, on aboutit à l'expression de la section efficace totale

$$\sigma = \frac{4\pi}{K^2} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \sin^2 \eta_J. \quad (1.27)$$

Cette dernière relation exprime sans ambiguïté le lien qui existe entre la section efficace totale de diffusion, qui est une grandeur mesurable expérimentalement, et le déphasage qui comporte les informations sur le potentiel d'interaction  $V(R)$ .



## Chapitre 2

# Elargissement de pression dans les ailes

Dans le cadre de l'approximation quasi-moléculaire, la distribution de l'intensité du spectre d'absorption est obtenue par l'étude de l'interaction entre l'atome radiateur et l'atome perturbateur. Le profil du spectre de photoabsorption peut être modélisé par l'absorption des radiations électromagnétiques de la part des quasi-molécules formées temporairement par l'association des deux atomes considérés tout en restant en équilibre thermodynamique. Durant ce processus d'absorption, la quasi-molécule formée par les deux atomes absorbe un photon et passe d'un état moléculaire inférieur vers un autre supérieur. En spectroscopie, on caractérise ce phénomène par le *coefficient d'absorption* [12].

Le coefficient d'absorption est une grandeur macroscopique qui peut être mesurée expérimentalement en se basant sur la loi de Beer-Lambert. Celle-ci décrit l'absorption de la lumière par un milieu absorbant homogène [10]

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp(-k_\nu l) \quad (2.1)$$

où  $I$  est l'intensité de la radiation transmise,  $I_0$  est son intensité incidente,  $k_\nu = k(\nu)$  est le coefficient d'absorption et  $l$  est la longueur d'absorption. Par conséquent, la mesure directe de  $I$ ,  $I_0$  et  $l$  doit conduire à la mesure de  $k_\nu$ . Théoriquement, le calcul du coefficient

d'absorption peut se faire d'une manière très précise par un traitement purement quantique en reliant la grandeur macroscopique  $k_\nu$  aux grandeurs microscopiques du milieu absorbant considéré.

Il est à noter que d'autres grandeurs importantes sont souvent utilisées dans la littérature mais qui dérivent directement du coefficient d'absorption. Ces grandeurs sont l'énergie d'absorption, le coefficient d'absorption par unité de longueur d'onde  $k(\lambda)$  ou la section efficace d'absorption  $\sigma_{\text{abs}}(\nu)$ . L'énergie d'absorption est obtenue par la multiplication de  $k(\nu)$  par  $h\nu$  tandis que  $k(\lambda)$  est obtenu par le produit de  $k(\nu)$  avec  $\nu^2/c$ . La section efficace d'absorption est reliée au coefficient d'absorption par la relation

$$k(\nu) = [n] \cdot \sigma_{\text{abs}}(\nu) \quad (2.2)$$

où  $[n]$  représente la densité des atomes perturbateurs dans le gaz. Concernant les unités du coefficient d'absorption, il ressort de l'expression (2.1) que le coefficient d'absorption est de dimension **longueur**<sup>-1</sup>.

Dans ce qui suit, nous allons établir les expressions des coefficients de photoabsorption qui correspondent aux transitions de type *libre-lié* et *libre-libre*. Elles permettent de déterminer le spectre d'absorption de l'atome de lithium  $\text{Li}(2s - 2p)$  perturbé par les atomes d'hélium  $\text{He}(1s^2)$  à une température  $T$  donnée par deux traitements différents. Le premier est basé sur la *mécanique quantique*, le second sur une méthode *semi-classique*.

## 2.1 Traitement quantique

Dans cette section, nous allons établir l'expression du coefficient d'absorption qui est défini comme étant le nombre de photons absorbés par unité de temps, par unité de volume et par unité de fréquence.

### 2.1.1 Coefficient d'absorption

Lors d'une photoabsorption, alors qu'il est en interaction avec le perturbateur, l'atome radiateur passe d'un état initial inférieur  $i$  vers un état final supérieur  $f$ . Dans ce cas, le

coefficient d'absorption s'exprime par la relation [32]

$$k_{if} = \frac{P_{if} \times N_i}{F}. \quad (2.3)$$

La fonction  $P_{if}$  est la probabilité de transition par état moléculaire et par unité de temps,  $N_i$  représente la densité d'états moléculaires et  $F$  désigne le flux de photons incidents sur la molécule par unité de surface et par unité de temps. Pour aboutir à l'expression finale du coefficient d'absorption, nous allons établir les formules qui explicitent chaque terme du membre droit de l'équation (2.3).

### 2.1.2 Probabilité de transition

Considérons le système formé par la paire d'atomes dans son état initial appartenant à un continuum d'énergie qui transite vers un état lié sous l'effet de radiations électromagnétiques incidentes. Le passage d'un état initial vers un état final s'effectue par l'application du champ électrique externe  $\mathbf{E}$  des radiations électromagnétiques qui varie d'une manière harmonique

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= E_0 \cos(2\pi\nu t) \hat{\mathbf{e}} \\ &= \frac{E_0}{2} (e^{+2i\pi\nu t} + e^{-2i\pi\nu t}) \hat{\mathbf{e}} \end{aligned} \quad (2.4)$$

où  $\hat{\mathbf{e}}$  représente le vecteur unitaire dans la direction de polarisation de l'onde électromagnétique et  $E_0$  est l'amplitude du champ électrique qui lui est associé. L'onde électromagnétique agit ainsi sur le moment dipolaire électronique  $\mathbf{p}$  du dimère atomique formé et apporte au système une énergie supplémentaire  $W$ . Cette énergie apparaît en tant qu'un terme additionnel dans l'Hamiltonien de l'équation de Schrödinger (1.1) qui régit le mouvement du dimère radiateur-perturbateur. Ce terme joue essentiellement le rôle d'une perturbation dépendante du temps [26]. Dans l'*approximation dipolaire*, il s'exprime par la perturbation  $W = -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E} = -(-e\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E}$  ou plus précisément

$$W = \frac{eE_0}{2} (e^{+2i\pi\nu t} + e^{-2i\pi\nu t}) \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r}. \quad (2.5)$$

On rappelle que  $\mathbf{r}$  représente l'ensemble des vecteurs positions  $\mathbf{r}_i$  des électrons. La probabilité de transition d'un état initial libre  $|i\rangle$  d'énergie  $\varepsilon''$  vers un état final lié  $|f\rangle$  d'énergie  $E'$  par unité de temps et par unité de densité de vecteur d'onde initiale est donnée selon la *règle d'or de Fermi* par [26, 31]

$$P_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | W | i \rangle|^2 \rho_f(E'). \quad (2.6)$$

où  $\rho_f(E')$  est la densité d'états finals. Si on substitue le terme (2.5) dans la formule (2.6), nous obtenons

$$P_{if} = \frac{2\pi e^2}{\hbar} \left| \langle f | \frac{E_0}{2} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r} | i \rangle \right|^2 \rho_f(E'). \quad (2.7)$$

Si de plus nous supposons la radiation incidente isotrope et non polarisée, l'orientation de  $\hat{\mathbf{e}}$  sera en conséquence aléatoire. Dans ce cas de figure, le produit  $|\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r}|^2$  sera aisément remplacé par sa moyenne  $\frac{1}{3} |\mathbf{r}|^2$  [28]. D'autre part, la densité d'états  $\rho_f(E')$  peut être remplacée par la fonction delta de Dirac [28]

$$\rho_f(E') = \delta(h\nu - h\nu_{if}), \quad (2.8)$$

où  $\nu_{if}$  est la fréquence de transition particulière entre les états moléculaires considérés. Cette fréquence est définie par

$$h\nu_{if} = E' - \varepsilon'' + h\nu_0 \quad (2.9)$$

et  $\nu_0$  est la fréquence de résonance atomique. En tenant compte de ces deux considérations, l'expression de la probabilité de transition prend la forme

$$P_{if} = \frac{\pi^2 E_0^2}{3\hbar} |\langle f | e\mathbf{r} | i \rangle|^2 \delta(h\nu - h\nu_{if}).$$

Evaluons à présent l'élément de matrice  $\langle f | e\mathbf{r} | i \rangle$ . Pour cela, remplaçons les fonctions d'onde du dimère atomique  $|i\rangle$  et  $|f\rangle$  par le produit des fonctions d'onde nucléaire  $\phi(\mathbf{R})$

et électronique  $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ , soient

$$|i\rangle = |\chi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle \cdot |\phi_i(\mathbf{R})\rangle \quad (2.10)$$

$$|f\rangle = |\chi_f(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle \cdot |\phi_f(\mathbf{R})\rangle. \quad (2.11)$$

L'expression de l'élément de matrice  $\langle f | e\mathbf{r} | i \rangle$  devient

$$\begin{aligned} \langle f | e\mathbf{r} | i \rangle &= \langle \phi_f(\mathbf{R}) | \langle \chi_f(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | e\mathbf{r} | \chi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle | \phi_i(\mathbf{R}) \rangle \\ &= \langle \phi_f(\mathbf{R}) | \mathbf{D}_{if}(\mathbf{R}) | \phi_i(\mathbf{R}) \rangle \end{aligned} \quad (2.12)$$

où nous avons utilisé la définition de l'opérateur moment dipolaire de transition électronique  $\mathbf{D}_{if}(\mathbf{R})$  entre l'état initial  $i$  et l'état final  $f$  pour chaque valeur du vecteur position internucléaire  $\mathbf{R}$

$$\mathbf{D}_{if}(\mathbf{R}) = \langle \chi_f(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | e\mathbf{r} | \chi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle. \quad (2.13)$$

Si nous admettons que les seules valeurs non nulles de cet opérateur sont celles qui sont suivant l'axe internucléaire, alors  $\mathbf{D}_{if}(\mathbf{R})$  ne dépendra que de la distance  $R$  et non de la direction du vecteur  $\mathbf{R}$  [11, 12]. Il nous est permis par la suite d'écrire

$$\mathbf{D}_{if}(\mathbf{R}) = D_{if}(R) \hat{\mathbf{R}} \quad (2.14)$$

où  $\hat{\mathbf{R}}$  représente le vecteur unitaire dans la direction du vecteur  $\mathbf{R} = R\hat{\mathbf{R}}$ .

Nous arrivons finalement à l'expression simplifiée de la probabilité de transition entre l'état initial libre  $|i\rangle$  est l'état final lié  $|f\rangle$  en fonction des éléments de matrice du moment dipolaire de transition

$$P_{if} = \frac{\pi^2 E_0^2}{3h} \left| \langle \phi_f(\mathbf{R}) | D_{if}(R) \hat{\mathbf{R}} | \phi_i(\mathbf{R}) \rangle \right|^2 \delta(h\nu - h\nu_{if}). \quad (2.15)$$

### 2.1.3 Flux de photon incident

Le flux de photons incidents qui apparaît dans l'équation (2.3) n'est autre que la moyenne temporelle de la partie réelle du vecteur de Poynting  $\mathbf{S}$  divisée par l'énergie d'un

photon  $h\nu$  [33]

$$F = \frac{1}{h\nu} \langle \mathbf{S} \rangle_{\text{moy}} \quad (2.16)$$

$$= \frac{cU_{\text{moy}}}{h\nu} \quad (2.17)$$

où  $c$  est la célérité de propagation de la lumière dans le vide et  $U$  est la densité d'énergie par unité de volume transportée par l'onde électromagnétique. Cette densité d'énergie a pour expression [33]

$$U = \frac{1}{8\pi} (\mathbf{E}^2 + c^2 \mathbf{B}^2). \quad (2.18)$$

Les vecteurs  $\mathbf{B}$  et  $\mathbf{E}$  sont respectivement les vecteurs champ magnétique et champ électrique associés à l'onde électromagnétique. Pour les ondes électromagnétiques planes, les vecteurs  $\mathbf{B}$  et  $\mathbf{E}$  sont perpendiculaires entre eux et à la fois perpendiculaires à la direction de propagation. Ils s'expriment par

$$\mathbf{E} = E_0 \cos(2\pi\nu t) \hat{\mathbf{e}} \quad (2.19)$$

$$\mathbf{B} = B_0 \cos(2\pi\nu t) \hat{\mathbf{e}}_1 \quad (2.20)$$

où  $\hat{\mathbf{e}}_1$  est un vecteur unitaire perpendiculaire à  $\hat{\mathbf{e}}$ . Leurs amplitudes  $B_0$  et  $E_0$  vérifient la relation

$$B_0 = \frac{E_0}{c}. \quad (2.21)$$

Dans ces conditions, la densité d'énergie (2.18) prend la forme

$$U = \frac{1}{8\pi} (E_0^2 + c^2 B_0^2) \cos^2(2\pi\nu t). \quad (2.22)$$

La densité d'énergie moyenne  $U_{\text{moy}}$  par unité de volume est par définition la moyenne temporelle de la densité d'énergie  $U$ , soit

$$U_{\text{moy}} = \frac{1}{T} \int_0^T U dt \quad (2.23)$$

$$= \frac{1}{8\pi} E_0^2 \quad (2.24)$$

avec  $T = 1/\nu$  étant ici la période. Par substitution de (2.24) dans l'équation (2.17), nous obtenons sans peine l'expression du flux incident

$$F = \frac{cE_0^2}{8\pi h\nu}. \quad (2.25)$$

### 2.1.4 Densité d'état moléculaire

Soient  $N_A$  et  $N_B$  respectivement les nombres d'atomes isolés de type  $A$  et  $B$  et  $N_{AB}$  le nombre de molécules  $AB$  appartenent à un continuum d'énergie. L'équilibre thermique de l'ensemble se traduit par [34]

$$\frac{N_{AB}}{N_A N_B} = \frac{Q_{AB}}{Q_A Q_B} \quad (2.26)$$

où  $Q_A$ ,  $Q_B$  et  $Q_{AB}$  sont respectivement les fonctions de partition des atomes  $A$ ,  $B$  et de la molécule  $AB$ . Ces fonctions suivent les lois de distribution de Maxwell-Boltzmann [34]

$$Q_A = q_A V \left( \frac{2\pi m_A k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{E_A}{k_B T} \right) \quad (2.27)$$

$$Q_B = q_B V \left( \frac{2\pi m_B k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{E_B}{k_B T} \right) \quad (2.28)$$

$$Q_{AB} = q_{AB} V \left( \frac{2\pi m_{AB} k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{E_{AB}}{k_B T} \right) \quad (2.29)$$

où  $V$  est le volume dans lequel évolue le système étudié. Les grandeurs physiques  $q_A$ ,  $q_B$  et  $q_{AB}$  représentent les fonctions de partition des degrés de liberté internes des atomes  $A$ ,  $B$  et de la molécule  $AB$ . Par ailleurs, les grandeurs  $E_A$ ,  $E_B$  et  $E_{AB}$  sont, respectivement, les énergies de  $A$ ,  $B$  et  $AB$  dans leurs états fondamentaux. Sachant que  $m_{AB} = m_A + m_B$ , par substitution dans la relation (2.26), nous obtenons

$$\frac{N_{AB}}{N_A N_B} = \frac{1}{V} \frac{q_{AB}}{q_A q_B} \left( \frac{h^2}{2\pi \mu k_B T} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{E_{AB} - (E_A + E_B)}{k_B T} \right) \quad (2.30)$$

où  $\mu$  est la masse réduite du système  $A - B$ . La différence d'énergie qui apparaît dans l'argument de l'exponentiel n'est autre que l'énergie cinétique relative des noyaux

$$\varepsilon'' = E_{AB} - (E_A + E_B) \quad (2.31)$$

$$= \frac{\hbar^2 K_i^2}{2\mu} \quad (2.32)$$

où  $\mathbf{K}_i$  est le vecteur d'onde relatif de la paire en collision dans un état initial  $i$ . Le rapport  $\omega = q_{AB}/q_A q_B$  renferme les degrés de liberté internes de rotation électroniques [52]

$$\omega = \frac{2 - \delta_{0,\Lambda' + \Lambda''}}{2 - \delta_{0,\Lambda''}} \frac{2S_{AB} + 1}{(2S_A + 1)(2S_B + 1)} \quad (2.33)$$

avec  $S_{AB}$ ,  $S_A$ , et  $S_B$  étant, respectivement, les multiplicités du spin moléculaire du dimère  $AB$ , de l'atome  $A$  et de l'atome  $B$  et  $\delta$  le symbole de Kronecker. Le rapport  $(2 - \delta_{0,\Lambda' + \Lambda''}) / (2 - \delta_{0,\Lambda''})$  représente la dégénérescence des états électroniques [52]. Si on désigne par  $n_A = N_A/V$ ,  $n_B = N_B/V$  et  $n_{AB} = N_{AB}/V$  les densités respectives du nombre d'atomes  $A$  et  $B$  et des molécules  $AB$ , l'expression de la densité d'états moléculaires  $N_i = n_{AB}$  s'écrit donc

$$N_i = n_A n_B \omega \left( \frac{h^2}{2\pi\mu k_B T} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{\hbar^2 K_i^2}{2\mu k_B T} \right). \quad (2.34)$$

### 2.1.5 Transitions de type libre-lié

En substituant dans l'équation (2.3) les expressions de la probabilité de transition  $P_{if}$  donnée par l'équation (2.15), du flux  $F$  (2.25) et de la densité d'états moléculaires  $N_i$  (2.34), et en intégrant ensuite sur tous les états initiaux et en sommant sur tous les états finals, nous obtenons

$$\begin{aligned} k_{if} &= n_A n_B \omega \left( \frac{8\pi^3 \nu}{3c} \right) \left( \frac{h^2}{2\pi\mu k_B T} \right)^{3/2} \sum_{v,J'} \int_0^\infty d\mathbf{K}_i e^{-\hbar^2 K_i^2 / 2\mu k_B T} \\ &\times \left| \langle \phi_f(\mathbf{R}) | D_{if}(R) \hat{\mathbf{R}} | \phi_i(\mathbf{R}) \rangle \right|^2 \delta(h\nu - h\nu_{if}). \end{aligned} \quad (2.35)$$



Notons que les états initiaux sont repérés par l'indice continu  $\mathbf{K}_i$  et les états finals par l'indice discret  $v$  qui représente le nombre quantique de vibration. L'intégrale  $\int d\mathbf{K}_i \delta(h\nu - h\nu_{if})$  peut être évaluée par la transformation [11]

$$\int d\mathbf{K}_i \delta(h\nu - h\nu_{if}) = \int d\Omega \int K_i^2 \frac{dK_i}{d\nu} \frac{1}{h} \delta(\nu - \nu_{if}) d\nu. \quad (2.36)$$

Nous obtenons en remplaçant (2.36) dans (2.35)

$$\begin{aligned} k_{if} = & n_A n_B \omega \left( \frac{8\pi^3 \nu}{3c} \right) \left( \frac{h^2}{2\pi\mu k_B T} \right)^{3/2} \sum_{v, J'} \frac{4\pi}{h} K_i^2 \left( \frac{dK_i}{d\nu} \right)_{\nu=\nu_{if}} \\ & \times e^{-\hbar^2 K_i^2 / 2\mu k_B T} \left| \langle \phi_f(\mathbf{R}) | D_{if}(R) \hat{\mathbf{R}} | \phi_i(\mathbf{R}) \rangle \right|^2. \end{aligned} \quad (2.37)$$

Evaluons à présent l'élément de matrice

$$\langle \phi_f(\mathbf{R}) | D_{if}(R) \hat{\mathbf{R}} | \phi_i(\mathbf{R}) \rangle. \quad (2.38)$$

Pour cela, considérons les fonctions d'onde du mouvement des noyaux dans leurs états initial et final

$$\phi_i(\mathbf{R}) = \frac{u_{J''}(R)}{R} Y_{J''}^{m''}(\theta, \varphi) \quad (2.39)$$

et

$$\phi_f(\mathbf{R}) = \frac{u_{J'}(R)}{R} Y_{J'}^{m'}(\theta, \varphi). \quad (2.40)$$

La fonction d'onde radiale relative aux états initiaux libres  $u_{J''}(R)$  tend asymptotiquement vers la fonction sinus prise d'amplitude unité, soit

$$u_{J''}(R) \underset{R \rightarrow \infty}{\sim} \sin \left( K_i R - J'' \frac{\pi}{2} + \delta_{J''} \right). \quad (2.41)$$

Par ailleurs, la fonction  $\phi_i(\mathbf{R})$  peut être développée sur les harmoniques sphériques le long de l'axe portant  $\mathbf{K}_i$  suivant l'expression [11]

$$\phi_i(\mathbf{R}) = \frac{\sqrt{4\pi}}{K_i R} \sum_{J''} (2J'' + 1)^{1/2} i^{J''} \exp(i\delta_{J''}) u_{J''}(R) Y_{J''}^0(\theta, \varphi). \quad (2.42)$$

En remplaçant (2.40) et (2.42) dans l'équation (2.38), on obtient

$$\begin{aligned} \langle \phi_f(\mathbf{R}) | D_{if}(R) \hat{\mathbf{R}} | \phi_i(\mathbf{R}) \rangle &= \frac{\sqrt{4\pi}}{K_i} \sum_{J''} (2J'' + 1) i^{J''} \exp(i\delta_{J''}) \int Y_{J''}^{m'^*}(\theta, \varphi) \hat{\mathbf{R}} Y_{J''}^0(\theta, \varphi) d\Omega \\ &\times \int_0^\infty u_{J'}(R) D_{if}(R) u_{J''}(R) dR. \end{aligned} \quad (2.43)$$

Il est à noter que les intégrales qui figurent dans le second membre de l'équation sont évaluées indépendamment l'une de l'autre. L'intégrale  $\int Y_{J''}^{m'^*}(\theta, \varphi) \hat{\mathbf{R}} Y_{J''}^0(\theta, \varphi) d\Omega$  détermine les règles de sélection et prend des valeurs non nulles uniquement pour  $J'' = J' \pm 1$ . Cependant, l'intégrale  $\int_0^\infty u_{J'}(R) D_{if}(R) u_{J''}(R) dR$  détermine les éléments de matrice de l'opérateur du moment dipolaire de transition  $D_{if}(R)$ . Par conséquent, le carré de élément de matrice (2.43) se réduit après transformation à [32]

$$\begin{aligned} \left| \langle \phi_f(\mathbf{R}) | D_{if}(R) \hat{\mathbf{R}} | \phi_i(\mathbf{R}) \rangle \right|^2 &= \frac{4\pi}{K_i^2} \left[ (J' + 1) |\langle u_{J'}(R) | D_{if}(R) | u_{J'-1}(R) \rangle|^2 \right. \\ &\quad \left. + J' |\langle u_{J'}(R) | D_{if}(R) | u_{J'+1}(R) \rangle|^2 \right]. \end{aligned} \quad (2.44)$$

En remplaçant cette dernière expression dans la formule (2.37), on obtient [11, 12]

$$\begin{aligned} k_{if} &= n_A n_B \omega \left( \frac{8\pi^3 \nu}{3c} \right) \left( \frac{h^2}{2\pi\mu k_B T} \right)^{3/2} \sum_{v, J'} e^{-\hbar^2 K_i^2 / 2\mu k_B T} \\ &\times 2 \left( \frac{2\mu}{\hbar K_i} \right) \left[ (J' + 1) |\langle u_{J'}(R) | D_{if}(R) | u_{J'-1}(R) \rangle|^2 \right. \\ &\quad \left. + J' |\langle u_{J'}(R) | D_{if}(R) | u_{J'+1}(R) \rangle|^2 \right]. \end{aligned} \quad (2.45)$$

Si nous considérons maintenant les fonctions d'onde relatives à l'état initial normalisées par rapport à l'énergie, i.e.,

$$u_{J''}(R) \underset{R \rightarrow \infty}{=} \left( \frac{2\mu}{\pi \hbar^2 K_i} \right)^{1/2} \sin \left( K_i R - J'' \frac{\pi}{2} + \delta_{J''} \right), \quad (2.46)$$

nous devons multiplier le second membre de l'équation (2.45) par  $\pi \hbar^2 K_i / 2\mu$ .

Introduisons à présent quelques approximations utiles. Comme nous avons utilisé dans nos calcul des valeurs de  $J'$  grandes devant l'unité, l'approximation  $J' \pm 1 \simeq J'$  se trouve bien adaptée. De là, les approximations suivantes sont aussi valables  $u_{J'+1}(R) \simeq$

$u_{J'-1}(R) \simeq u_{J'}(R)$ . Pour alléger l'écriture, nous utilisons dans la suite  $J$  à la place de  $J'$ .

En tenant compte de toutes ces simplifications, on trouve l'expression du coefficient d'absorption réduit *free-bound*  $k_r^{fb}(\nu) = k_{if} / (n_A n_B)$  à la fréquence  $\nu$

$$k_r^{fb}(\nu) = \omega \left( \frac{8\pi^3 \nu}{3c} \right) \left( \frac{\hbar^2}{2\pi\mu k_B T} \right)^{3/2} \sum_{v,J} (2J+1) e^{-\varepsilon''/k_B T} \times |\langle u_{vJ\Lambda'}(R) | D_{if}(R) | u_{\varepsilon''J\Lambda''}(R) \rangle|^2, \quad (2.47)$$

qui correspond à toutes les transitions à partir des états libres inférieurs  $(\varepsilon'', J, \Lambda'')$  vers l'ensemble des états liés supérieurs  $(v, J, \Lambda')$  qui absorbent un photon  $h\nu$  où

$$h\nu = E' - \varepsilon'' + h\nu_0 \quad (2.48)$$

avec

$$\varepsilon'' = \frac{\hbar^2 K_i^2}{2\mu}. \quad (2.49)$$

### 2.1.6 Transitions de type libre-libre

Pour obtenir la formule du coefficient d'absorption réduit *free-free* à la fréquence  $\nu$  relatif aux transitions entre les états libres inférieurs  $(\varepsilon'', J, \Lambda'')$  et le continuum d'énergie supérieur  $(\varepsilon', J, \Lambda')$ , nous devons remplacer dans l'expression (2.47) le nombre des états liés par le nombre des états libres, i.e., remplacer la somme sur les  $v$  par l'intégrale  $\int d\mathbf{K}_f \rho(\mathbf{K}_f)$  où la densité des états finals est prise  $\rho(\mathbf{K}_f) = 1/(2\pi)^3$  [12]. Si on veut exprimer l'intégrant en terme de l'énergie des états finals, nous devons tenir compte de la transformation

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{K}_f) d\mathbf{K}_f &= \rho(\mathbf{K}_f) K^2 dK d\Omega \\ &= \rho(\varepsilon') d\varepsilon' d\Omega \end{aligned} \quad (2.50)$$

où la densité d'états libres  $\rho(\varepsilon') = \mu(2\mu\varepsilon')^{1/2}$ . Par ailleurs, les fonctions d'onde des états supérieurs doivent être normalisées en énergie. Alors, on doit multiplier le second membre de la formule (2.47) par  $\pi\hbar(\varepsilon'/2\mu)^{1/2}$ .

Finalement, nous obtenons l'expression du coefficient d'absorption réduit pour les transitions free-free à la fréquence  $\nu$  [12]

$$k_r^{ff}(\nu) = \omega \left( \frac{8\pi^3\nu}{3c} \right) \left( \frac{h^2}{2\pi\mu k_B T} \right)^{3/2} \sum_J \int_0^\infty d\varepsilon' (2J+1) e^{-\varepsilon''/k_B T} \times |\langle u_{\varepsilon' J \Lambda'}(R) | D_{if}(R) | u_{\varepsilon'' J \Lambda''}(R) \rangle|^2 \quad (2.51)$$

avec

$$h\nu = \varepsilon' - \varepsilon'' + h\nu_0 \quad (2.52)$$

et

$$\varepsilon'' = \frac{\hbar^2 K_i^2}{2\mu}. \quad (2.53)$$

## 2.2 Approche semi-classique

Une autre façon de déterminer le spectre de photoabsorption d'un dimère atomique est l'utilisation de l'approximation dite *semi-classique*. Dans cette approximation, le coefficient d'absorption est directement lié à la différence entre les potentiels  $V_i(R)$  et  $V_f(R)$  respectivement des états fondamental et excité. L'énergie de transition entre les deux états donnés à une distance  $R$  n'est autre que la différence entre les courbes de potentiel à cette même distance prise par rapport à l'énergie de transition  $h\nu_0$  des atomes non perturbés, soit [21, 35]

$$h\nu = V_f(R) - V_i(R) + h\nu_0 = \Delta V_{fi} + h\nu_0. \quad (2.54)$$

Dans la théorie *quasi-statique* d'absorption [21], la différence de potentiel  $\Delta V_{fi}$  joue un rôle important dans la détermination du profil du spectre. Dans cette approximation, on suppose que l'atome perturbateur de densité  $n_p$ , en équilibre thermodynamique, est en mouvement autour de l'atome radiateur au repos. On imagine alors que l'atome perturbateur occupe l'espace délimité par les sphères de rayons respectifs  $R$  et  $R + dR$  et de centre l'atome radiateur. La probabilité  $P(R)$  de trouver un atome perturbateur dans la couche sphérique d'épaisseur  $dR$  autour de l'atome radiateur est par conséquent

$$P(R)dR = 4\pi R^2 n_p e^{-V_i(R)/k_B T} dR \quad (2.55)$$

avec  $V_i(R)$  mesurée par rapport à  $V_i(\infty) \sim 0$ .

Le coefficient d'absorption à une fréquence  $\nu$  est relié à  $P(R)$  par la relation

$$k(\nu) = P(R) \frac{dR}{d\nu}. \quad (2.56)$$

D'autre part, l'équation (2.54) donne par dérivation par rapport à  $R$  l'expression

$$\frac{d\nu}{dR} = \frac{1}{h} \frac{d(\Delta V_{fi})}{dR}. \quad (2.57)$$

Par substitution de (2.55) et (2.57) dans l'équation (2.56), on trouve

$$k(\nu) = 4\pi h R^2 n_p \frac{e^{-V_i(R)/k_B T}}{d(\Delta V_{fi})/dR}. \quad (2.58)$$

Nous remarquons que pour chaque fréquence  $\nu$  correspond une valeur de  $R$  solution de l'équation (2.54) qu'on appelle *rayon de Condon*. En général, pour une valeur de  $\Delta V_{fi}$  donnée, peuvent correspondre plusieurs valeurs du rayon de Condon qui donne la même fréquence  $\nu$ . Alors, nous devons sommer (2.58) sur tous ces points

$$k(\nu) = n_p \sum_R 4\pi h R^2 \frac{e^{-V_i(R)/k_B T}}{d(\Delta V_{fi})/dR}. \quad (2.59)$$

Le coefficient d'absorption dépend explicitement du moment dipolaire électronique  $D(R)$  qui doit figurer dans l'expression précédente. Cette expression (2.59) n'est pas définitive. Elle est améliorée par l'introduction de quelques termes supplémentaires, tels que la dégénérescence de l'état final  $g$ , le carré du module du moment dipolaire de transition  $|D(R)|^2$  et le facteur  $8\pi^3\nu/3hc$  [36]. On aboutit ainsi à l'expression du coefficient d'absorption réduit  $k_r(\nu) = k(\nu)/(n_r n_p)$  qui prend la forme

$$k_r(\nu) = g \left( \frac{8\pi^3\nu}{3c} \right) \sum_R 4\pi R^2 |D(R)|^2 \frac{e^{-V_i(R)/k_B T}}{|d(\Delta V_{fi})/dR|}. \quad (2.60)$$

Par ailleurs, dans le but d'améliorer le profil du spectre, Szudy et Baylis [21, 37]

multiplie l'expression précédente par le facteur  $|36\pi z_c|^{1/2} L(z_c)$ , soit

$$k_r(\nu) = g \left( \frac{8\pi^3 \nu}{3c} \right) \sum_R 4\pi R^2 |D(R)|^2 \frac{e^{-V_i(R)/k_B T}}{|d(\Delta V_{fi})/dR|} |36\pi z_c|^{1/2} L(z_c) \quad (2.61)$$

où

$$z_c = \frac{1}{2} \left( \frac{\mu}{k_B T} \right)^{1/3} \left| \frac{1}{\hbar} \frac{d(\Delta V_{fi})}{dR} \right|^2 \left| \frac{1}{\hbar} \frac{d^2(\Delta V_{fi})}{dR^2} \right|^{-4/3} \quad (2.62)$$

et  $L(z_c)$  est la fonction de recouvrement donnée par

$$L(z_c) = \int_0^\infty t^{-2} \text{Ai}(-z_c t)^2 \exp(-t^{-3}) dt \quad (2.63)$$

où  $\text{Ai}(y)$  est la fonction bien connue d'Airy [30, 38].

# Chapitre 3

## Cas du système LiHe

Selon ce qui vient d'être décrit, le problème d'élargissement de pression repose sur la résolution de l'équation radiale (1.12). Cette résolution n'est par contre possible que si nous connaissons la fonction du *potentiel interatomique*  $V(R)$ . Plus précisément, elle permet la détermination des niveaux d'énergie  $E$  et les fonctions d'onde qui leurs sont associées.

En pratique, la résolution de l'équation (1.12) par utilisation de potentiels analytiques connus jusqu'à présent n'arrive pas à reproduire les états quantiques escomptés avec précision. Nous avons donc choisi d'utiliser les courbes d'énergie potentielle numériques en fonction des séparations internucléaires  $R$  obtenues soit par des méthodes purement théoriques, soit par des méthodes expérimentales. Comme nous allons le voir plus loin, les coefficients d'absorption réduits sont très sensibles à la qualité des courbes de potentiel et des moments dipolaires de transition. Ceci nous oblige à adopter des courbes obtenues par des méthodes de calcul *ab initio* basées sur un traitement purement quantique du système moléculaire étudié.

Dans ce Chapitre, nous exposons la méthode de construction des courbes d'énergie potentielle relatives au système LiHe. L'interaction d'un atome de lithium avec un atome d'hélium se fait le long des symétries moléculaires  $X\ ^2\Sigma^+$  pour le système fondamental  $\text{Li}(2s) + \text{He}(1s^2)$  et  $A\ ^2\Pi$  et  $B\ ^2\Sigma^+$  pour le système excité  $\text{Li}(2p) + \text{He}(1s^2)$ . Plus de détails sur ces notations sont donnés dans l'Annexe A. Nous exposons ensuite la méthode adoptée pour la construction des moments dipolaires de transition  $D_{\Sigma\Sigma}(R)$  et  $D_{\Sigma\Pi}(R)$  entre les

symétries moléculaire possibles  $\Sigma - \Sigma$  et  $\Sigma - \Pi$ .

Nous montrerons particulièrement que les courbes d'énergie potentielle sont construites par un raccordement lisse de trois régions distinctes, à savoir région des *courtes* distances, des distances *intermédiaires* et région des *longues* distances. L'exactitude de ces courbes sera évaluée par la détermination des constantes spectroscopiques et des énergies des niveaux ro-vibrationnels. Nous calculerons la différence des courbes de potentiel  $V_{X-A}$  et  $V_{X-B}$  entre, respectivement, les états  $X$  et  $A$  et les états  $X$  et  $B$ . Cette différence doit nous permettre de prédire d'éventuelles apparitions de satellites dans les ailes rouge et bleue du spectre d'absorption. Nous terminerons ce chapitre par le calcul des durées de vie des niveaux ro-vibrationnels de l'état  $A\ ^2\Pi$  qui seront comparées avec celles déterminées par l'expérience.

### 3.1 Potentiels interatomiques

Nous nous intéressons dans cette étude à la photoabsorption d'un atome de lithium dans son état fondamental  $\text{Li}(2s)$  qui passe à un état excité  $\text{Li}(2p)$  alors qu'il est en interaction avec un atome d'hélium dans son état fondamental  $\text{He}(1s^2)$ . Les deux systèmes quasi-moléculaires formés pendant l'interaction sont donc  $\text{Li}(2s) + \text{He}(1s^2)$  et  $\text{Li}(2p) + \text{He}(1s^2)$  pour lesquels on associe, respectivement, l'état fondamental de symétrie moléculaire  $X\ ^2\Sigma^+$  et les deux états excités de symétries moléculaires  $A\ ^2\Pi$  et  $B\ ^2\Sigma^+$ . Nous avons utilisé la notation moléculaire  $^{2S+1}\Lambda^{(+)}$  où  $(2S+1)$  est la multiplicité du spin moléculaire  $S$ . On rappelle que  $\Lambda = 0$  pour les états  $\Sigma$  et  $\Lambda = 1$  pour l'état  $\Pi$  (voir Annexe A).

Toute courbe de potentiel  $V(R)$  est à construire dans trois régions différentes. Celles-ci sont :

- la région des courtes distances qui correspond aux valeurs de la distance internucléaire  $R$  pour lesquelles  $0 \leq R \leq R_s$ ;
- la région des distances intermédiaires pour lesquelles  $R_s \leq R \leq R_l$ ;
- la région des longues distances qui correspond aux valeurs  $R_l \leq R \leq \infty$ ;

avec  $R_s$  et  $R_l$  étant les distances internucléaires du premier et du dernier points de potentiel connus de la région intermédiaire. Pour que la courbe de potentiel soit correctement



construite, ces trois régions sont reliées entre elles d'une manière parfaitement lisse. Ceci est réalisé en pratique par l'utilisation de la méthode d'interpolation *cubic spline* qui s'avère la plus efficace pour ce type de courbe [38].

### 3.1.1 Région de courte distance

Le potentiel d'interaction dans cette région où les atomes sont très proches est considéré comme répulsif à cause des effets d'échange et de recouvrement des nuages électroniques. La forme la plus adéquate pour représenter ce potentiel dans cette région a été proposée par Born et Mayer [39]

$$V(R) = \alpha \exp(-\beta R) \quad (3.1)$$

où  $\alpha$  et  $\beta$  sont des paramètres constants. Les valeurs de ces constantes sont déterminées par les formules de continuité du potentiel  $V(R)$  et de sa première dérivée, à savoir

$$\beta = -\frac{1}{V(R)} \left( \frac{dV(R)}{dR} \right)_{R=R_s} \quad (3.2)$$

$$\alpha = V(R_s) \exp(\beta R_s). \quad (3.3)$$

$R_s$  est le premier point de l'extrémité inférieure de la région intermédiaire. La dérivée  $dV(R)/dR$  en  $R = R_s$  est déterminée en utilisant la méthode d'interpolation *cubic spline* [38].

### 3.1.2 Région de longue distance

Dans cette région, les potentiels sont généralement attractifs et sont essentiellement dus aux interactions entre les moments multipolaires électriques. Ils suivent pour les grands  $R \geq R_l$  la forme analytique

$$V(R) = -\frac{C_6}{R^6} - \frac{C_8}{R^8} - \frac{C_{10}}{R^{10}} \quad (3.4)$$

où  $C_n$  ( $n = 6, 8, 10$ ) sont appelés *coefficients de dispersion*. Les valeurs de ces constantes sont déterminées par l'étude théorique des états électroniques du dimère atomique considéré à la dissociation [40].

### 3.1.3 Construction des potentiels

Pour les régions des distances intermédiaires pour lesquelles  $R_s \leq R \leq R_l$ , nous exposons ci-dessous notre choix des points de potentiel obtenus de la littérature. Les unités atomiques (u.a.) sont choisies pour les grandeurs physiques, sauf mention contraire.

#### a) L'état $X^2\Sigma^+$

Pour cet état fondamental de symétrie  $X^2\Sigma^+$ , nous avons choisi pour la construction de la courbe d'énergie potentielle les valeurs *ab initio* obtenues par Czuchaj *et al.* [41] pour les distances internucléaires comprises entre  $R = 3.0$  et  $R = 8.0$ . A partir de  $R = 9.0$  jusqu'à  $R = 19.0$ , nous avons complété notre construction avec les valeurs calculées par Staemmler [42]. Finalement, nous avons préféré rajouter la valeur *ab initio*  $-4.0 \times 10^{-7}$  calculée pour  $R = 20.0$  par Jeung [43].

#### b) L'état $A^2\Pi$

Pour ce premier état excité de symétrie  $A^2\Pi$ , nous avons opté pour les valeurs *ab initio* obtenues par Jeung [43] relativement aux distances interatomiques comprises entre  $R = 2.0$  et  $R = 2.75$ . Puis, nous avons complété notre construction sur l'intervalle  $3.0 \leq R \leq 9.0$  par les valeurs de Behmenburg *et al.* [16].

#### c) L'état $B^2\Sigma^+$

Pour cette symétrie  $B^2\Sigma^+$  de l'état excité relatif à  $\text{Li}(2p) + \text{He}$ , nous avons adopté pour  $3.0 \leq R \leq 24.0$  les valeurs *ab initio* données par Jeung [43] auxquelles nous avons rajouté la valeur de l'énergie correspondant à  $R = 2.0$  calculée par Krauss *et al.* [44].

Le Tableau 3.1 rassemble les valeurs adoptées ci-dessus pour la construction des potentiels d'interaction relatifs aux symétries moléculaires  $X^2\Sigma^+$ ,  $A^2\Pi$  et  $B^2\Sigma^+$ . Par ailleurs, pour

les régions de courte distance, nous avons déterminé numériquement les constantes  $\alpha$  et  $\beta$  apparaissant dans l'équation (3.1) pour chaque type de symétrie. Le Tableau 3.2 regroupe les valeurs de ces constantes ainsi que les coefficients de dispersion  $C_n$  ( $n = 6, 8, 10$ ) que nous avons adoptés pour les régions de longue distance. Ils ont été calculés par différents auteurs [24, 45, 46]. D'un autre côté, nous représentons sur la Figure 3-1 les potentiels d'interaction  $V(R)$  ainsi construits en fonction de la distance internucléaire  $R$  où les énergies sont calculées par rapport aux énergies de dissociation dont nous listons également les valeurs dans le Tableau 3.3. Il est facile de constater que la courbe qui représente l'énergie potentielle de l'état  $A\ ^2\Pi$  montre un puits peu profond, tandis que les courbes relatives aux potentiels des états  $X\ ^2\Sigma^+$  et  $B\ ^2\Sigma^+$  sont plutôt à dominance répulsive. Ceci se confirme par les valeurs de la profondeur des puits qui seront calculées par la suite et que nous trouverons pratiquement négligeables.

Nous devons en outre signaler un fait très important que représente la différence des courbes de potentiel entre l'état fondamental et les états excités. En effet, les éventuels satellites qui devraient apparaître dans le spectre d'absorption sont le résultat de l'existence d'extremums dans les différences de courbes d'énergie potentielle relatifs aux états de transition. Les positions des satellites dans le spectre correspondent aux énergies pour lesquelles il y a un extremum [6, 23]. Les satellites dans l'aile bleue du spectre correspondent aux maxima d'énergie tandis que les satellites dans l'aile rouge correspondent aux minima d'énergie. Pour le système LiHe, les seules transitions permises quantiquement sont  $X \rightarrow B$  et  $X \rightarrow A$ .

A ces transitions correspondent donc les différences de potentiel  $\Delta V_{B-X} = V_B(R) - V_X(R)$  et  $\Delta V_{A-X} = V_A(R) - V_X(R)$ , respectivement. La Figure 3-2 montre ces deux différences. Comme le montre clairement cette figure, L'apparition de deux satellites est attendue aux alentours de la longueur d'onde 536 nm dans l'aile bleue et 1012 nm dans l'aile rouge. Nous constatons ainsi que la forme des potentiels dans la région des courtes distances, située entre  $R \simeq 2$  et  $R \simeq 4$ , devrait avoir une grande influence sur la position et la forme des satellites qui devront éventuellement apparaître.

Pour vérifier la qualité et l'exactitude des courbes d'énergie potentielles que nous avons construites, il est intéressant de déterminer les paramètres spectroscopiques et les niveaux

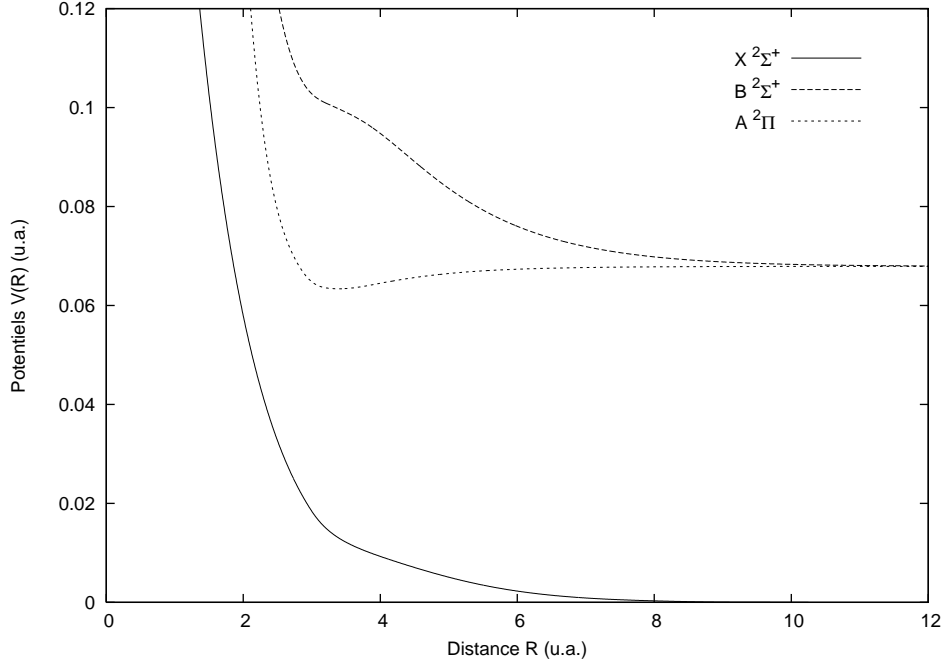


FIG. 3-1 – Courbes d'énergie potentielle construites de l'état fondamental  $X\ ^2\Sigma^+$  et des états excités  $A\ ^2\Pi$  et  $B\ ^2\Sigma^+$  du système LiHe.

ro-vibrationnels liés à chaque courbe et de les comparer avec d'autres résultats théoriques et/ou expérimentaux.

### 3.1.4 Caractérisation des potentiels

#### a) Paramètres spectroscopiques

Les courbes de potentiel peuvent être caractérisées par quelques constantes spectroscopiques, telles que la distance à l'équilibre  $R_e$  et la profondeur du puits  $D_e$ . Nous avons déterminé pour chaque symétrie ces paramètres en utilisant les courbes calculées, dont nous rassemblons les résultats trouvés dans le Tableau 3.4. Ce tableau compare aussi nos résultats avec des valeurs théoriques et expérimentales de quelques autres auteurs. Notons ainsi l'évidente concordance entre les différents résultats.

$R$	Symétries moléculaires		
	$X^2\Sigma^+$	$A^2\Pi$	$B^2\Sigma^+$
2.00		$+7.28760 \times 10^{-2}$	$+0.11577$
2.25		$+3.17270 \times 10^{-2}$	
2.50		$+1.12960 \times 10^{-2}$	
2.75		$+0.16550 \times 10^{-2}$	
3.00	$+1.8419 \times 10^{-2}$	$-3.13080 \times 10^{-3}$	$+3.48599 \times 10^{-2}$
3.10	$+1.6548 \times 10^{-2}$		
3.20	$+1.5080 \times 10^{-2}$		
3.25		$-4.44205 \times 10^{-3}$	$+3.27099 \times 10^{-2}$
3.30	$+1.3908 \times 10^{-2}$		
3.40	$+1.2951 \times 10^{-2}$		
3.50	$+1.2150 \times 10^{-2}$	$-4.50128 \times 10^{-3}$	$+3.11200 \times 10^{-2}$
3.75	$+1.0565 \times 10^{-2}$		$+2.92500 \times 10^{-2}$
4.00	$+9.2840 \times 10^{-3}$	$-3.42949 \times 10^{-3}$	$+2.68500 \times 10^{-2}$
4.25	$+8.1310 \times 10^{-3}$		$+2.40700 \times 10^{-2}$
4.50	$+7.0470 \times 10^{-3}$	$-2.27946 \times 10^{-3}$	$+2.11600 \times 10^{-2}$
4.75	$+6.0270 \times 10^{-3}$		$+1.83415 \times 10^{-2}$
5.00	$+5.0840 \times 10^{-3}$	$-1.46038 \times 10^{-3}$	$+1.57369 \times 10^{-2}$
5.25	$+4.2310 \times 10^{-3}$		
5.50	$+3.4780 \times 10^{-3}$		$+1.13642 \times 10^{-2}$
6.00	$+2.2760 \times 10^{-3}$	$-5.92910 \times 10^{-4}$	$+8.08140 \times 10^{-3}$
6.50		$-3.84360 \times 10^{-4}$	
7.00	$+8.8100 \times 10^{-4}$	$-2.51930 \times 10^{-4}$	$+3.97980 \times 10^{-3}$
8.00	$+3.0200 \times 10^{-4}$	$-1.13100 \times 10^{-4}$	$+1.90450 \times 10^{-3}$
8.50		$-7.72900 \times 10^{-5}$	
9.00	$+4.9760 \times 10^{-5}$	$-5.34400 \times 10^{-5}$	$+8.81390 \times 10^{-4}$
9.50	$+1.9880 \times 10^{-5}$		
10.00	$+4.4200 \times 10^{-6}$		$+3.91440 \times 10^{-4}$
10.25	$+0.00$		
10.50	$-2.9600 \times 10^{-6}$		
11.00	$-5.9700 \times 10^{-6}$		$+1.65630 \times 10^{-4}$
11.25	$-6.5600 \times 10^{-6}$		
11.50	$-6.7800 \times 10^{-6}$		
11.75	$-6.7200 \times 10^{-6}$		
12.00	$-6.5100 \times 10^{-6}$		$+6.59200 \times 10^{-5}$
12.50	$-5.7700 \times 10^{-6}$		
13.00	$-4.9200 \times 10^{-6}$		$+2.37600 \times 10^{-5}$
14.00	$-3.4500 \times 10^{-6}$		$+6.88000 \times 10^{-6}$
15.00	$-2.3300 \times 10^{-6}$		$+6.80000 \times 10^{-7}$
16.00	$-1.5700 \times 10^{-6}$		$-1.24000 \times 10^{-6}$
17.00	$-1.0800 \times 10^{-6}$		$-1.58000 \times 10^{-6}$
18.00	$-7.5000 \times 10^{-6}$		$-1.45000 \times 10^{-6}$
19.00	$-5.4000 \times 10^{-7}$		$-1.15000 \times 10^{-6}$
20.00	$-4.0000 \times 10^{-7}$		$-9.00000 \times 10^{-7}$
21.00			$-7.10000 \times 10^{-7}$
22.00			$-5.60000 \times 10^{-7}$
23.00		40	$-4.50000 \times 10^{-7}$
24.00			$-3.60000 \times 10^{-7}$

TAB. 3.1 – Valeurs de l'énergie potentielle choisies pour la construction des états  $X^2\Sigma^+$ ,  $A^2\Pi$  et  $B^2\Sigma^+$ .

Etat moléculaire	Courte distance		Longue distance		
	$\alpha$	$\beta$	$C_6$	$C_8$	$C_{10}$
$X^2\Sigma^+$	0.57254	1.14557	22.507 [45]	1083.16 [45]	72606.10 [45]
$A^2\Pi$	30.72056	3.02197	28.267 [24]		
$B^2\Sigma^+$	2.92599	1.61488	50.686 [46]	2816.00 [46]	

TAB. 3.2 – Valeurs des constantes  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $C_6$ ,  $C_8$  et  $C_{10}$  des états moléculaires du système LiHe.

Distance $R$	Symétries moléculaires		
	$X^2\Sigma^+$	$A^2\Pi$	$B^2\Sigma^+$
1	+0.18209	+1.49626	+0.58209
2	$+5.79134 \times 10^{-2}$	$+7.28762 \times 10^{-2}$	+0.11577
3	$+1.84190 \times 10^{-2}$	$-3.42924 \times 10^{-3}$	$+3.48600 \times 10^{-2}$
4	$+9.28400 \times 10^{-3}$	$-3.13054 \times 10^{-3}$	$+2.68501 \times 10^{-2}$
5	$+5.08400 \times 10^{-3}$	$-1.46013 \times 10^{-3}$	$+1.57370 \times 10^{-2}$
6	$+2.27600 \times 10^{-3}$	$-5.92659 \times 10^{-4}$	$+8.08147 \times 10^{-3}$
7	$+8.80999 \times 10^{-4}$	$-2.51679 \times 10^{-4}$	$+3.97987 \times 10^{-3}$
8	$+3.01999 \times 10^{-4}$	$-1.12849 \times 10^{-4}$	$+1.90457 \times 10^{-3}$
9	$+4.97589 \times 10^{-5}$	$-5.31893 \times 10^{-5}$	$+8.81459 \times 10^{-4}$
10	$+4.41892 \times 10^{-6}$	$-2.82670 \times 10^{-5}$	$+3.91509 \times 10^{-4}$
11	$-5.97107 \times 10^{-6}$	$-1.59560 \times 10^{-5}$	$+1.65699 \times 10^{-4}$
12	$-6.51107 \times 10^{-6}$	$-9.46656 \times 10^{-6}$	$+6.59892 \times 10^{-5}$
13	$-4.92107 \times 10^{-6}$	$-5.85625 \times 10^{-6}$	$+2.38292 \times 10^{-5}$
14	$-3.45107 \times 10^{-6}$	$-3.75415 \times 10^{-6}$	$+6.94919 \times 10^{-6}$
15	$-2.33107 \times 10^{-6}$	$-2.48160 \times 10^{-6}$	$+7.49189 \times 10^{-7}$
16	$-1.57107 \times 10^{-6}$	$-1.68484 \times 10^{-6}$	$-1.17081 \times 10^{-6}$
17	$-1.08107 \times 10^{-6}$	$-1.17108 \times 10^{-6}$	$-1.51081 \times 10^{-6}$
18	$-7.51073 \times 10^{-7}$	$-8.31083 \times 10^{-6}$	$-1.38081 \times 10^{-6}$
19	$-5.41073 \times 10^{-7}$	$-6.00839 \times 10^{-6}$	$-1.08081 \times 10^{-6}$
20	$-4.01073 \times 10^{-7}$	$-4.41672 \times 10^{-7}$	$-8.30811 \times 10^{-7}$

TAB. 3.3 – Quelques valeurs de l'énergie potentielle  $V(R)$  calculées pour les états  $X^2\Sigma^+$ ,  $A^2\Pi$  et  $B^2\Sigma^+$ .

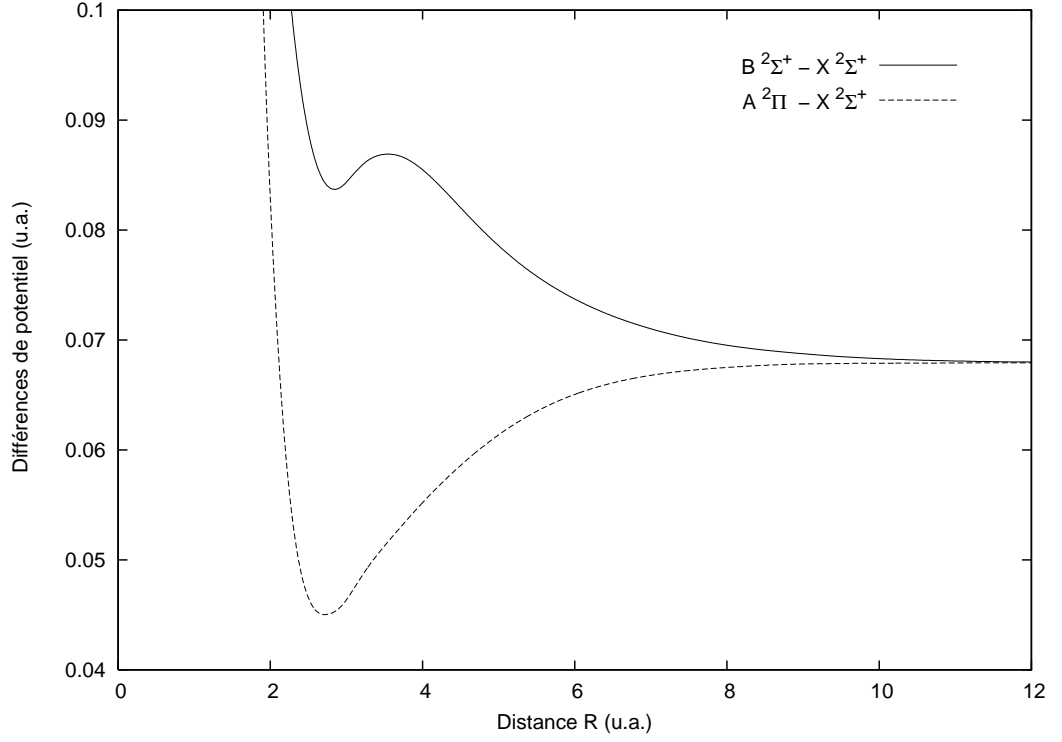


FIG. 3-2 – Différences de potentiel  $\Delta V_{B-X}$  et  $\Delta V_{A-X}$  en fonction de la distance internucléaire  $R$ .

Etats du LiHe	$R_e$	$-D_e$	Références
$X\ ^2\Sigma^+$	11.55	$0.679 \times 10^{-5}$	Ce travail
	11.56	$0.679 \times 10^{-5}$	[42]
	$11.36 \pm 0.02$	$(0.519 \pm 0.004) \times 10^{-5}$	[47]
$A\ ^2\Pi$	3.39	$0.455 \times 10^{-2}$	Ce travail
	$3.37 \pm 0.03$	$(0.465 \pm 0.009) \times 10^{-2}$	[48]
	3.40	$0.464 \times 10^{-2}$	[49]
$B\ ^2\Sigma^+$	17.03	$0.15 \times 10^{-5}$	Ce travail
	16.26	$0.23 \times 10^{-5}$	[50]
	18.00	$0.14 \times 10^{-5}$	[51]

TAB. 3.4 – Distance à l'équilibre  $R_e$  et profondeur du puits  $D_e$  des symétries moléculaires  $X^2\Sigma^+$ ,  $A^2\Pi$  et  $B^2\Sigma^+$ .

## b) Niveaux ro-vibrationnels

### i) Méthode quantique

L'énergie  $E = E(v, J)$  d'un état ro-vibrationnel  $(v, J, \Lambda)$  est caractérisée par le nombre quantique de vibration moléculaire  $v$ , le nombre quantique de rotation  $J$  et par  $\Lambda$  qui est le module de la projection sur l'axe internucléaire du vecteur moment cinétique électronique totale. Cette énergie peut être mise sous la forme de la somme de trois termes [52]. Ces termes sont :

- l'énergie électronique  $T_e$ ;
- l'énergie de vibration moléculaire  $G(v)$ ;
- l'énergie de rotation moléculaire  $F_v(J)$ .

L'énergie en  $\text{longueur}^{-1}$  s'exprime par la somme

$$\frac{E}{hc} = T_e + G(v) + F_v(J) \quad (3.5)$$

où  $G(v)$  et  $F_v(J)$  sont des fonctions déduites à partir de grandeurs mesurables expérimentalement. L'énergie de vibration s'exprime en puissance de  $(v + \frac{1}{2})$  par la formule [52]

$$G(v) = \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \quad (3.6)$$

où  $\omega_e$  est la fréquence de vibration et  $\omega_e x_e, \omega_e y_e, \dots$  sont les constantes d'anharmonicité. Par ailleurs, l'énergie de rotation moléculaire peut se mettre en puissance de  $J(J + 1)$  comme [52]

$$F_v(J) = B_v J(J + 1) - D_v [J(J + 1)]^2 + H_v [J(J + 1)]^3 + \dots \quad (3.7)$$

où  $B_v$  est la constante de rotation et  $D_v, H_v, \dots$  sont les constantes de distorsion centrifuge. Le nombre d'états vibrationnels est déterminé par le nombre de valeurs possibles prises par  $v$  [28, 52].

Le nombre d'états vibrationnels peut être aussi déterminé par une méthode semi-classique que nous exposons dans le paragraphe suivant.



## ii) Méthode semi-classique

Gribakin et Flambaum [53] ont trouvé, en utilisant une méthode semi-classique, que le nombre d'états liés  $n_b$  d'un potentiel qui décroît comme  $V(R) = -C_n/R^n$  lorsque  $R \rightarrow \infty$  est donné par la formule simple

$$n_b = \text{Int} \left[ \frac{\Phi}{\pi} - \frac{n-1}{2(n-2)} \right] + 1 \quad (3.8)$$

où  $\Phi$  est une phase donnée par l'intégrale

$$\Phi = \frac{1}{\hbar} \int_{R_0}^{\infty} dR \sqrt{-2\mu V(R)}. \quad (3.9)$$

$\text{Int}[\dots]$  est la partie entière de l'expression entre crochets.  $R_0$  est la distance de séparation pour laquelle  $V(R_0) = 0$ .

## iii) Résultats

Nous avons adopté pour la détermination des niveaux rotationnels-vibrationnels le code écrit en FORTRAN par Le Roy [54]. Plus précisément, nous avons utilisé, avec quelques modifications que nous avons introduites, son sous-programme ALF (Automatic Level Finder) du package Level v. 7.4 destiné à la recherche automatique des états ro-vibrationnels d'un potentiel donné. Les calculs montrent que l'état excité  $B \ ^2\Sigma^+$  ne possède aucun niveau lié. Il est donc purement répulsif. Cependant, l'état fondamental  $X \ ^2\Sigma^+$  présente un seul niveau vibratoire, qui sera par la suite négligé dans nos calculs du coefficient d'absorption réduit. Par contre, l'état excité  $A \ ^2\Pi$  possède sept niveaux vibrationnels. Ce nombre trouvé quantiquement est en bon accord avec celui obtenu par la méthode semi-classique de Gribakin et Flambaum [53] décrite ci-dessus. Les résultats de nos calculs sont exposés dans le Tableau 3.5, dans lequel nous comparons aussi les valeurs des énergies des niveaux vibrationnels de l'état  $A \ ^2\Pi$  avec celles obtenues par Jeungen et Staemmler [51]. Nous constatons avec netteté la faible concordance qui apparaît avec les hauts niveaux vibrationnels.

Nous avons également repéré les niveaux quasi-liés des états. En effet, il n'est pas difficile de voir que le premier état excité  $A \ ^2\Pi$  présente des états quasi-liés qui sont tout

$v$	$X^2\Sigma^+$	$A^2\Pi$	
		Ce travail	Jungen et Staemmler [51]
0	$0.1371 \times 10^{-7}$	$0.3808 \times 10^{-2}$	$0.3235 \times 10^{-2}$
1		$0.2494 \times 10^{-2}$	$0.2050 \times 10^{-2}$
2		$0.1485 \times 10^{-2}$	$0.1148 \times 10^{-2}$
3		$0.7582 \times 10^{-3}$	$0.5194 \times 10^{-3}$
4		$0.2975 \times 10^{-3}$	$0.1686 \times 10^{-3}$
5		$0.6329 \times 10^{-4}$	$0.2278 \times 10^{-4}$
6		$0.1113 \times 10^{-5}$	

TAB. 3.5 – Niveaux vibrationnels,  $-E(v, J = 0)$ , trouvés pour les symétries moléculaires  $X^2\Sigma^+$  et  $A^2\Pi$ .

simplement des niveaux liés pour lesquels l'énergie est positive. Leur apparition est due principalement à l'effet du terme centrifuge qui figure dans l'expression du potentiel effectif (1.13). Ce terme additionnel change la forme du potentiel d'interaction par l'apparition d'une barrière centrifuge qui piège momentanément le système dans un niveau d'énergie bien définie. Ces états quasi-liés sont repérés par leurs énergies proches de la limite de dissociation et viennent se situer au dessus de celle-ci. Le Tableau 3.6 montre ces niveaux quasi-liés pour quelques valeurs de  $J$  et de  $v$ . Nous remarquons qu'il existe au total treize niveaux pour l'état excité  $A^2\Pi$  du dimère LiHe.

Pour la détermination des coefficients d'absorption réduits, nous devons tenir compte de l'existence de ces états et les inclure dans nos calculs.

## 3.2 Moments dipolaires de transition

Les moments dipolaires de transition (TDM) sont en général construits de la même manière que les courbes d'énergie potentielle. La partie intermédiaire sera reliée aux formes asymptotiques à grande et courte distances internucléaires. Les valeurs de la partie intermédiaire sont calculées par des méthodes *ab initio* similaires à celles utilisées pour la détermination des potentiels.

L'état fondamental  $X^2\Sigma^+$  est relié aux états excités  $A^2\Pi$  et  $B^2\Sigma^+$  par les moments dipolaires de transition. Nous avons construit les deux moments dipolaires de transition, à

$J$	$A^2\Pi$	
	$v$	$E$
6	5	$1.9696 \times 10^{-5}$
9	4	$1.6088 \times 10^{-5}$
10	4	$7.1717 \times 10^{-5}$
13	3	$9.5199 \times 10^{-5}$
14	3	$1.9843 \times 10^{-4}$
16	2	$1.2410 \times 10^{-4}$
17	2	$2.9133 \times 10^{-4}$
18	2	$4.5128 \times 10^{-4}$
19	1	$1.8019 \times 10^{-4}$
20	1	$4.1877 \times 10^{-4}$
21	1	$6.5436 \times 10^{-4}$
22	1	$8.7872 \times 10^{-4}$
23	1	$2.7718 \times 10^{-4}$

TAB. 3.6 – Energies des niveaux quasi-liés de l'état  $A^2\Pi$ .

savoir  $D_{\Sigma\Sigma}(R)$  et  $D_{\Sigma\Pi}(R)$ , à partir des données théoriques qui nous ont été communiquées par Jeung [55]. Nous rajoutons aux valeurs de la transition  $\Sigma\Sigma$  une autre valeur ( $R = 2$ ,  $D_{\Sigma\Sigma} = 1.6140$ ) obtenue par Pascale [56]. Nous avons regroupé tous ces points dans le Tableau 3.7.

Aux grandes distances, nous avons adopté la forme asymptotique proposée par Chu et Dalgarno [57]

$$D(R) \simeq D_0 - \frac{\zeta}{R^3} \quad (3.10)$$

où  $D_0 = +2.351$  est la valeur du TDM à laquelle  $D(R)$  converge lorsque  $R \rightarrow \infty$ . Concernant la transition  $\Sigma\Sigma$ , nous avons utilisé la valeur  $\zeta = +6.536$  de la Référence [57]. Pour la transition  $\Sigma\Pi$ , les données de  $D(R)$  qui nous sont disponibles pour les grandes distances  $R$  ne suivent pas la forme proposée par Chu et Dalgarno [57]. Nous avons été obligé de forcer les cinq derniers points de suivre la forme précédente (3.10) de  $D(R)$ . Par un lissage, nous trouvons la valeur  $\zeta = +1.147$ . Dans le domaine des courtes distances, soit pour  $R < 2$ , nous avons choisi les moments dipolaires de transition de la forme linéaire

$$D(R) \simeq a + bR. \quad (3.11)$$

Nous trouvons les valeurs  $a = 1.170$  et  $b = 0.222$  pour la transition  $\Sigma\Sigma$  et  $a = 2.255$

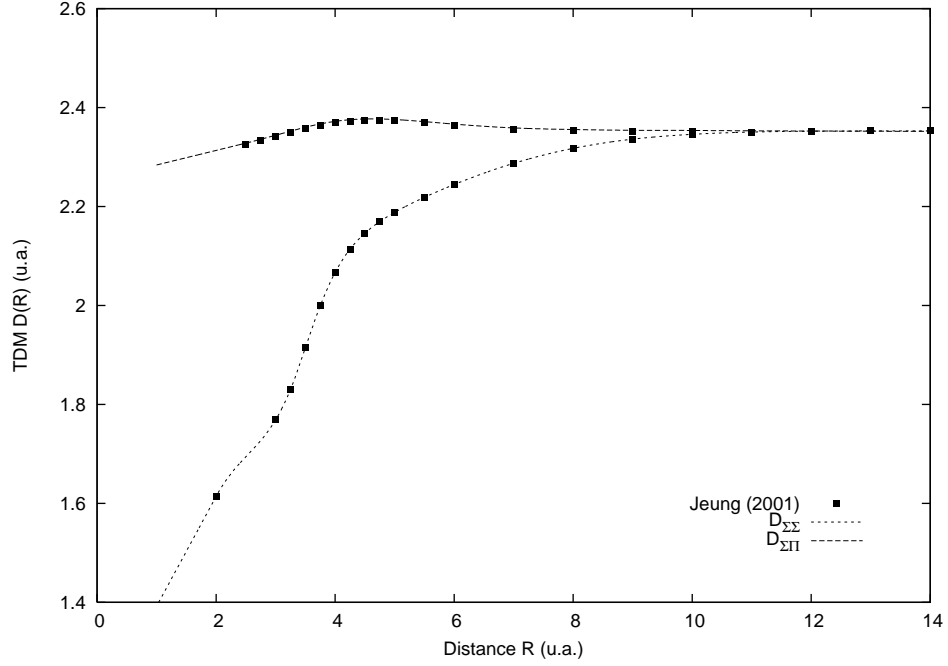


FIG. 3-3 – Courbes des moments dipolaires de transition,  $D_{\Sigma\Sigma}(R)$  et  $D_{\Sigma\Pi}(R)$ , en fonction de la distance internucléaire  $R$ .

et  $b = 0.030$  pour la transition  $\Sigma\Pi$ . La Figure 3-3 présente nos résultats des TDM ainsi construits et montre également les points de données que nous avons utilisés dans leurs constructions. Le Tableau 3.8 donne les moments dipolaires de transition dues à notre construction pour quelques valeurs de  $R$ .

Avant de se lancer dans le calcul des coefficients d'absorption réduits, il est intéressant de nous assurer de l'exactitude et de la fiabilité des courbes de potentiel et des moments dipolaires de transition que nous avons construits. Une manière de le faire est, entre autres, de calculer les durées de vie des niveaux ro-vibrationnels de l'état excité  $A\ ^2\Pi$  et de les comparer avec des données expérimentales disponibles.

Distance $R$	Données	
	$X \ ^2\Sigma^+ - B \ ^2\Sigma^+$	$X \ ^2\Sigma^+ - A \ ^2\Pi$
2.00	1.6140	
2.50		2.3255
2.75		2.3333
3.00	1.7689	2.3415
3.25	1.8303	2.3496
3.50	1.9146	2.3576
3.75	1.9992	2.3643
4.00	2.0666	2.3695
4.25	2.1137	2.3728
4.50	2.1460	2.3744
4.75	2.1695	2.3744
5.00	2.1882	2.3732
5.50	2.2185	2.3690
6.00	2.2444	2.3640
7.00	2.2872	2.3563
8.00	2.3175	2.3530
9.00	2.3361	2.3515
10.0	2.3459	2.3511
11.0	2.3505	
12.0	2.3522	
13.0	2.3527	
14.0	2.3527	
15.0	2.3525	
16.0	2.3523	
17.0	2.3521	
18.0	2.3519	
19.0	2.3518	
20.0	2.3517	
21.0	2.3516	
22.0	2.3515	
24.0	2.3514	
26.0	2.3513	
30.0	2.3512	

TAB. 3.7 – Données des TDM adoptées pour la construction de  $D(R)$  relatifs aux transitions  $X - B$  et  $X - A$ . Ces données proviennent de Jeung [43].

Distance $R$	$D(R)$	
	$X \ ^2\Sigma^+ - B \ ^2\Sigma^+$	$X \ ^2\Sigma^+ - A \ ^2\Pi$
1.00	1.3922	2.2824
2.00	1.6140	2.3118
3.00	1.7689	2.3425
4.00	2.0666	2.3705
5.00	2.1882	2.3742
6.00	2.2444	2.3650
7.00	2.2872	2.3573
8.00	2.3175	2.3540
9.00	2.3361	2.3525
10.00	2.3459	2.3521
11.00	2.3505	2.3518
12.00	2.3522	2.3516
13.00	2.3527	2.3515
14.00	2.3527	2.3514
15.00	2.3525	2.3513
16.00	2.3523	2.3512
17.00	2.3521	2.3512
18.00	2.3519	2.3512
19.00	2.3518	2.3512
20.00	2.3517	2.3511
21.00	2.3516	2.3511
22.00	2.3515	2.3511
25.00	2.3514	2.3510
27.00	2.3513	2.3510
30.00	2.3512	2.3510
40.00	2.3511	2.3510

TAB. 3.8 – Valeurs calculées des TDM relatifs aux transitions  $X - B$  et  $X - A$ .

### 3.3 Durées de vie des niveaux liés de l'état $A^2\Pi$

Pour vérifier la bonne qualité des potentiels et des moments dipolaires de transition adoptés, nous proposons de calculer les durées de vie des niveaux ro-vibrationnels de l'état excité  $A^2\Pi$ . Avant d'exposer les résultats de nos calculs, donnons tout d'abord un bref aperçu théorique sur la notion de durée de vie d'un état quantique et la méthode de calcul utilisée pour sa détermination.

#### 3.3.1 Théorie

Considérons un niveau d'énergie lié  $(v'J\Lambda')$  relatif à un état moléculaire excité peuplé par  $N$  molécules à l'instant  $t = 0$ . Ces molécules peuvent transiter vers tout les niveaux continus possibles  $(\epsilon''J\Lambda'')$  d'un état moléculaire inférieur<sup>1</sup>. La probabilité totale d'émission spontanée par unité de temps  $A(v'J\Lambda')$  est la somme des probabilités d'émission spontanée par unité de temps  $A(v'J\Lambda'; \epsilon''J\Lambda'')$  d'un niveau supérieur  $(v'J\Lambda')$  vers un niveau inférieur  $(\epsilon''J\Lambda'')$ , soit

$$A(v'J\Lambda') = \int_0^\infty d\epsilon'' A(v'J\Lambda'; \epsilon''J\Lambda''). \quad (3.12)$$

En outre, la probabilité d'émission spontanée par unité de temps  $A(v'J\Lambda'; \epsilon''J\Lambda'')$  est directement liée aux éléments de matrice du moment dipolaire de transition  $D(R)$  par la relation [5, 28, 31]

$$A(v'J\Lambda'; \epsilon''J\Lambda'') = \frac{64\pi^4\nu^3}{3hc^3} g |\langle u_{v'J\Lambda'} | D(R) | u_{\epsilon''J\Lambda''} \rangle|^2 \quad (3.13)$$

où  $g$  étant la dégénérescence électronique définie par

$$g = \frac{2 - \delta_{0,\Lambda'+\Lambda''}}{2 - \delta_{0,\Lambda'}}. \quad (3.14)$$

Les fonctions d'onde  $u(R)$  qui apparaissent dans les éléments de matrice (3.13) sont solutions de l'équation d'onde radiale (1.12).

---

<sup>1</sup>On suppose  $J' \approx J'' \approx J$ .

D'autre part, le coefficient d'émission spontanée total s'exprime par

$$-\frac{dN}{N} = A(v'J\Lambda')dt. \quad (3.15)$$

Cette relation montre que le nombre de molécules dans l'état initial  $(v'J\Lambda')$  décroît exponentiellement avec le temps

$$N = N_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (3.16)$$

où  $\tau$  est la *durée de vie* du niveau  $(v'J\Lambda')$  définie par

$$\tau = \frac{1}{A(v'J\Lambda')} \quad (3.17)$$

et qui signifie le temps moyen écoulé par la molécule dans le niveau excité avant de le quitter vers un niveau inférieur.

### 3.3.2 Résultats de calcul

Les durées de vie des niveaux de l'état moléculaire  $A^2\Pi$  du système excité LiHe sont calculées par l'utilisation successive des formules (3.13), (3.12) et (3.17). Nous rassemblons les résultats de nos calculs dans le Tableau 3.9.

Plus particulièrement, la durée de vie du plus haut niveau vibrationnel, soit  $(v = 5, J = 0, \Lambda = 1)$ , devrait être plus proche de la durée de vie radiative de l'état de résonance atomique du lithium  $\text{Li}(2s - 2p)$  non perturbé. Notre valeur calculée, 29.07 ns, est en bon accord avec la valeur expérimentale 27.11 ns mesurée récemment avec une très grande précision par Volz et Schmoranzner [58]. Par ailleurs, Carlsson et Sturesson [59] ont mesuré de leur côté 27.22 ns par spectroscopie laser, alors que McAlexander *et al.* [60] ont trouvé par analyse de prédissociation la valeur 26.99 ns. Notre valeur calculée étant très proche de ces résultats expérimentaux, ne les dépasse pas d'une erreur relative de 7.8 %.



	$v = 0$	$v = 1$	$v = 2$	$v = 3$	$v = 4$	$v = 5$
$J = 0$	61.61	53.24	45.21	38.42	32.94	29.07
$J = 5$	61.08	48.21	48.89	40.58	31.18	27.34
$J = 10$	59.59	50.93	42.76	35.59	29.34	
$J = 14$	56.17	46.96	42.78			
$J = 15$	55.4	46.57	41.27			
$J = 18$	53.04	44.36				
$J = 20$	52.96	41.94				
$J = 21$	51.89					
$J = 23$	48.00					

TAB. 3.9 – Durées de vie  $\tau$  (en ns) des niveaux ro-vibrationnels liés de l'état  $A^2\Pi$ .

# Chapitre 4

## Spectre d'absorption de la raie $\text{Li}(2s-2p)$ perturbée par $\text{He}(1s^2)$

Après avoir construit les potentiels d'interaction du système LiHe, nous essayons d'exposer dans ce Chapitre le détail des calculs nécessaires dans l'évaluation des coefficients d'absorption réduits. Deux méthodes sont généralement utilisées pour la détermination des spectres d'absorption, à savoir la méthode *quantique* et la méthode *semi-classique*. L'élaboration théorique de ces deux méthodes a été abordée brièvement dans le Chapitre 2.

### 4.1 Détails de calcul numérique

Dans le but de résoudre numériquement l'équation d'onde radiale (1.12), nous avons choisi d'utiliser la méthode de Numerov [61, 62]. Cette résolution doit fournir les fonctions d'onde radiales des états libres et liés qui sont ensuite utilisées pour le calcul des éléments de matrice qui apparaissent dans les expressions des coefficients d'absorption réduits (2.47) et (2.51). Nous avons notamment utilisé la méthode quadratique de Gauss-Laguerre [38] avec 100 points pondérés pour l'évaluation des intégrales qui figurent dans les équations (2.51) et (2.63). Il est facile de constater que l'intégrale provenant de l'élément de matrice dans (2.51) diverge. Ceci est dû au fait que les fonctions d'onde pour les grandes valeurs de  $R$  deviennent des fonctions d'onde planes. Pour surmonter cette difficulté numérique,

nous avons fait appel à la transformation proposée par Hermann et Sando [15, 23] et Dalgarno [24]

$$\langle u_{\varepsilon' J' \Lambda'} | D(R) | u_{\varepsilon'' J'' \Lambda''} \rangle = \langle u_{\varepsilon' J' \Lambda'} | [D(R) - D_0] | u_{\varepsilon'' J'' \Lambda''} \rangle + D_0 \frac{\langle u_{\varepsilon' J' \Lambda'} | \Delta V(R) | u_{\varepsilon'' J'' \Lambda''} \rangle}{\varepsilon'' - \varepsilon'} \quad (4.1)$$

où  $D_0$  est la limite asymptotique de  $D(R)$ . Cette transformation conduit à deux termes dont le premier s'annule et le second prend une valeur finie quand  $R \rightarrow \infty$ . Ainsi, l'intégrale de l'élément de matrice converge en prenant une valeur finie pour les grandes valeurs de  $R$ . Pour plus de détails sur cette procédure, nous invitons le lecteur à lire l'Annexe C.

En outre, les coefficients d'absorption réduits sont calculés pour différentes températures en utilisant les équations précédentes (2.47) et (2.51) avec un pas de fréquence  $\Delta\nu = 10 \text{ cm}^{-1}$  qui s'avère suffisant pour la reproduction du spectre de photoabsorption. Ce pas de fréquence génère 525 et 1500 fréquences sur l'intervalle 450 – 1000 nm pour le calcul des coefficients d'absorption réduits relatifs aux transitions de type free-bound et free-free, respectivement. Nous avons inclus dans nos calculs tous les niveaux liés et quasi-liés possibles. Pour simuler le spectre d'absorption, nous avons utilisé les nombres quantiques rotationnels  $J$  allant jusqu'à  $J_{\text{max}} = 26$  pour les transitions free-bound et  $J_{\text{max}} = 250$  pour les transitions free-free. Ces valeurs sont jugées suffisantes pour toutes les températures.

## 4.2 Coefficients d'absorption réduits

Dans l'approche quantique, nous utilisons les formules (2.47) et (2.51) pour le calcul des coefficients d'absorption réduits pour une température  $T$  et une fréquence  $\nu$  données. Dans le cadre d'une approximation semi-classique, ces coefficients sont plutôt déterminés par l'expression (2.61).

### 4.2.1 Calcul quantique

Les coefficients d'absorption réduits dans les ailes autour de la raie de résonance atomique  $\lambda_0 = 670.8 \text{ nm}$  du lithium sont déterminés par l'ensemble des transitions entre

tous les niveaux d'énergie à partir de l'état fondamental  $X\ ^2\Sigma^+$  du dimère LiHe vers tous les niveaux d'énergie des états excités  $B\ ^2\Sigma^+$  et  $A\ ^2\Pi$ . Notons que les transitions quantiquement permises sont  $X\ ^2\Sigma^+ \longleftrightarrow A\ ^2\Pi$  et  $X\ ^2\Sigma^+ \longleftrightarrow B\ ^2\Sigma^+$ . Comme il a été déjà mentionné, les courbes de potentiel des états  $X\ ^2\Sigma^+$  et  $B\ ^2\Sigma^+$  sont essentiellement répulsives, tandis que l'état  $A\ ^2\Pi$  est peu profond et présente sept niveaux d'énergie liés. En conséquence, les transitions possibles sont :

- les transitions free-bound entre tous les niveaux d'énergie libres  $(\varepsilon'', J'', 0)$  de l'état inférieur de symétrie moléculaire  $X\ ^2\Sigma^+$  et l'ensemble des niveaux d'énergie liés  $(v', J', 1)$  de l'état supérieur de symétrie moléculaire  $A\ ^2\Pi$ ;
- les transitions de type free-free à partir de tous les niveaux  $(\varepsilon'', J'', 0)$  appartenant à un continuum d'énergie de l'état fondamental de symétrie moléculaire  $X\ ^2\Sigma^+$  vers l'ensemble des niveaux  $(\varepsilon', J', 1)$  du spectre d'énergie continu de l'état excité de symétrie  $A\ ^2\Pi$ ;
- les transitions de type free-free à partir des mêmes niveaux libres de l'état fondamental vers le continuum d'énergie  $(\varepsilon', J', 0)$  de l'état de symétrie  $B\ ^2\Sigma^+$ .

Chaque ensemble de transition est caractérisé par son coefficient d'absorption réduit partiel, à savoir le coefficient  $k_{XA}^{fb}$  pour les transitions free-bound,  $X - A$ , et les coefficients  $k_{XA}^{ff}$  et  $k_{XB}^{ff}$  pour les transitions free-free,  $X - A$  et  $X - B$ . La somme de ces coefficients pour une fréquence  $\nu$  conduit tout simplement au coefficient d'absorption réduit total  $k_\nu$  qui caractérise l'ensemble des transitions formant le spectre d'absorption élargi aux ailes du dimère LiHe en interaction.

Nos calculs montrent que le spectre de photoabsorption du système  $\text{Li}(2s-2p) + \text{He}$  est constitué d'une aile bleue et d'une aile rouge dues essentiellement aux transitions  $X - B$  et  $X - A$ , respectivement. Nous représentons sur la Figure 4-1 le spectre théorique de photoabsorption obtenu par le calcul purement quantique sur l'intervalle 450 – 1000 nm des longueurs d'onde  $\lambda$  pour quatre températures  $T = 500, 1000, 2000$  et  $3000$  K. Les colonnes (a) et (b) de cette figure représentent les contributions partielles au spectre total qui est lui même représenté dans la colonne (c).

La colonne (a) de la Figure 4-1 montre les contributions free-free relatives aux transitions  $X - B$  aux différentes températures. Comme nous pouvons le constater facilement,

ces transitions sont dominantes dans l'aile bleue du spectre et leur contribution augmente au fur et à mesure que la température  $T$  augmente. Notons particulièrement que la formation d'une structure satellitaire commence réellement à apparaître au delà de la température d'environ 1000 K. La colonne (b) de la Figure 4-1 montre clairement les contributions de type free-free et free-bound relatives aux transitions  $X - A$ . Dans ce cas, les deux types de transition contribuent à parts presque égales à l'intensité de l'aile rouge du spectre, surtout aux basses températures. Cette partie du spectre donne notamment naissance à des ondulations qui sont probablement d'origine quantique [15]. Elles peuvent être le résultat de l'existence des niveaux liés et quasi-liés de l'état moléculaire  $A\ ^2\Pi$ . La résultante de toutes ces trois contributions est par ailleurs représentée sur la troisième colonne (c) de la Figure 4-1.

La Figure 4-2 montre l'influence de la température sur l'intensité et la forme du spectre d'absorption. Il est clair que l'intensité augmente avec la température et que le spectre change de forme dans l'aile bleue mais reste presque inchangé dans l'aile rouge. On note surtout l'apparition d'un satellite autour de la valeur 536 nm qui est en accord total avec la valeur prévue classiquement par les différences de potentiel. Le satellite dont l'intensité augmente avec la température commence son apparition à partir de  $T \approx 1000$  K. Par contre, la température est sans influence sur sa position. D'un autre côté, nous avons été malheureusement incapable de reproduire le satellite autour de la longueur d'onde 1012 nm prévu par la différence de potentiel. Ceci devrait s'expliquer en partie par le manque de précision du potentiel interatomique  $A\ ^2\Pi$  et/ou des moments dipolaires de transition  $D_{\Sigma\Pi}(R)$  adoptés, particulièrement dans leurs domaines des courtes distances.

### 4.2.2 Calcul semi-classique

En se basant sur la formule (2.61) déjà vue, nous avons également traité d'une manière semi-classique le problème du spectre de photoabsorption du  $\text{Li}(2s - 2p)$  évoluant dans un gaz d'hélium. Nos résultats obtenus pour les mêmes températures précédentes sont illustrés sur la Figure 4-3. Cette figure montre surtout que l'allure du spectre est semblable au spectre déterminé quantiquement, bien qu'il y a absence des ondulations dans l'aile rouge. Notons quand même la présence d'un satellite approximativement pour toutes les

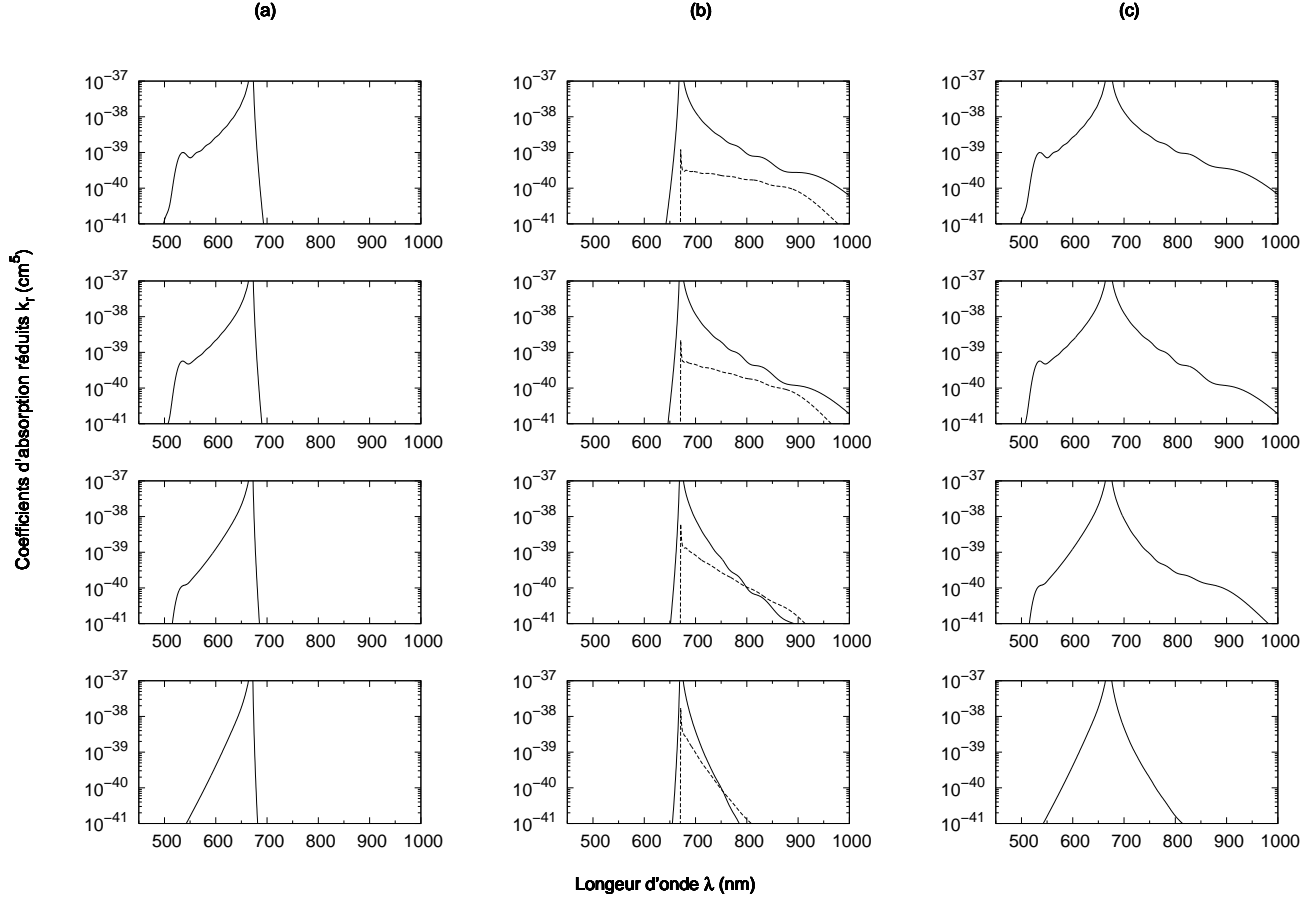


FIG. 4-1 – Contributions au coefficient d'absorption réduit aux températures 500, 1000, 2000 et 3000 K représentées, respectivement, de bas en haut. La colonne (a) représente les transitions  $X^2\Sigma^+ - B^2\Sigma^+$  de type *free-free* et la colonne (b) les transitions  $X^2\Sigma^+ - A^2\Pi$  de type *free-free* (ligne continue) et *free-bound* (ligne en pointillées). La colonne (c) représente la somme de toutes les contributions.

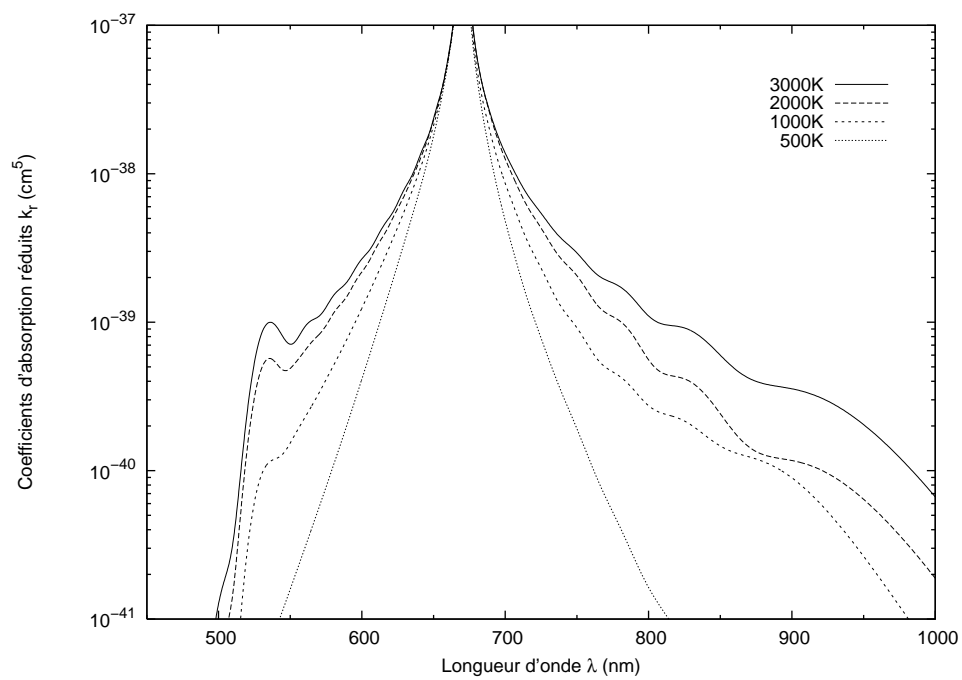


FIG. 4-2 – Coefficients d'absorption réduits calculés quantiquement aux températures  $T = 500, 1000, 2000$  et  $3000$  K.

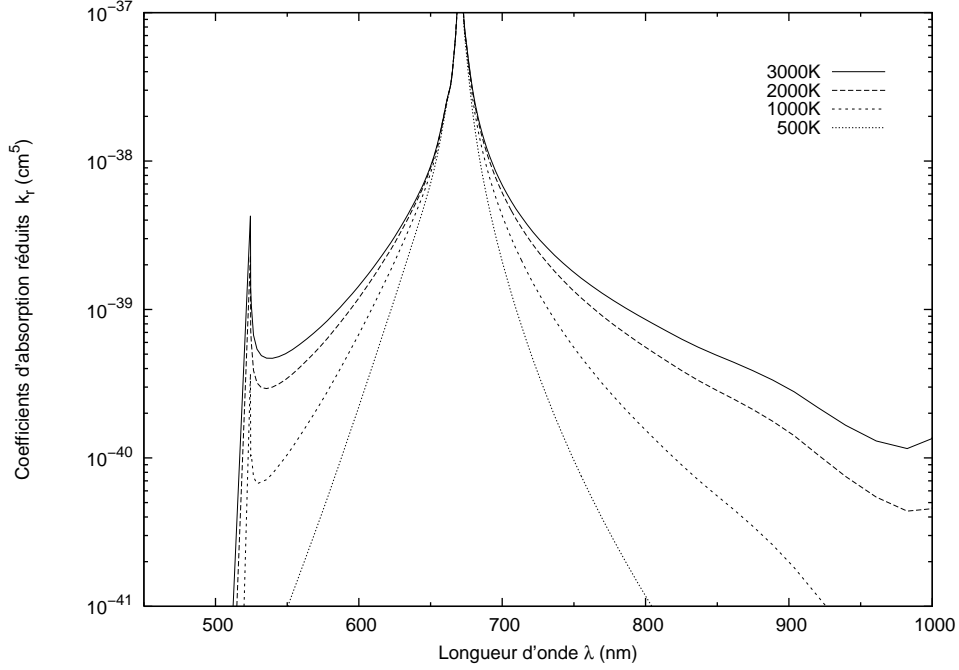


FIG. 4-3 – Coefficients d’absorption réduits calculés semi-classiquement aux températures  $T = 500, 1000, 2000$  et  $3000$  K.

températures, aux alentours de la longueur d’onde  $524$  nm. Cette valeur est relativement proche de  $536$  nm trouvée quantiquement.

### 4.2.3 Comparaison des résultats

A notre connaissance, il n’existe pas pour le moment de données expérimentales disponibles du spectre d’absorption du système  $\text{Li}(2s - 2p) + \text{He}$  pour pouvoir faire une comparaison avec nos résultats théoriques. Toutefois, des calculs théoriques très récents ont été réalisés dans le même intervalle de température [4, 8].

Dans leur calcul purement quantique du spectre d’émission du système  $\text{LiHe}$ , Zhu, Babb et Dalgarno [8] ont quand même survolé le phénomène d’absorption. Leur calcul réalisé pour des températures situées entre  $200$  et  $3000$  K montre l’existence d’un satellite à  $\lambda = 536$  nm dans l’aile bleue. D’un autre côté, Allard *et al.* [4] ont, dans le cadre de la *théorie unifiée*, reproduit le profil du spectre d’absorption de  $\text{LiHe}$  que nous présentons sur la Figure 4-4. Ces auteurs ont pu montrer par le calcul la présence d’un satellite



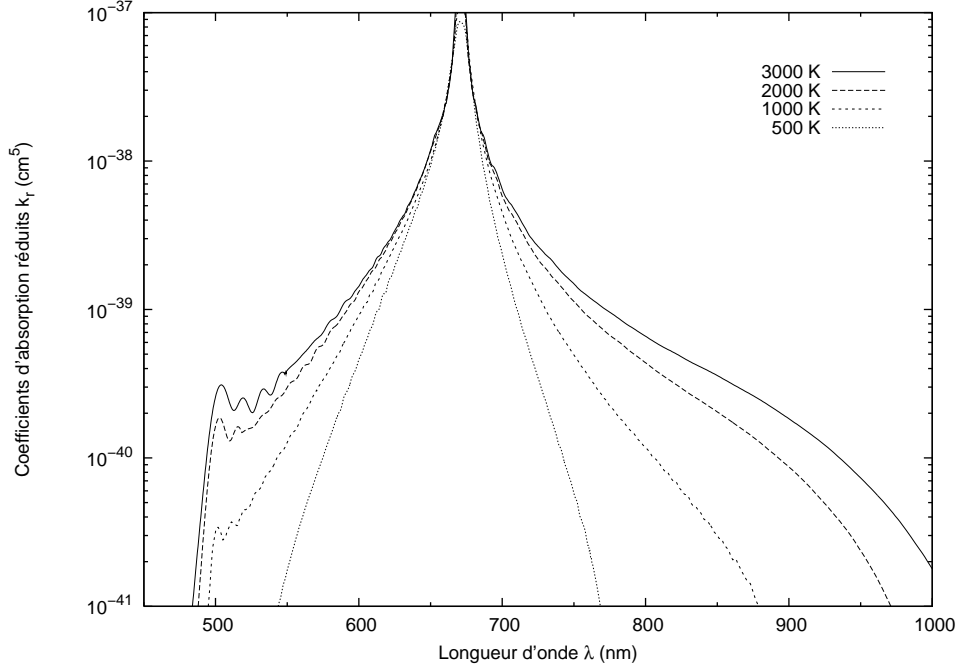


FIG. 4-4 – Spectres d’absorption du système LiHe aux températures  $T = 500, 1000, 2000$  et  $3000$  K obtenus dans le cadre de la théorie unifiée par Allard *et al.* [4].

autour de  $500$  nm. Par ailleurs, dans les deux Références [4, 8], Zhu *et al.* et Allard *et al.* rapportent les résultats expérimentaux des travaux de Lalos et Hammond [63] sur les spectres d’émission de gaz chauds à travers lesquels ils mesurent un pic satellitaire à la position de  $530$  nm.

Les Figures 4-5 et 4-6 comparent nos valeurs quantiques et classiques avec celles obtenues par Allard *et al.* [4] aux températures  $T = 2000$  et  $T = 3000$  K, respectivement. Les résultats de la théorie unifiée nous ont été communiqués par Allard [64]. Nous constatons, par une simple analyse des courbes, que l’allure générale des spectres est retrouvée et que les pics des satellites dans les ailes bleues sont approximativement aux mêmes endroits.

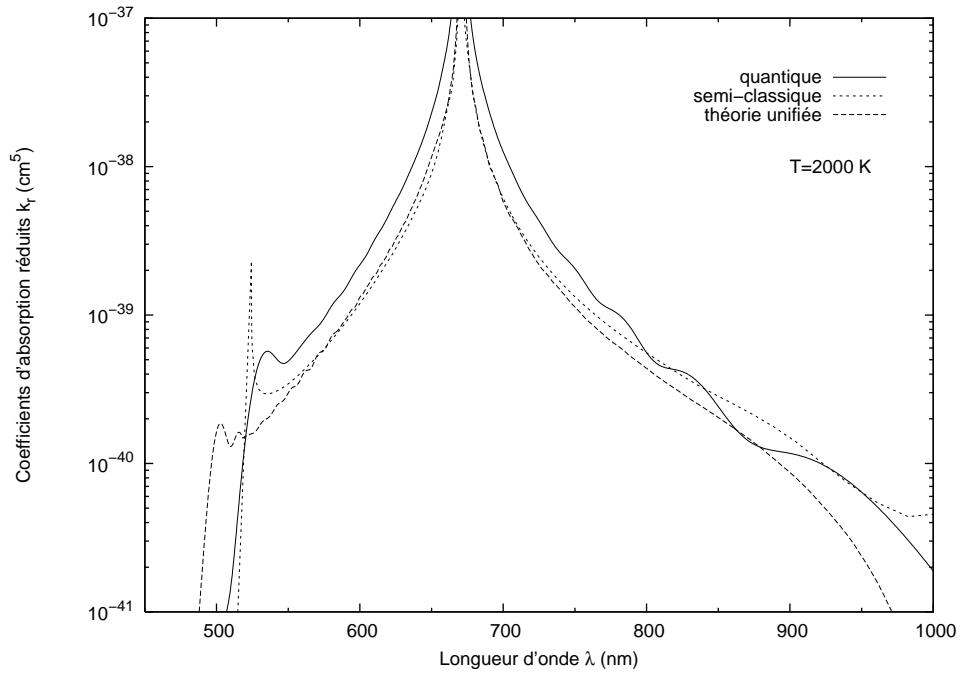


FIG. 4-5 – Comparaison des coefficients d’absorption réduits à  $T = 2000$  K, d’une part, entre les résultats quantiques et classiques et, d’autre part, avec ceux obtenus par la théorie unifiée d’Allard *et al.* [4].

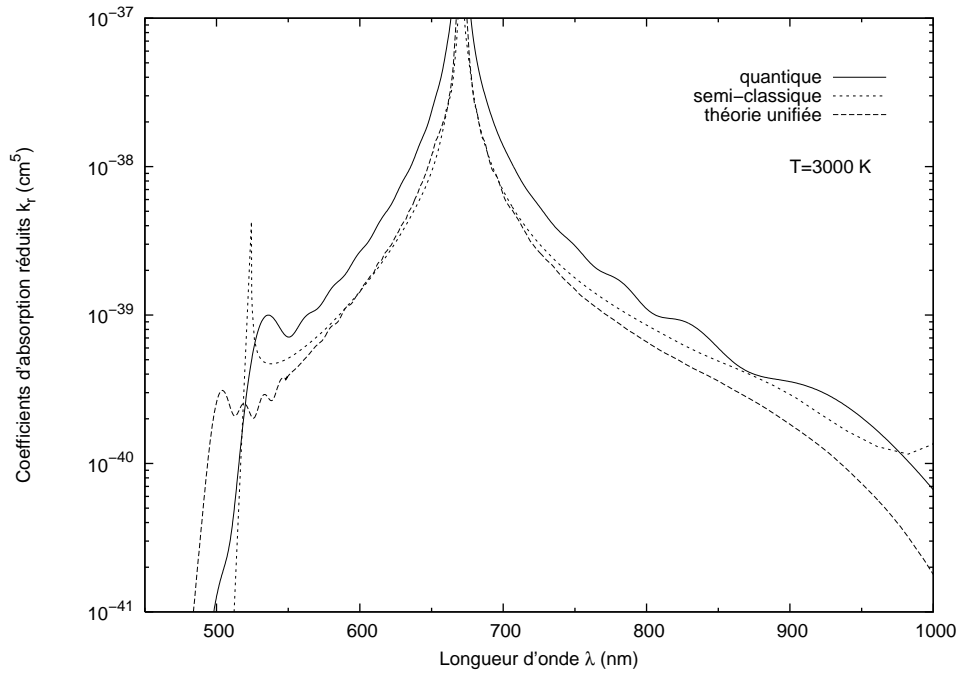


FIG. 4-6 – Comparaison des coefficients d'absorption réduits à  $T = 3000 \text{ K}$ , d'une part, entre les résultats quantiques et classiques et, d'autre part, avec ceux obtenus par la théorie unifiée d'Allard *et al.* [4].

# Chapitre 5

## Elargissement de pression dans le cœur

Jusque là, notre travail s'est essentiellement basé sur l'étude qualitative et quantitative de l'élargissement de pression dans les ailes lointaines du spectre  $\text{Li}(2s - 2p)$  perturbé par la présence d'atomes He. Pour que ce travail soit complètement achevé, nous suggérons d'aborder ce phénomène dans le cœur de la raie concernée.

L'élargissement de pression dans le cœur est caractérisé par deux grandeurs physiques mesurables expérimentalement, à savoir la *largeur*  $w$  et le *déplacement*  $s$  de la raie atomique. Ces deux grandeurs, qui surgissent de la collision élastique des atomes perturbateurs avec l'atome radiateur étudié, peuvent être évaluées dans le cadre du modèle quantique de Baranger.

### 5.1 Modèle de Baranger

Dans l'hypothèse d'un mélange gazeux de faible densité, où les collisions sont supposées *binaires* et *élastiques*, l'intensité de la raie de résonance émise par un atome radiateur en présence d'atomes perturbateurs prend la forme d'une Lorentzienne dans la région du cœur au voisinage de la fréquence  $\nu_0$  de la raie non perturbée

$$I(\omega) = \frac{w}{2\pi} \frac{1}{(\omega - \omega_0 - s)^2 + \left(\frac{w}{2}\right)^2} \quad (5.1)$$

où  $w$  représente la largeur à mi-hauteur du maximum de la raie,  $s$  est le déplacement du maximum de la raie et  $\omega = 2\pi\nu$  est la fréquence angulaire. Dans cette région du cœur, l'écart de fréquence  $\Delta\nu = \nu - \nu_0$  remplit la condition

$$\frac{1}{\Delta\nu} \gg \tau_c \quad (5.2)$$

où  $\tau_c$  est la durée moyenne d'une collision [21, 22]. C'est l'approximation d'impact.

Dans ce contexte, en considérant un mouvement rectiligne des atomes perturbateurs, Baranger [22] a montré par la mécanique quantique que la largeur  $w$  et le déplacement  $s$  peuvent être exprimés en termes des déphasages  $\eta_J^{gr}$  et  $\eta_J^{ex}$  relatifs aux collisions atomiques de type fondamental-fondamental et fondamental-excité, respectivement. Pour une densité  $n$  des perturbateurs, Szudy et Baylis [21] expriment  $w$  et  $s$  par la relation

$$\frac{w}{2} + is = \left\langle n \frac{\pi\hbar}{\mu K} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \{1 - \exp[2i(\eta_J^{ex} - \eta_J^{gr})]\} \right\rangle_{av} . \quad (5.3)$$

Le symbole  $\langle \dots \rangle_{av}$  désigne la moyenne pour une distribution Maxwellienne des vitesses relatives  $v$ . Les grandeurs  $w$  et  $s$  peuvent aussi s'exprimer d'une manière plus simple à partir de l'équation (5.3)

$$w = +n \langle v \cdot \sigma^{(w)} \rangle_{av} \quad (5.4)$$

$$s = -n \langle v \cdot \sigma^{(s)} \rangle_{av} \quad (5.5)$$

où  $\sigma^{(w)}$  et  $\sigma^{(s)}$  sont les sections efficaces effectives dans, respectivement, la largeur et le déplacement de raie. Celles-ci sont données par les sommations [22]

$$\sigma^{(w)} = \frac{4\pi}{K^2} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \sin^2(\eta_J^{ex} - \eta_J^{gr}) \quad (5.6)$$

$$\sigma^{(s)} = \frac{\pi}{K^2} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \sin[2(\eta_J^{ex} - \eta_J^{gr})] . \quad (5.7)$$

Rappelons que  $K$  est le module du vecteur d'onde  $\mathbf{K}$  et  $J$  est le moment cinétique orbital.

Evaluons à présent la valeur moyenne de (5.6) et (5.7) pour une distribution Maxwell

des vitesses relatives des atomes en agitation thermique à la température  $T$ . Pour deux particules entrant en collision de masse réduite  $\mu$ , de vitesse relative  $v$  et d'énergie relative  $E = \frac{1}{2}\mu v^2 = (\hbar K)^2 / 2\mu$ , la distribution de Maxwell normalisée est

$$f(v) = \left( \frac{\mu}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{\mu v^2}{2k_B T} \right). \quad (5.8)$$

Les moyennes ci-dessus s'expriment alors comme

$$\langle v\sigma \rangle_{\text{av}} = \int v\sigma f(v) d^3v \quad (5.9)$$

et s'écrivent soit en fonction des vitesses relatives  $v$ ,

$$\langle v\sigma^{(w,s)} \rangle_{\text{av}} = 4\pi \left( \frac{\mu}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty v^3 \sigma^{(w,s)} \exp \left( -\frac{\mu v^2}{2k_B T} \right) dv, \quad (5.10)$$

soit en fonction de l'énergie  $E$ ,

$$\langle v\sigma^{(w,s)} \rangle_{\text{av}} = \left( \frac{8}{\mu\pi k_B T} \right)^{1/2} \int_0^\infty \frac{E}{k_B T} \sigma^{(w,s)} \exp \left( -\frac{E}{k_B T} \right) dE. \quad (5.11)$$

Ceci nous conduit finalement aux expressions du taux d'élargissement  $w/n$

$$\frac{w}{n} = \left( \frac{8}{\mu\pi k_B T} \right)^{1/2} \int_0^\infty \frac{E}{k_B T} \sigma^{(w)} \exp \left( -\frac{E}{k_B T} \right) dE \quad (5.12)$$

et du taux de déplacement  $s/n$

$$\frac{s}{n} = - \left( \frac{8}{\mu\pi k_B T} \right)^{1/2} \int_0^\infty \frac{E}{k_B T} \sigma^{(s)} \exp \left( -\frac{E}{k_B T} \right) dE. \quad (5.13)$$

Ainsi, la connaissance des sections efficaces d'élargissement et de déplacement de raie en fonction de l'énergie permet la détermination des deux grandeurs  $w$  et  $s$ . Ces sections efficaces d'élargissement et de déplacement de raie dépendent explicitement des déphasages, comme le montrent les expressions (5.6) et (5.7).

## 5.2 Calcul des déphasages

Les déphasages  $\eta_J(K)$  sont déterminés quantiquement par la résolution numérique de l'équation d'onde radiale (1.12) pour chaque énergie  $E = (\hbar K)^2 / 2\mu$  et moment cinétique orbital  $J$ . Lorsque les valeurs de  $J$  deviennent grandes, nous faisons généralement appel à une méthode semi-classique pour le calcul des déphasages qui s'avère être mieux adaptée numériquement.

### 5.2.1 Méthode quantique

La procédure de détermination des déphasages commence par introduire le potentiel numérique  $V(R)$  de l'état moléculaire considéré dans l'équation d'onde radiale (1.12) qui s'écrit

$$\frac{d^2 u_J(R)}{dR^2} + \left[ K^2 - \frac{2\mu}{\hbar^2} V(R) - \frac{J(J+1)}{R^2} \right] u_J(R) = 0. \quad (5.14)$$

Les déphasages quantiques  $\eta_J = \eta_J(K)$  sont déduits en imposant à la fonction d'onde radiale  $u_J(R)$  d'avoir le comportement asymptotique (1.20)

$$u_J(R) \sim \sin \left( KR - \frac{J}{2}\pi + \eta_J \right) \quad (5.15)$$

lorsque  $R \rightarrow \infty$  pour chaque énergie  $E$  et moment cinétique orbital  $J$ . Nous avons adopté pour la résolution numérique de cette équation (5.14) l'algorithme de Numerov [61, 62] combiné avec des techniques de continuité de la fonction d'onde et de sa dérivée première.

La méthode ainsi décrite est utilisée pour le calcul quantique des déphasages jusqu'à une certaine valeurs de  $J$ , au-delà de laquelle le calcul sera effectué par utilisation d'une méthode semi-classique.

### 5.2.2 Méthode semi-classique

La méthode semi-classique est utilisée pour deux raisons. La première est que les déphasages sont déterminés sur la base de formules analytiques simples ; la seconde est que pour les grandes valeurs de la distance internucléaire  $R$ , on trouve les mêmes valeurs des déphasages donnés par la méthode quantique.

Dans le cadre de cette approximation, on montre que pour les grandes valeurs de  $J$  et pour un potentiel central  $V(R)$ , les fonctions d'onde radiales, solutions de l'équation (5.14), sont données par la formule [26]

$$u_J(R) \sim \sin \left\{ \frac{1}{\hbar} \int_{R_1}^{\infty} p_R dR + \frac{\pi}{4} \right\} \quad (5.16)$$

où  $p_R$  est la composante radiale de l'impulsion de la particule

$$p_R = \sqrt{2\mu [E - V(R)] - \frac{\hbar^2}{R^2} \left( J + \frac{1}{2} \right)^2}. \quad (5.17)$$

Pour une particule libre,  $V(R) = 0$  et la fonction d'onde devient

$$u_J^{(0)}(R) \sim \sin \left\{ \frac{1}{\hbar} \int_{R_0}^{\infty} \sqrt{2\mu E - \frac{\hbar^2}{R^2} \left( J + \frac{1}{2} \right)^2} dR + \frac{\pi}{4} \right\}. \quad (5.18)$$

Dans les deux équations (5.17) et (5.18),  $R_0$  et  $R_1$  sont les points de retour classiques solutions de l'équation  $p_R = 0$ . Les valeurs de  $J$  sont grandes. Donc, en appliquant l'approximation  $J + 1/2 \simeq J$ , nous obtenons les expressions

$$R_0 \simeq \frac{\hbar J}{\sqrt{2\mu E}} = \frac{J}{K} \quad (5.19)$$

$$R_1 \simeq \frac{\hbar J}{\sqrt{2\mu [E - V(R)]}}. \quad (5.20)$$

La comparaison des équations (5.16) et (5.18) montre une différence de phase dans les arguments des sinus qui vaut le déphasage

$$\eta_J = \int_{R_1}^{\infty} \sqrt{2\mu [E - V(R)] - \frac{\hbar^2 J^2}{R^2}} dR - \int_{R_0}^{\infty} \sqrt{2\mu E - \frac{\hbar^2 J^2}{R^2}} dR. \quad (5.21)$$

Si on suppose que le potentiel  $V(R)$  décroît rapidement dans le domaine des grandes valeurs de  $R$ , alors la condition

$$V(R) \lll E \quad (5.22)$$

est remplie dans l'intervalle d'intégration. Par conséquent, l'expression (5.21) peut se



simplifier pour s'écrire

$$\eta_J \simeq -\frac{\mu}{\hbar^2} \int_{R_0}^{\infty} \frac{V(R)}{\sqrt{K^2 - \left(\frac{J}{R}\right)^2}} dR \quad (5.23)$$

où  $R_0 \simeq R_1 \simeq J/K$ .

Le potentiel d'interaction de deux atomes neutres varie, aux grandes distances, comme

$$V(R) \sim -\sum_n \frac{C_n}{R^n} \quad (5.24)$$

où  $n \geq 2$  et  $C_n$  sont les constantes de dispersion. Les déphasages prennent alors la forme

$$\eta_J(K) = \sum_n \eta_J^{(n)}(K) \quad (5.25)$$

avec

$$\eta_J^{(n)}(K) \simeq +\frac{\mu C_n K^{n-2}}{\hbar^2 J^{n-1}} f(n) \quad (5.26)$$

où la fonction  $f(n)$  est définie par

$$f(n) = \begin{cases} \frac{(n-3)(n-5)\dots 1}{(n-2)(n-4)\dots 2} \frac{\pi}{2}, & n > 2 \text{ et paire} \\ \frac{(n-3)(n-5)\dots 2}{(n-2)(n-4)\dots 3}, & n > 3 \text{ et impaire} \end{cases} \quad (5.27)$$

avec  $f(2) = \pi/2$  et  $f(3) = 1$ .

Pour le dimère LiHe, le potentiel à longue distance est donné par (3.4), alors l'expression du déphasage (5.25) s'écrit

$$\eta_J \approx \eta_J^{(6)} + \eta_J^{(8)} + \eta_J^{(10)} \quad (5.28)$$

où les déphasages partiels  $\eta_J^{(m)}$  pour  $m = 6, 8, 10$  sont donnés par (5.26), avec  $f(6) = \frac{3}{16}\pi$ ,  $f(8) = \frac{15}{96}\pi$  et  $f(10) = \frac{105}{768}\pi$ . La formule (5.28) est valable pour toutes les symétries considérées du système fondamental ou excité de LiHe.

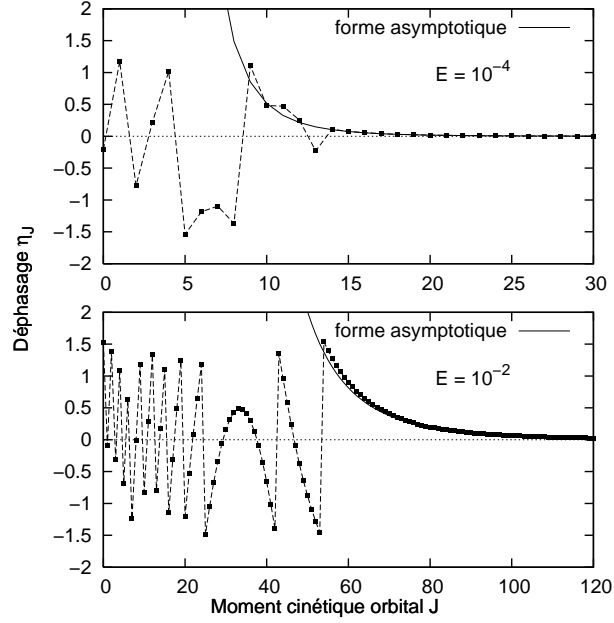


FIG. 5-1 – Déphasages de l'état  $A\ ^2\Pi$  en fonction du nombre quantique  $J$  pour les énergies  $E = 10^{-4}$  (en haut) et  $E = 10^{-2}$  (en bas).

### 5.2.3 Application au dimère LiHe

La Figure 5-1 illustre les déphasages calculés pour l'état  $A\ ^2\Pi$  et correspondant à deux valeurs de l'énergie,  $E = 10^{-4}$  et  $E = 10^{-2}$  Hartree. Une simple analyse de ces résultats montre que, pour les grandes valeurs de l'énergie, plus de valeurs de  $J$  contribuent dans le calcul quantique des déphasages. Le passage au calcul semi-classique de  $\eta_J$ , décrit par les expressions (5.26) et (5.28), se fait dans les deux cas présents pour  $J \approx 15$  et  $J \approx 80$ .

## 5.3 Sections efficaces effectives dans l'élargissement et le déplacement

La détermination l'élargissement et du déplacement de raie n'est possible que si les sections efficaces appropriées sont connues pour chaque valeur de l'énergie. Elles sont données en fonction des déphasages déjà calculés par les relations (5.6) et (5.7).

### 5.3.1 Méthode de calcul

Les transitions permises entre les états moléculaires fondamental et excité du système LiHe sont  $X \ ^2\Sigma^+ \leftrightarrow A \ ^2\Pi$  et  $X \ ^2\Sigma^+ \leftrightarrow B \ ^2\Sigma^+$ . A ces transitions correspondent respectivement les sections efficaces  $\sigma_{X \leftrightarrow A}$  et  $\sigma_{X \leftrightarrow B}$ .

Sachant que  $\frac{1}{3}$  des transitions se font vers les états  $\Sigma$  et  $\frac{2}{3}$  des transitions vers des états  $\Pi$ , il est simple d'écrire la moyenne des deux types de section efficace par les sommes pondérées.

$$\sigma_{\text{moy}}^{(w,s)} = \frac{1}{3}\sigma_{X \leftrightarrow B}^{(w,s)} + \frac{2}{3}\sigma_{X \leftrightarrow A}^{(w,s)}. \quad (5.29)$$

### 5.3.2 Résultats

La Figure 5-2 montre les variations en fonction de l'énergie des sections efficaces d'élargissement partielles  $\sigma_{X \leftrightarrow B}^{(w)}$  et  $\sigma_{X \leftrightarrow A}^{(w)}$  et moyenne  $\sigma_{\text{moy}}^{(w)}$ . Nous constatons que d'une manière générale les sections efficaces d'élargissement de raie décroissent quand l'énergie relative augmente. Plus particulièrement, la section efficace d'élargissement partielle  $\sigma_{X \leftrightarrow A}^{(w)}$  présente des pics de résonance qui s'accroissent aux basses énergies.

Les sections efficaces de déplacement de raie partielles  $\sigma_{X \leftrightarrow B}^{(s)}$  et  $\sigma_{X \leftrightarrow A}^{(s)}$  et moyenne  $\sigma_{\text{moy}}^{(s)}$  sont représentées sur la Figure 5-3. Les sections efficaces de déplacement partielles  $\sigma_{X \leftrightarrow A}^{(s)}$  présentent des pics aigus qui s'affaiblissent aux grandes énergies. Par contre, les sections efficaces  $\sigma_{X \leftrightarrow B}^{(s)}$  sont essentiellement négatives.

Ces sections efficaces moyennes seront utilisées dans les formules (5.12) et (5.13) pour le calcul de l'élargissement  $w$  et du déplacement  $s$  de raie.

## 5.4 Calcul de l'élargissement et du déplacement

Nous utilisons pour le calcul des taux de l'élargissement  $w/n$  et du déplacement  $s/n$  les équations (5.12) et (5.13) où nous réécrivons les membres de droite sous la forme

$$\left. \begin{array}{l} \frac{w}{n} \\ \frac{s}{n} \end{array} \right\} = \int_0^\infty \chi^{(w,s)}(E) dE \quad (5.30)$$

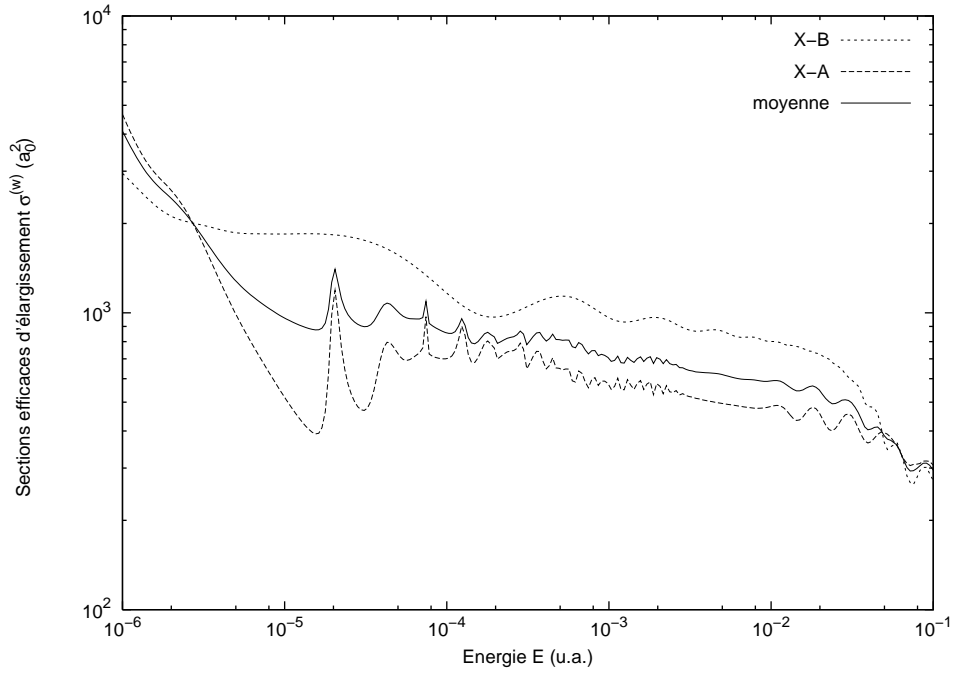


FIG. 5-2 – Sections efficaces d'élargissement moyenne et partielles,  $\sigma_{\text{moy}}^{(w)}$ ,  $\sigma_{X \leftrightarrow B}^{(w)}$  et  $\sigma_{X \leftrightarrow A}^{(w)}$ , en fonction de l'énergie.

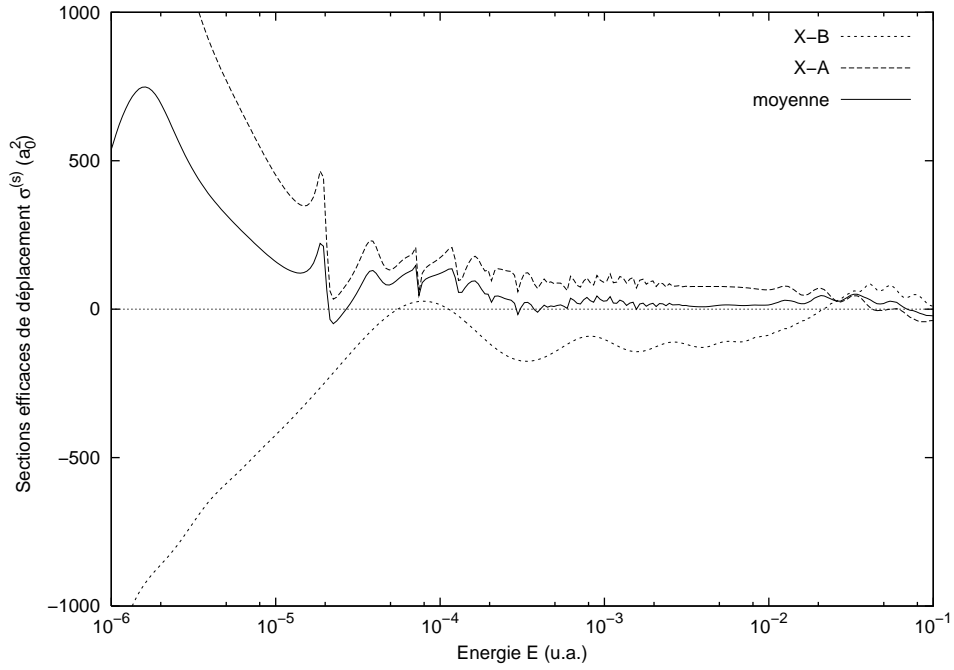


FIG. 5-3 – Sections efficaces de déplacement moyenne et partielles,  $\sigma_{\text{moy}}^{(s)}$ ,  $\sigma_{X \leftrightarrow B}^{(s)}$  et  $\sigma_{X \leftrightarrow A}^{(s)}$ , en fonction de l'énergie.

où l'intégrant

$$\chi^{(w,s)}(E) = \left( \frac{8}{\mu\pi k_B T} \right)^{1/2} \frac{E}{k_B T} \sigma^{(w,s)}(E) \exp \left( -\frac{E}{k_B T} \right) \quad (5.31)$$

dépend, à une température  $T$  donnée, uniquement de l'énergie  $E$ .

Les Figures 5-4 et 5-5 représentent les intégrants utilisés dans le calcul de l'élargissement et du déplacement à la température  $T = 2500$  K. La forme de ces intégrants assure la convergence des intégrales (5.12) et (5.13).

L'évaluation des intégrales (5.30) nous fait aboutir à l'élargissement  $w$  et au déplacement  $s$  à des températures  $T$  bien définies. Nous avons calculé ces deux grandeurs physiques pour des températures allant de 100 jusqu'à 3000 K, que nous représentons également en fonction de la température sur les Figures 5-6 et 5-7. Ces figures montrent sans ambiguïté l'importance de l'élargissement et du déplacement aux températures élevées.

Nous listons dans le Tableau 5.1 les valeurs de l'élargissement et du déplacement pour quelques températures. Le Tableau 5.2, où nous avons effectué une comparaison avec des données théoriques et expérimentales de la mi-largeur et du déplacement de la raie  $\text{Li}(2s - 2p)$ , montre qu'il y a une bonne concordance entre les valeurs que nous avons trouvées par le calcul théorique et ceux mesurées expérimentalement ou calculées théoriquement.

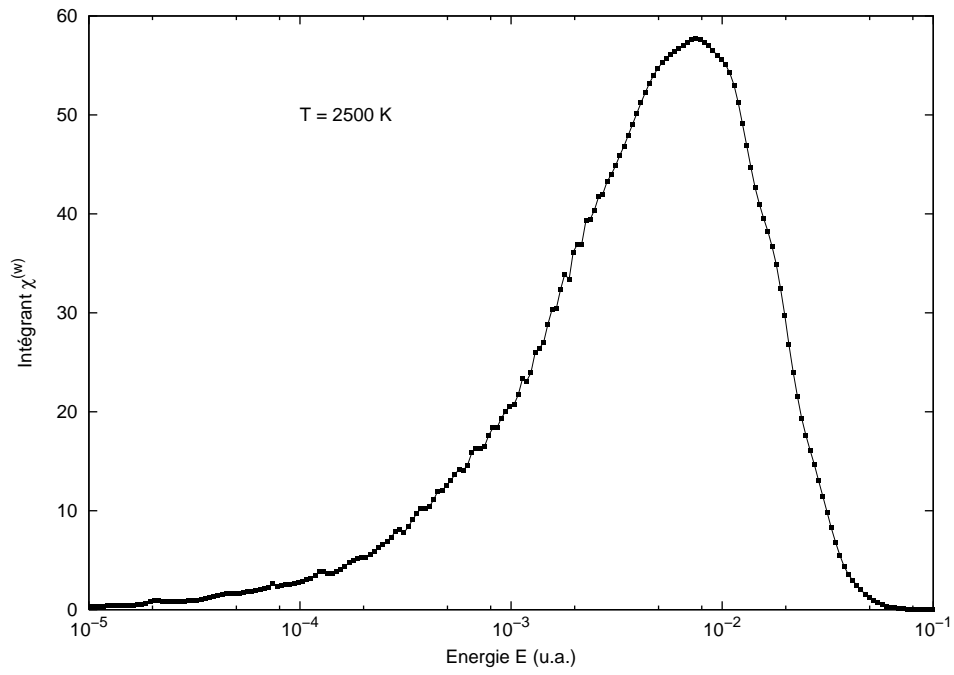


FIG. 5-4 – Représentation de l'intégrand  $\chi^{(w)}$  en fonction de l'énergie  $E$  pour le calcul de l'élargissement à la température  $T = 2500$  K.

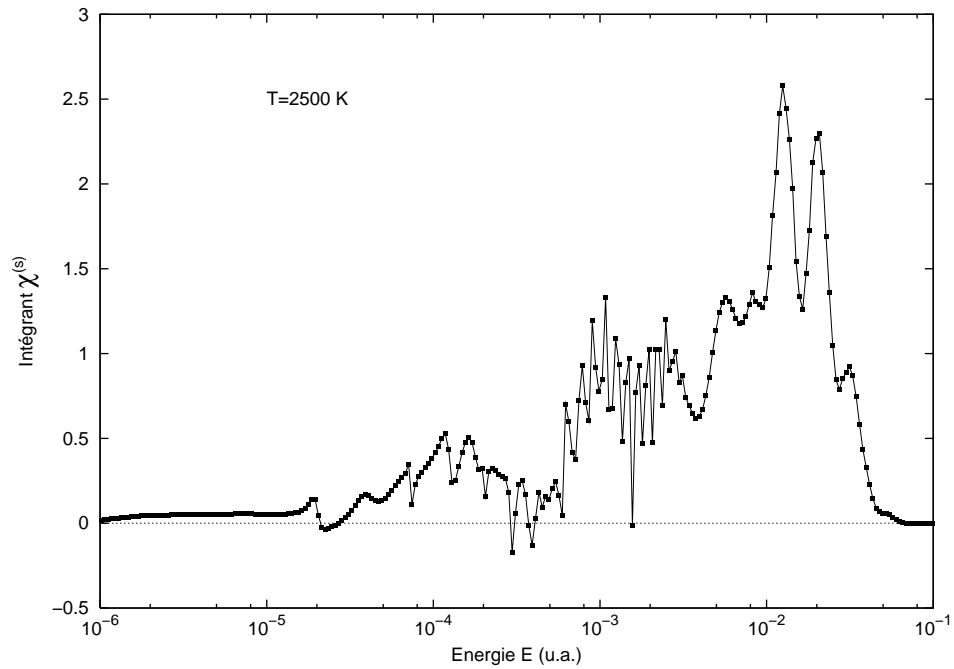


FIG. 5-5 – Représentation de l'intégrand  $\chi^{(s)}$  en fonction de l'énergie  $E$  pour le calcul du déplacement à la température  $T = 2500$  K.

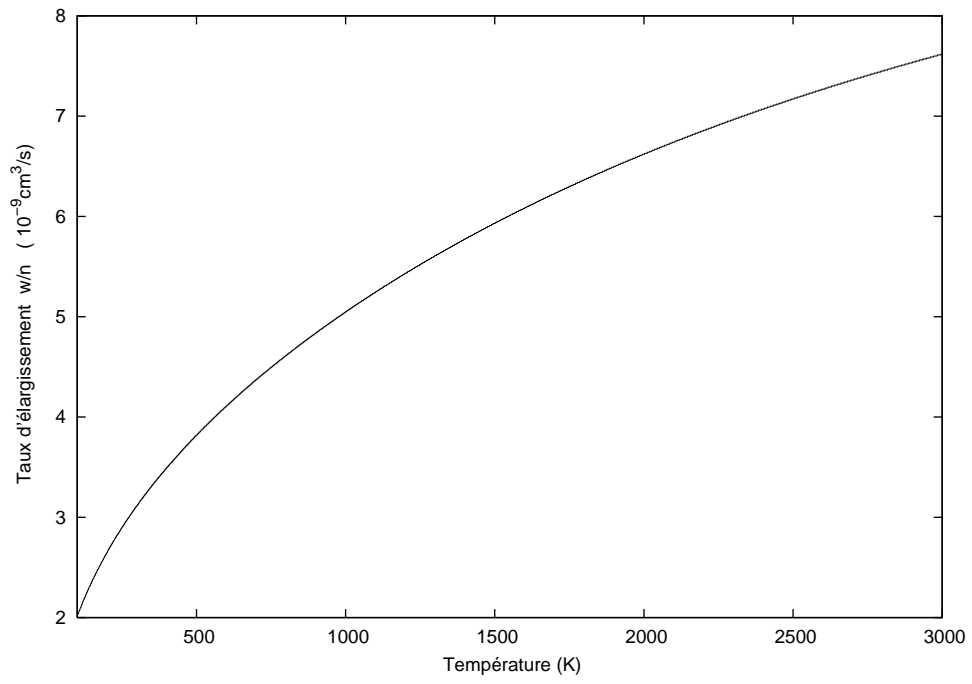


FIG. 5-6 – Représentation du taux d'élargissement  $w/n$  en fonction de la température  $T$ .

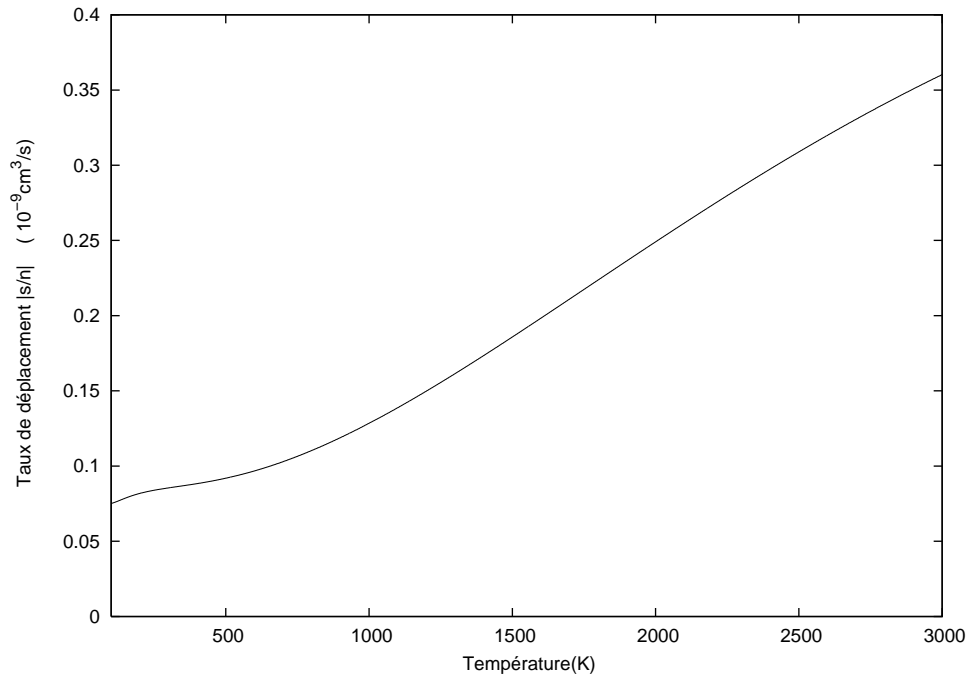


FIG. 5-7 – Représentation de la valeur absolue du taux de déplacement  $|s/n|$  en fonction de la température  $T$ .

$T$ (K)	$w$ ( $10^{-9}$ cm <sup>3</sup> /s)	$s$ ( $10^{-9}$ cm <sup>3</sup> /s)
100	2.01	-0.075
200	2.65	-0.082
300	3.11	-0.085
400	3.49	-0.088
500	3.82	-0.092
600	4.11	-0.097
700	4.37	-0.103
800	4.61	-0.110
900	4.84	-0.119
1000	5.05	-0.128
1100	5.24	-0.139
1200	5.43	-0.150
1300	5.61	-0.161
1400	5.77	-0.173
1500	5.93	-0.186
1600	6.08	-0.198
1700	6.23	-0.211
1800	6.37	-0.224
1900	6.50	-0.236
2000	6.62	-0.249
2100	6.74	-0.261
2200	6.86	-0.274
2300	6.97	-0.286
2400	7.07	-0.297
2500	7.17	-0.309
2600	7.27	-0.320
2700	7.36	-0.331
2800	7.45	-0.341
2900	7.54	-0.351
3000	7.62	-0.360

TAB. 5.1 – Taux d'élargissement  $w/n$  et du déplacement  $s/n$  pour quelques températures.



$T$ ( K )	Mi-largeur $w/2n$ ( $10^{-9}$ cm <sup>3</sup> /s)			Déplacement $s/n$ ( $10^{-9}$ cm <sup>3</sup> /s)		
	Nos calculs	Autres		Nos calculs	Autres	
400	1.74	$1.11 \pm 0.62$	[65] <sup>†</sup>	−0.088	$-0.08 \pm 0.04$	[65] <sup>†</sup>
500	1.91	1.50	[66]	−0.092	+0.05	[66]
		0.84	[67]		−0.46	[67]
520	1.92	1.73	[68] <sup>†</sup>	−0.097	$0.00 \pm 0.05$	[68] <sup>†</sup>

TAB. 5.2 – Taux d’élargissement et de déplacement de la raie Li(2s-2p) perturbée par les atomes d’hélium. Les données marquées par † sont mesurées expérimentalement.

# Conclusion

Nous avons présenté dans cette thèse les résultats obtenus par des calculs théoriques, quantique et semi-classique, de l'élargissement de pression de la raie du lithium  $\text{Li}(2s-2p)$  perturbée par la présence d'atomes d'hélium  $\text{He}(1s^2)$  à des températures modérées entre 500 et 3000 K. Nous avons calculé les effets de cet élargissement de pression en deux endroits différents du spectre d'absorption, à savoir dans les ailes et dans le cœur de la raie de résonance. Nos calculs ont été basés sur les courbes de potentiel des états moléculaires  $X\ ^2\Sigma^+$ ,  $A\ ^2\Pi$  et  $B\ ^2\Sigma^+$  et sur les moments dipolaires de transition  $D_{\Sigma\Pi}(R)$  et  $D_{\Sigma\Sigma}(R)$  entre les états  $X-A$  et  $X-B$  que nous avons soigneusement construits. Les résultats obtenus confirment la fiabilité de nos constructions.

Dans les ailes lointaines du spectre, l'élargissement de pression s'est manifesté, d'une part, par l'apparition dans l'aile bleue d'un satellite aux environs de 536 nm dû aux transitions entre les états  $X$  et  $B$  de type free-free et, d'autre part, par des ondulations dans l'aile rouge dues aux transitions entre les états  $X$  et  $A$  de type free-free et free-bound. Le satellite autour de la position 1012 nm prévu par la différence de potentiel n'a pas pu être obtenu, probablement, à cause de l'insuffisance de précision dans la région à courte distance des courbes de potentiel  $A\ ^2\Pi$  et/ou de moment dipolaire de transition  $D_{\Sigma\Pi}(R)$ . Les spectres de photoabsorption quantique et semi-classique comparés avec ceux d'Allard *et al.* [4] s'accordent bien pour pratiquement toutes les températures. Nous avons également trouvé que la température a un effet sur l'intensité et la forme du spectre d'absorption, mais elle est sans effet sur la position du satellite.

Dans le cœur du spectre, le phénomène d'élargissement de pression a un effet double : l'élargissement et déplacement de la raie centrale. Nous avons particulièrement calculé la largeur et le déplacement de raie par un calcul purement quantique pour différentes

températures. Nous avons déduit de nos calculs que l'élargissement et le déplacement sont nettement appréciables aux hautes températures et que les résultats obtenus s'accordent bien avec ceux déjà calculés théoriquement et mesurés expérimentalement.

Pour que notre étude soit complète, nous espérons étudier quantiquement les propriétés de transport et leurs variations avec la température, telle que la diffusion d'atomes fondamentaux et excités de lithium dans un bain d'atomes d'hélium.

# Annexe A

## Symétries moléculaires et règles de sélection

Soient  $\mathbf{L}$  le moment cinétique électronique total et  $\mathbf{S}$  le spin électronique total d'un système diatomique. Le moment cinétique total de la molécule est dans ce cas la somme vectorielle  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ . Pour une molécule *hétéronucléaire*, i.e., composé de deux atomes différents, son état quantique est représenté par [52, 28]

$$^{2S+1}\Lambda^{(\pm)}. \quad (\text{A.1})$$

Dans cette notation,  $\Lambda$  est le module de la projection  $M_L$  de  $\mathbf{L}$  sur l'axe joignant les deux noyaux. On affecte à chaque valeur de  $\Lambda$  une lettre grecque majuscule comme suit

$$\begin{array}{rcll} M_L & = & 0, \quad \pm 1, \quad \pm 2, \quad \dots \quad \pm L \\ \\ \Lambda = |M_L| & = & 0, \quad 1, \quad 2, \quad \dots \quad |L| & (\text{A.2}) \\ & & \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \dots \\ & & \Sigma \quad \Pi \quad \Delta \quad \dots \end{array}$$

et  $S$  représente la valeur du spin électronique total où  $(2S + 1)$  est une grandeur appelée *multiplicité* de l'état moléculaire. Le signe '+' est attribué à l'état de la molécule si sa fonction d'onde électronique ne change pas de signe par réflexion par rapport au plan

passant par les deux noyaux. Si l'inverse se produit, on lui attribue un signe '−'.

Les états électroniques des molécules diatomiques sont désignés par des lettres majuscules :  $X$  est réservé à l'état fondamental cependant  $A$ ,  $B$  et  $C$ , etc., sont utilisées pour les états excités de même multiplicité que l'état fondamental dans l'ordre des énergies décroissantes. Les états de multiplicité différente de celle de l'état fondamental sont désignées par des lettres minuscules  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , etc., toujours dans le sens des énergies décroissantes. Nous citons comme exemple les états singulets  $X\ ^1\Sigma^+$  et  $B\ ^1\Pi$ , les états doublets  $X\ ^2\Sigma^+$  et  $A\ ^2\Pi$  et les états triplets  $a\ ^3\Sigma^-$  et  $b\ ^3\Pi$  [28, 52].

D'un autre côté, les transitions entre états moléculaires ne sont pas toutes autorisées mais obéissent à des règles de sélection bien définies. Ces règles sont obtenues en considérant les moments dipolaires de transition électroniques non nuls entre deux états. On peut les résumer comme suit :

- $\Delta J = 0, \pm 1$ ;
- $\Delta S = 0$ ; les transitions entre états de même multiplicité sont alors permises tels que dans les transitions  $^1\Sigma^+ \longleftrightarrow ^1\Sigma^+$  ou  $^2\Sigma^+ \longleftrightarrow ^2\Pi$ ;
- $\Delta \Lambda = 0, \pm 1$ ; les transitions  $^3\Sigma^+ \longleftrightarrow ^3\Sigma^+$  et  $^2\Sigma^+ \longleftrightarrow ^2\Pi$  sont permises ;
- les états doivent être de même signes. Les transitions  $\Sigma^+ \longleftrightarrow \Sigma^+$  et  $\Sigma^- \longleftrightarrow \Sigma^-$  sont permises, par contre, les transitions  $\Sigma^+ \longleftrightarrow \Sigma^-$  ne le sont pas [28, 52].

# Annexe B

## Fonctions d'onde des états libres

L'orthogonalité des fonctions d'onde solutions, de l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour différentes énergies, est une condition que doit remplir à la fois les états liés et les états non liés. Les fonctions d'onde associées aux états non liés, i.e., libres, ne sont pas de carré sommable et, par conséquent, leur produit scalaire diverge. La manière la plus naturelle de normaliser les états non liés est de rendre leur produit scalaire proportionnel à la fonction delta de Dirac. On dit qu'elles sont orthonormées au sens de Dirac ou au sens large.

Ce type de normalisation peut se faire de plusieurs façons [31]. Les fonctions d'onde  $\phi_k(r)$  libres forment une base continue. Elles sont repérées par l'indice  $k$  du nombre d'onde. Ces fonctions tendent asymptotiquement vers la fonction sinus de module l'unité

$$\phi_k(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \sin(kr + \eta), \quad (\text{B.1})$$

pour lesquelles nous avons

$$\int_0^\infty \phi_k(r) \phi_{k'}(r) dr = \frac{\pi}{2} \delta(k - k'). \quad (\text{B.2})$$

Si nous voulons que ce produit scalaire entre les deux fonctions d'onde soit égal à la fonction delta de la différence des nombres d'onde  $k$  et  $k'$  sans le facteur  $\pi/2$ , nous devons les normaliser de manière qu'elles soient asymptotiquement proportionnelles à  $\sqrt{2/\pi} \sin(kr + \eta)$ .

Dans plusieurs applications, nous avons plutôt besoin de fonctions d'onde *normalisées en énergie*, ce qui signifie

$$\int_0^\infty \phi_E(r) \phi_{E'}(r) dr = \delta(E - E'). \quad (\text{B.3})$$

Sachant que  $E = \hbar^2 k^2 / 2\mu$ , nous avons

$$\delta(k - k') = \frac{dE}{dk} \delta(E - E') \quad (\text{B.4})$$

$$= \frac{\hbar^2 k}{\mu} \delta(E - E'). \quad (\text{B.5})$$

Alors, les fonctions d'onde  $\phi_E(r)$  normalisées en énergie peuvent être obtenues à partir des fonctions d'onde  $\phi_k(r)$  par

$$\phi_E(r) = \left( \frac{\pi \hbar^2 k}{2\mu} \right)^{-1/2} \phi_k(r). \quad (\text{B.6})$$

Les solutions de l'équation de Schrödinger sont donc considérées normalisées en énergie si elles ont la forme asymptotique suivante

$$\phi_E(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \left( \frac{2\mu}{\pi \hbar^2 k} \right)^{1/2} \sin(kr + \eta). \quad (\text{B.7})$$

# Annexe C

## Elément de matrice de transition libre-libre

Nous nous intéressons dans cet Annexe aux éléments de matrice du moment dipolaire de transition dans le cas des transitions de type free-free rencontrés dans l'expression (4.1)

$$\langle u_{\varepsilon' J \Lambda'}(R) | D_{if}(R) | u_{\varepsilon'' J \Lambda''}(R) \rangle \quad (\text{C.1})$$

qui renferment les fonctions d'onde radiales libres finales  $|f\rangle = |u_{\varepsilon' J \Lambda'}(R)\rangle$  et initiales  $|i\rangle = |u_{\varepsilon'' J \Lambda''}(R)\rangle$ . Ces fonctions oscillent à grande distance et de ce fait l'intégrale diverge. Pour assurer la convergence, nous faisons la transformation suivante

$$\langle f | D_{if}(R) | i \rangle = \langle f | [D_{if}(R) - D_{\infty}] | i \rangle + D_{\infty} \langle f | i \rangle. \quad (\text{C.2a})$$

On suppose dans ce cas le comportement asymptotique  $D_{if}(R) \rightarrow D_{\infty}$  pour les grandes valeurs de  $R$ . Le premier terme du second membre de l'équation (C.2a), tend donc vers zéro. Alors, le problème de convergence réside dans le second terme.



Les fonctions d'onde  $\langle f|$  et  $|i\rangle$  sont solutions de l'équation de Schrödinger pour les potentiels  $V_f$  et  $V_i$ , respectivement, soient

$$\langle f| \left[ (\nabla^2)^\dagger + \frac{2\mu}{\hbar^2} (E_f - V_f(R)) \right] = 0 \quad (\text{C.3})$$

$$\left[ \nabla^2 + \frac{2\mu}{\hbar^2} (E_i - V_i(R)) \right] |i\rangle = 0. \quad (\text{C.4})$$

Si on multiplie la première équation (C.3) à droite par  $|i\rangle$  et la seconde équation (C.4) à gauche par  $\langle f|$ , après soustraction membre à membre, nous obtenons

$$\langle f| (\nabla^2)^\dagger |i\rangle - (\langle f| \nabla^2) |i\rangle = \frac{2\mu}{\hbar^2} (E_f - E_i) \langle f| i\rangle + \frac{2\mu}{\hbar^2} \langle f| (V_i - V_f) |i\rangle. \quad (\text{C.5})$$

Le membre de gauche peut être négligé [15, 23, 24, 32]. Par conséquent,

$$\langle f| i\rangle = \frac{\langle f| (V_i - V_f) |i\rangle}{E_i - E_f}. \quad (\text{C.6})$$

Ce produit scalaire prend une valeur finie quand  $R \rightarrow \infty$ . Finalement, l'élément de matrice du moment dipolaire de transition prend la forme convergente

$$\langle f| D_{if}(R) |i\rangle = \langle f| [D_{if}(R) - D_\infty] |i\rangle + D_\infty \frac{\langle f| (V_i - V_f) |i\rangle}{E_i - E_f}. \quad (\text{C.7})$$

# Annexe D

## Article publié

Dans cet Annexe, nous reproduisons l'article qui contient l'essentiel de ce travail. D'autres parties ont été plutôt présentées dans des congrès nationaux et internationaux, qui seront rassemblées dans un futur papier :

- 59th Annual Meeting of the APS Division of Fluid Dynamics, 19-21 November 2006, University of Florida, Tampa Bay, Florida, USA ;
- 4ème Colloque de la Division de Physique Atomique, Moléculaire et Optique de la Société Française de Physique, 5-7 July 2006, Bourgogne University, Dijon, France ;
- 38th Conference of the European Group for Atomic Systems, EGAS 38, 7-10 June 2006, Polo delle Scienze e delle Tecnologie, Naples, Italy ;
- Journées de Simulation Numérique de Mascara, 25-27 Mars 2006, Centre Universitaire Mustapha Stambouli, Mascara, Algérie ;
- Séminaire National sur la Relativité et la Mécanique Quantique, 27-28 Novembre 2005, Bab-Ezzouar, Algérie ;
- 37th Conference of the European Group for Atomic Systems, EGAS 37, 3-6 August 2005, Dublin City University, Dublin, Ireland.

# Classical and quantal studies of the satellite features in the absorption spectra of lithium ( $2s$ - $2p$ ) perturbed by helium

K. Alioua<sup>1,2</sup> and M. Bouledroua<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Laboratoire de Physique des Rayonnements, Badji Mokhtar University, B.P. 12, Annaba 23000, Algeria*

<sup>2</sup>*Souk-Ahras University Center, Souk-Ahras 41000, Algeria*

(Received 10 July 2006; published 27 September 2006)

This work reports a theoretical analysis of the  $\text{Li}(2s \rightarrow 2p)$  photoabsorption spectra when the lithium atoms are evolving in a ground helium buffer gas. The influence of temperature on the far-line wing spectra is particularly examined by adopting classical and full quantum-mechanical approaches. The computations show the appearance, above approximately 1000 K, of satellite structures in the blue wing around the wavelength 536 nm. The data obtained in the range of temperature 500–3000 K agree very well with those already calculated with different theoretical methods.

DOI: [10.1103/PhysRevA.74.032711](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.74.032711)

PACS number(s): 32.80.-t, 31.50.Bc, 31.50.Df, 32.70.Jz

## I. INTRODUCTION

As already reported by Babb, Kirby, and Chung [1], a new frontier has been opened with the discovery of numerous brown dwarfs and extrasolar giant planets. The observations revealed that the atmospheric environments of these astronomical objects have many similarities and that the atmospheric opacities are primarily from the alkali metals [2–4]. That is the reason why the alkali-metal resonance lines are used in the theoretical calculations and experimental measurements of the spectra as important tools for determining the properties of the brown dwarfs and planet environments in which they are produced. The resonance-line broadening of the alkali metals interacting with like or unlike atoms has been a subject of many theoretical and experimental studies. For example, full descriptions have been accomplished on the pressure broadening of lithium, sodium, and potassium when perturbed by their respective parent gases in Refs. [5–7] and by rare-gas atoms in Refs. [3,4,8–10]. One may also mention here the theoretical works on the self-broadening of hydrogen [11] and helium [12].

To the best of our knowledge, the absorption spectra produced by lithium atoms evolving in a helium bath have not been explored experimentally. However, a few theoretical studies are available [9,13–18], such as the work of Herman and Sando [15], where they have determined the emission spectra using classical and quantum-mechanical methods with the assumption of a constant transition dipole moment (TDM), and the most recent investigation of Zhu *et al.* [9], who have essentially treated the emission spectra of the LiHe system.

In this paper, we present our classical and quantal calculations of the photoabsorption spectra of  $\text{Li}(2s$ - $2p)$  perturbed by  $\text{He}(1s^2)$  atoms. We particularly focus our attention on the study of the blue and red wings of the absorption spectra, analyze their possible satellite structures at various temperatures, and compare the results with previous calculations whenever available.

All the data below are given in atomic units (a.u.) unless otherwise specified.

## II. THEORY

The purpose of this work is to study the pressure broadening of the lithium  $2s$ - $2p$  resonance absorption line in the red and blue wings when the Li atoms are evolving in a bath of He atoms. Such a broadening arises from the binary collisions if the density of the Li+He gas mixture is assumed to be sufficiently low. The shape of the broadened line can be modeled as the absorption of the radiation by the LiHe quasimolecules formed from the temporary association of Li and He atoms. At thermal equilibrium, the  $\text{Li}(2s)$  and  $\text{He}(1s^2)$  atoms approach each other along the  $X^2\Sigma^+$  molecular state. During the absorption process, the LiHe quasimolecule can absorb a photon of energy  $h\nu$ , with  $h$  being the Planck's constant and  $\nu$  the absorption frequency, to make a transition towards one of the molecular states  $A^2\Pi$  or  $B^2\Sigma^+$  corresponding to the  $\text{Li}(2p)+\text{He}(1s^2)$  interaction. The physical parameter that characterizes the photoabsorption process is typically the absorption coefficient  $k_\nu$ , which is defined as the photon number absorbed per unit time, per unit volume, per unit frequency interval. We use the atomic density-independent reduced-absorption coefficient  $k_r(\nu) = k_\nu / (n_{\text{Li}} n_{\text{He}})$  at frequency  $\nu$ , with  $n_{\text{Li}}$  and  $n_{\text{He}}$  being the lithium and helium atomic densities, respectively. If  $n_{\text{Li}}$  and  $n_{\text{He}}$  are in units of  $\text{cm}^{-3}$ , the coefficient  $k_r$  has units of  $\text{cm}^5$ . Classical and quantal approaches are generally considered to determine the line profile [19–21].

### A. Classical approximation

In the frame of the quasistatic approximation, the classical expression for the reduced-absorption coefficient for a given frequency  $\nu$  that corresponds to a transition from the lower molecular state of potential energy  $V''(R)$  to an upper molecular state of potential energy  $V'(R)$  is given by [19–21]

$$k_r(\nu) = \frac{8\pi^3\nu}{3hc} g \sum_R 4\pi R^2 |D(R)|^2 \left| \frac{d(\Delta V)}{dR} \right|^{-1} \exp\left(-\frac{V''(R)}{k_B T}\right). \quad (1)$$

In this equation,  $c$  is the velocity of light,  $k_B$  is the Boltzmann's constant,  $T$  is the absolute temperature, and  $g$  is the

degeneracy of the final state. Both lower and upper states are interrelated by the transition dipole moment  $D(R)$  at the internuclear separation  $R$ . The summation in Eq. (1) is over the so-called Condon points  $R=R_c$  corresponding to the same frequency  $\nu$ . These points are the solutions of the equation

$$\Delta V = V'(R) - V''(R) = h(\nu - \nu_0), \quad (2)$$

where  $\nu_0$  is the unperturbed line frequency of the radiating atom. Furthermore, Szudy and Baylis [19,21] have modified the above Eq. (1) by multiplying the expression under the summation by the factor  $|36\pi z_c|^{1/2} L(z_c)$  where

$$z_c = \frac{1}{2} \left( \frac{\mu}{k_B T} \right)^{1/3} \left| \frac{1}{\hbar} \frac{d(\Delta V)}{dR} \right|^2 \left| \frac{1}{\hbar} \frac{d^2(\Delta V)}{dR^2} \right|^{-4/3}, \quad (3)$$

$\mu$  is the reduced mass of the two colliding atoms, and  $L(z_c)$  is the function given by

$$L(z_c) = \int_0^\infty t^{-2} \text{Ai}(-z_c t)^2 \exp(-t^{-3}) dt, \quad (4)$$

where  $\text{Ai}(y)$  is the well-known Airy function. As reported in Ref. [19],  $L(z_c)$  describes the total line shape in the wings.

### B. Absorption quantum theory

Keeping in mind that the interacting atoms considered in this work are not identical, we have used the relationships of the quantal reduced-absorption coefficients  $k_r(\nu)$  as formulated by Chung, Kirby, and Babb [7]. Since large values of the rotational quantum numbers  $J$  are involved, we may assume  $J'' \simeq J' = J$ , where  $J''$  and  $J'$  are, respectively, the lower and the upper rotational quantum numbers.

The *free-free* (ff) reduced-absorption coefficient  $k_r^{ff}(\nu)$  at frequency  $\nu$  corresponding to the transitions from all the lower continuum levels  $(\epsilon'', J'', \Lambda'')$  to all the upper continuum levels  $(\epsilon', J', \Lambda')$  is given by

$$k_r^{ff}(\nu) = \frac{8\pi^3 \nu}{3c} \omega \left( \frac{2\pi\hbar^2}{\mu k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty d\epsilon' \sum_J (2J+1) \times |\langle \phi_{\epsilon' J' \Lambda'} | D(R) | \phi_{\epsilon'' J'' \Lambda''} \rangle|^2 e^{-\epsilon''/k_B T}, \quad (5)$$

where  $\Lambda''$  and  $\Lambda'$  denote the projection of the electronic orbital angular momentum on the internuclear axis for the ground and excited states. The continuum-energy levels  $\epsilon''$  and  $\epsilon'$ , respectively, of the initial and final electronic states, are correlated via  $\epsilon'' = h(\nu_0 - \nu) + \epsilon'$ . The factor  $\omega$  represents the probability that the interacting atoms form a quasimolecule in the lower electronic state

$$\omega = \frac{2 - \delta_{0, \Lambda' + \Lambda''}}{2 - \delta_{0, \Lambda''}} \frac{(2S_m + 1)^2}{(2S_r + 1)(2S_p + 1)}, \quad (6)$$

where  $\delta$  is the Kronecker symbol and  $S_m$ ,  $S_r$ , and  $S_p$  are the spin multiplicities for the molecule ( $m$ ), the radiating ( $r$ ), and the perturbing ( $p$ ) atoms, respectively.

On the other hand, the *free-bound* (fb) reduced-absorption coefficient  $k_r^{fb}(\nu)$  at frequency  $\nu$  derived for the transition

from all the lower continuum levels  $(\epsilon'', J'', \Lambda'')$  to a set of bound levels of the upper electronic states  $(v', J', \Lambda')$  is given by

$$k_r^{fb}(\nu) = \frac{8\pi^3 \nu}{3c} \omega \left( \frac{2\pi\hbar^2}{\mu k_B T} \right)^{3/2} \sum_{v' J'} (2J+1) \times |\langle \phi_{v' J' \Lambda'} | D(R) | \phi_{\epsilon'' J'' \Lambda''} \rangle|^2 e^{-\epsilon''/k_B T}, \quad (7)$$

where  $v'$  is the vibrational quantum number.

The matrix elements shown in Eqs. (5) and (7) are determined by using the radial-wave functions  $\phi(R)$  of the considered states. Assuming the Born-Oppenheimer approximation, these wave functions are a solution of the radial-wave equation

$$\frac{d^2 \phi(R)}{dR^2} + \left[ \frac{2\mu E}{\hbar^2} - \frac{2\mu V(R)}{\hbar^2} - \frac{J(J+1) - \Lambda^2}{R^2} \right] \phi(R) = 0. \quad (8)$$

The energy of the relative motion is  $E > 0$  for the free states associated with the *energy-normalized* wave function  $\phi(R) = \phi_{\epsilon \Lambda}(R)$  and  $E < 0$  for the bound states associated with the *space-normalized* wave function  $\phi(R) = \phi_{v J \Lambda}(R)$ . The rotationless potential  $V(R)$  and the energy  $E$  are measured with respect to the dissociation limit.

The reduced-absorption coefficients as described in both quantal and classical approaches are sensitive to the interaction potentials of the colliding atoms and depend explicitly on the transition dipole moments  $D(R)$ .

### III. POTENTIALS

To construct the potential-energy curves through which one lithium atom  $\text{Li}(2s)$  or  $\text{Li}(2p)$  interacts with  $\text{He}(1s^2)$ , we have chosen the most reliable *ab initio* data points that are available in the literature, which are smoothly connected to the short-range potential  $V(R) \sim \alpha \exp(-BR)$  and to the long-range potential  $V(R) \sim -C_6/R^6 - C_8/R^8 - C_{10}/R^{10}$ . The corresponding molecular symmetries are  $X^2\Sigma^+$  for the ground state and  $A^2\Pi$  and  $B^2\Sigma^+$  for the excited state.

To construct the  $X^2\Sigma^+$  state, we combined some *ab initio* values obtained from Czuchaj *et al.* [22], Staemmler [23], and Jeung [24]. This potential is very shallow and shows a well depth of  $6.787 \times 10^{-6}$  at the position 11.553, which is comparable to  $6.790 \times 10^{-6}$  and 11.560 of Staemmler [23]. For the  $A^2\Pi$  potential, we adopted the energy values of Jeung [24] modified with those of Behmenburg *et al.* [16]. This potential displays a well depth of  $4.55 \times 10^{-3}$  occurring at 3.395. These data compare well with the experimental values  $4.647 \times 10^{-3}$  and 3.370 of Lee *et al.* [25] and with  $4.638 \times 10^{-3}$  and 3.400 of Nakayama and Yamashita [26]. The  $B^2\Sigma^+$  molecular state is constructed from the data points of Jeung [24] and Krauss, Maldonado, and Wahl [27]. This potential is mainly repulsive though it presents a well at the position 17.027 with a depth of  $1.511 \times 10^{-6}$ . Jungen and Staemmler [28] found for this state the values 18.0 and  $1.367 \times 10^{-6}$ , respectively. For all the potentials, the adopted values of the constants  $\alpha$  and  $\beta$  and of the dispersion coef-

TABLE I. Short- and long-range constant parameters adopted for the constructed ground and excited LiHe potentials.

Molecular states	Short-range		Long-range		
	$\alpha$	$\beta$	$C_6$	$C_8$	$C_{10}$
$X^2\Sigma^+$	0.573	1.146	22.507 <sup>a</sup>	1083.16 <sup>a</sup>	72 606.10 <sup>a</sup>
$A^2\Pi$	30.721	3.022	28.267 <sup>b</sup>		
$B^2\Sigma^+$	2.926	1.615	50.686 <sup>c</sup>	2816.00 <sup>c</sup>	

<sup>a</sup>Reference [29].

<sup>b</sup>Reference [30].

<sup>c</sup>Reference [31].

ficients  $C_n$  ( $n=6, 8$ , or  $10$ ) are listed in Table I. Our construction of the potential-energy curves relative to these molecular symmetries is given in Fig. 1. Besides, we have determined the vibrational levels of the  $X$ ,  $A$ , and  $B$  molecular states by using, with slight modifications, the FORTRAN package Level 7.4 written by Le Roy [32]. The calculations found no bound levels with the  $B^2\Sigma^+$  state. For the  $X^2\Sigma^+$  and  $A^2\Pi$  states, they show only one bound level for the ground state and seven for the excited state. Both results are confirmed by those obtained by the semiclassical method of Gribakin and Flambaum [33]. Our data are listed in Table II in which we compare the  $A$ -state results with the Jungen and Staemmler data [28]. The discrepancies are important with the higher vibrational values.

Quantum mechanically, the allowed transitions are  $X \rightarrow B$  and  $X \rightarrow A$ . The satellite structures are expected to be observed where the extrema of the potential differences, namely,  $\Delta V = V_B(R) - V_X(R)$  and  $\Delta V = V_A(R) - V_X(R)$ , occur. Figure 2 presents these differences. As it can be seen from this figure, a satellite should therefore appear near 536 nm in the blue wing and 1012 nm in the red wing. One may also notice that the short-range potential forms, lying between  $R \approx 2$  and  $R \approx 4$ , should strongly influence the position and the shape of the expected satellite peaks.

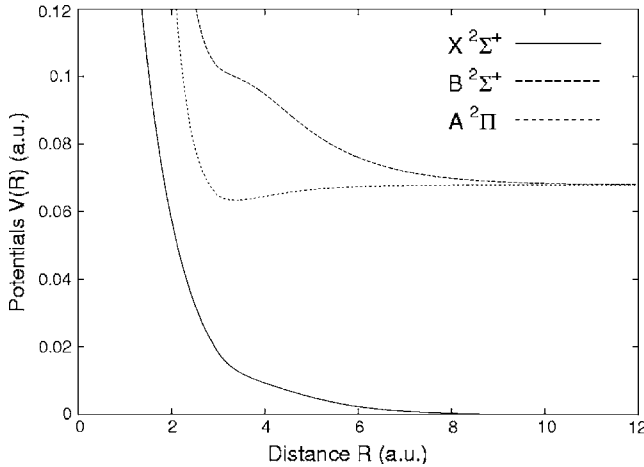

 FIG. 1. The constructed ground  $X^2\Sigma^+$  and excited  $A^2\Pi$  and  $B^2\Sigma^+$  LiHe potential-energy curves.

 TABLE II. Rotationless vibrational levels,  $-E(v, J=0)$ , found for the  $X^2\Sigma^+$  and  $A^2\Pi$  molecular symmetries.

$v$	$X^2\Sigma^+$	$A^2\Pi$	
		This work	Jungen and Staemmler [28]
0	$0.1371 \times 10^{-7}$	$0.3808 \times 10^{-2}$	$0.3235 \times 10^{-2}$
1		$0.2494 \times 10^{-2}$	$0.2050 \times 10^{-2}$
2		$0.1485 \times 10^{-2}$	$0.1148 \times 10^{-2}$
3		$0.7582 \times 10^{-3}$	$0.5194 \times 10^{-3}$
4		$0.2975 \times 10^{-3}$	$0.1686 \times 10^{-3}$
5		$0.6329 \times 10^{-4}$	$0.2278 \times 10^{-4}$
6		$0.1113 \times 10^{-5}$	

#### IV. TRANSITION DIPOLE MOMENTS

The ground  $X^2\Sigma^+$  state is connected by dipole moments to the excited  $B^2\Sigma^+$  and  $A^2\Pi$  states. We constructed both transition dipole moments, namely,  $D_{\Sigma\Sigma}(R)$  and  $D_{\Sigma\Pi}(R)$ , from the data points provided by Jeung [34]. His TDM data points are listed in Table III. We extended the  $\Sigma\Sigma$  data with one value ( $R=2$ ,  $D_{\Sigma\Sigma}=1.614$ ) from Pascale [35]. Figure 3 represents our TDM results and shows the data points we have used.

At large distances  $R$ , we adopted the asymptotic form proposed by Chu and Dalgarno [36]

$$D(R) \sim D_0 + \frac{A}{R^3}, \quad (9)$$

where  $D_0 = +2.351$  is the TDM value to which  $D(R)$  converges as  $R \rightarrow \infty$ . For the  $\Sigma\Sigma$  transitions, we used their value  $A = +6.536$  given in Ref. [36]. For the  $\Sigma\Pi$  transitions, the available data values do not match the long-range form provided in Ref. [36]. We hence fitted the last five points with a form similar to Eq. (9). Our calculations could yield  $A = +1.147$ . In the short-range interval, i.e.,  $R < 2$ , we forced the transition dipole moments to follow a linear form  $D(R) \sim a + bR$ . The obtained values of  $a$  and  $b$  are  $a=1.170$  and

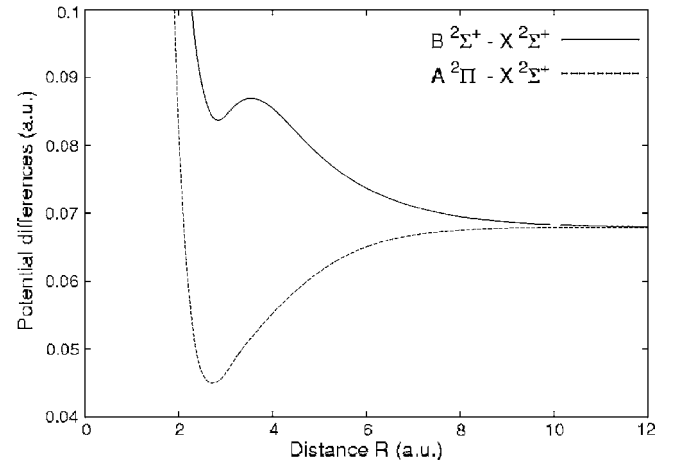

 FIG. 2. Potential differences  $\Delta V_{B-X}$  and  $\Delta V_{A-X}$  vs the internuclear separation  $R$ .

TABLE III. The adopted TDM data points for the construction of  $D(R)$  relative to the  $X$ - $B$  and  $X$ - $A$  transitions. Both data sets are provided by Jeung [24].

Distance $R$	Data points	
	$X^2\Sigma^+-B^2\Sigma^+$	$X^2\Sigma^+-A^2\Pi$
2.00	1.6140	
2.50		2.3255
2.75		2.3333
3.00	1.7689	2.3415
3.25	1.8303	2.3496
3.50	1.9146	2.3576
3.75	1.9992	2.3643
4.00	2.0666	2.3695
4.25	2.1137	2.3728
4.50	2.1460	2.3744
4.75	2.1695	2.3744
5.00	2.1882	2.3732
5.50	2.2185	2.3690
6.00	2.2444	2.3640
7.00	2.2872	2.3563
8.00	2.3175	2.3530
9.00	2.3361	2.3515
10.0	2.3459	2.3511
11.0	2.3505	
12.0	2.3522	
13.0	2.3527	
14.0	2.3527	
15.0	2.3525	
16.0	2.3523	
17.0	2.3521	
18.0	2.3519	
19.0	2.3518	
20.0	2.3517	
21.0	2.3516	
22.0	2.3515	
24.0	2.3514	
26.0	2.3513	
30.0	2.3512	

$b=0.222$  for the transition  $\Sigma\Sigma$  and  $a=2.255$  and  $b=0.030$  for the transition  $\Sigma\Pi$ .

## V. LIFETIME

Generally, one of the best ways to assess the accuracy of our adopted potentials and transition dipole moments is the determination of the lifetimes of the rotational-vibrational states. We calculated the spontaneous emission transition probabilities and lifetimes of rotational-vibrational levels of the  $A^2\Pi$ . When we neglect the change in the rotational quantum number, namely,  $J=J'\approx J''$ , the lifetime  $\tau$  is then [6]

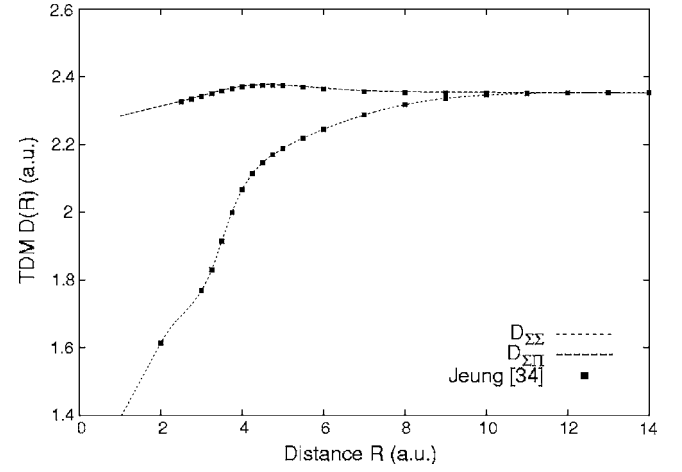


FIG. 3. The transition dipole moments  $D(R)$  for the  $\Sigma\Sigma$  and  $\Sigma\Pi$  transitions against the internuclear separation  $R$ .

$$\tau = \frac{1}{A(v'J'\Lambda')}, \quad (10)$$

where

$$A(v'J'\Lambda') = \int_0^\infty d\epsilon'' A(v'J'\Lambda'; \epsilon''J'\Lambda'') \quad (11)$$

is the total spontaneous emission rate corresponding to the transition from the upper bound level ( $v'J'\Lambda'$ ) of the excited state  $A^2\Pi$  to the lower continuum state ( $\epsilon''J'\Lambda''$ ) of the ground state  $X^2\Sigma^+$  and

$$A(v'J'\Lambda'; \epsilon''J'\Lambda'') = \frac{64\pi^4\nu^3}{3hc^3} g |\langle \phi_{v'J'\Lambda'} | D(R) | \phi_{\epsilon''J'\Lambda''} \rangle|^2 \quad (12)$$

is the probability of the spontaneous emission, with

$$g = \frac{2 - \delta_{0,\Lambda'+\Lambda''}}{2 - \delta_{0,\Lambda'}} \quad (13)$$

being the electronic degeneracy.

We assembled the results of our calculated lifetimes in Table IV. The high vibrational levels should be close to the radiative lifetime of the resonance state of the  $2s$ - $2p$  lithium atom. Our value 29.07 ns agrees quite well with the recent high-precision measured value 27.11 ns of Volz and Schmorranzer [37]. Carlsson and Sturesson [38] and McAlexander *et al.* [39] have measured, by using laser spectroscopy and pre-

TABLE IV. Lifetime  $\tau$  (in ns) of the rovibrational levels of the  $A^2\Pi$  state.

	$v=0$	$v=1$	$v=2$	$v=3$	$v=4$	$v=5$
$J=0$	61.61	53.24	45.21	38.42	32.94	29.07
$J=10$	59.59	50.93	42.76	35.59	29.34	
$J=20$	52.96	41.94				
$J=21$	51.89					

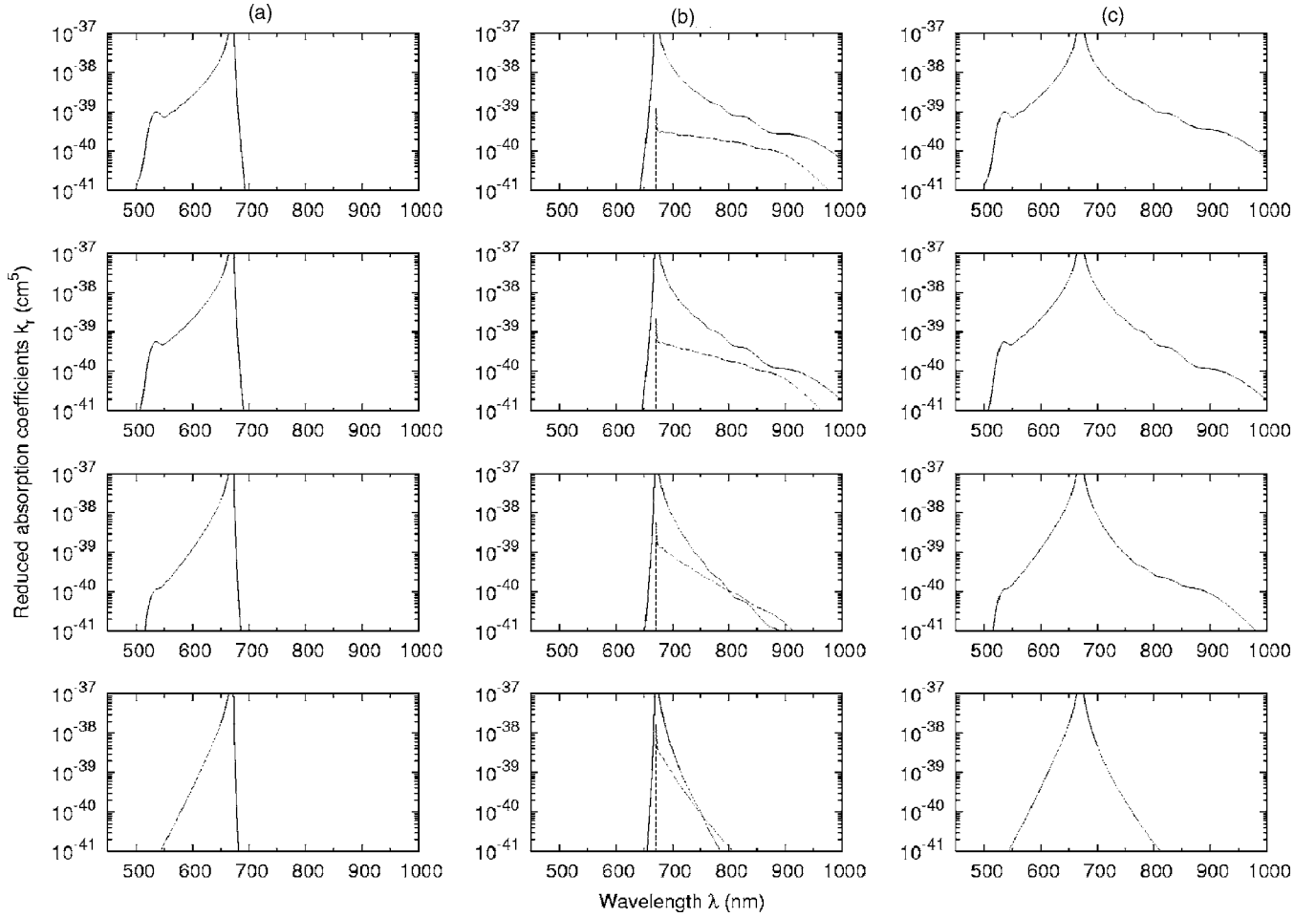


FIG. 4. Contributions to the reduced-absorption coefficient at the temperatures 500, 1000, 2000, and 3000 K presented, respectively, from the bottom to the top. Column (a) represents the free-free  $X^2\Sigma^+-B^2\Sigma^+$  transitions and column (b) represents the free-free (solid line) and free-bound (dashed line)  $X^2\Sigma^+-A^2\Pi$  transitions. Column (c) represents the sum of all the contributions.

dissociation analysis, 27.22 and 26.99 ns, respectively. All these experimental data do not differ more than 7.8% from our calculated lifetime value.

## VI. RESULTS

### A. Computational details

The Numerov method is used to solve numerically the radial-wave equation (8) and, particularly, to determine the normalized wave functions needed in the computation of the above matrix elements shown in Eqs. (5) and (7). We used the Gauss-Laguerre quadrature [40] with 100 weighted points to evaluate the free-free integral appearing in Eq. (5). One may notice that this integral diverges at large distances  $R$ . To circumvent this numerical problem, we have adopted the mathematical transformation outlined by Herman and Sando [15,41] and Dalgarno [30]

$$\begin{aligned} \langle \phi_{\epsilon' J' \Lambda'} | D(R) | \phi_{\epsilon'' J'' \Lambda''} \rangle &= \langle \phi_{\epsilon' J' \Lambda'} | [D(R) - D_0] | \phi_{\epsilon'' J'' \Lambda''} \rangle \\ &+ D_0 \frac{\langle \phi_{\epsilon' J' \Lambda'} | \Delta V(R) | \phi_{\epsilon'' J'' \Lambda''} \rangle}{\epsilon'' - \epsilon'}, \end{aligned} \quad (14)$$

where  $D(R)$  behaves asymptotically like  $D(R) \sim D_0$ .

Moreover, the reduced-absorption coefficients are carried out for different temperatures using the above Eqs. (5) and (7) with the frequency bin size  $\Delta\nu = 10 \text{ cm}^{-1}$ . All the bound and quasibound levels are included in the calculations. Our simulations have particularly shown that the rotational quantum number  $J$  up to  $J_{\max} = 26$  for the  $fb$  transitions and  $J_{\max} = 250$  for the  $ff$  transitions are enough to accurately output the needed line shape for all the temperatures.

### B. Reduced-absorption coefficient

The reduced-absorption coefficients in the far wings around the core resonance line  $\lambda_0 = 670.8 \text{ nm}$  are determined by the transitions from the ground to the excited LiHe molecular states. The potential curves illustrated in Fig. 1 show that  $X^2\Sigma^+$  and  $B^2\Sigma^+$  electronic states are dominantly repulsive, whereas the  $A^2\Pi$  state presents a shallow well. We may therefore consider only the absorption radiations resulting from the free-free  $X-A$  and  $X-B$  and free-bound  $X-A$  transitions. In all cases, the shape of the LiHe spectra consists of a blue wing due essentially to the  $X-B$  transitions and a red wing due to the  $X-A$  ones.

The full quantum-theoretical spectra in the range 450–1000 nm of the wavelength  $\lambda$  are presented in Fig. 4



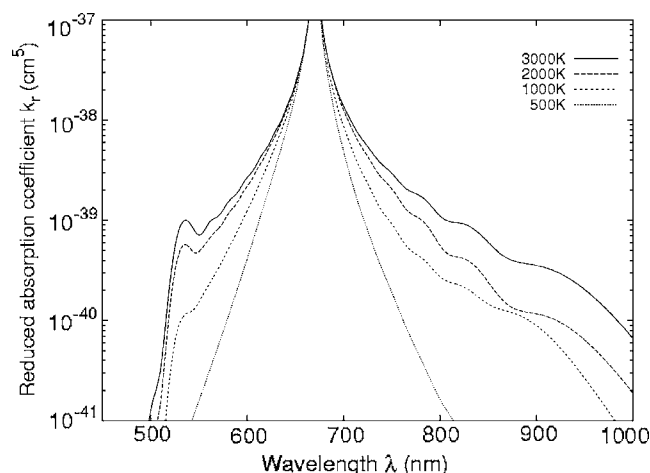


FIG. 5. Representation of the full quantum-mechanical reduced-absorption coefficients for different temperatures against the wavelength.

for four temperatures,  $T=500, 1000, 2000$ , and  $3000$  K. Columns (a) and (b) of this figure represent the partial contributions to the total spectra presented in column (c). Column (a) shows the  $ff$  contribution relative to the  $X$ - $B$  transitions. As it can easily be seen, they are the main component in the blue wing and increase in magnitude as the temperature increases. It also shows the appearance of a satellite above approximately  $1000$  K. Column (b) presents the  $ff$  and  $fb$  contributions arising from the  $X$ - $A$  transitions. In this case, both contributions contribute with almost the same intensity especially at the lower temperatures. The far red-wing spectra exhibit some undulations, which we believe are due to the quantum effects, i.e., the bound and mainly the quasibound levels. The sum of the three contributions is displayed in column (c) of Fig. 4. We also reproduce the same spectra in Fig. 5, which shows the effect of temperature on the total reduced-absorption coefficient. It particularly shows the occurrence of a satellite in the blue wing around  $536$  nm, which is in total accordance with the expected value found earlier from the potential difference. The satellite begins its appearance beyond  $T \approx 1000$  K and its peak intensity grows with the temperature. One should point out that the second expected satellite around  $1012$  nm could not be reproduced in the far red wing by our quantum calculations. We think that the reasons for this failure may have been caused by the lack of accuracy in our constructed  $A^2\Pi$  potential curve, mainly in its short-range region, and/or transition dipole moment  $D_{\Sigma\Pi}(R)$ . We have also performed the classical calculations of the reduced-absorption coefficient at the same temperatures. Our results are plotted in Fig. 6. The shape of the spectra is generally found, though the undulations in the far wings are absent. On the other side, the classical calculations could yield the satellite structure in the blue wings. The peak is indeed observed for all temperatures at approximately the previous position, more precisely  $524$  nm.

To our knowledge, no experimental data of the absorption spectra are available in literature for comparison. However, very recent theoretical calculations have been carried out in almost the same range of temperatures [4,9]. In their full

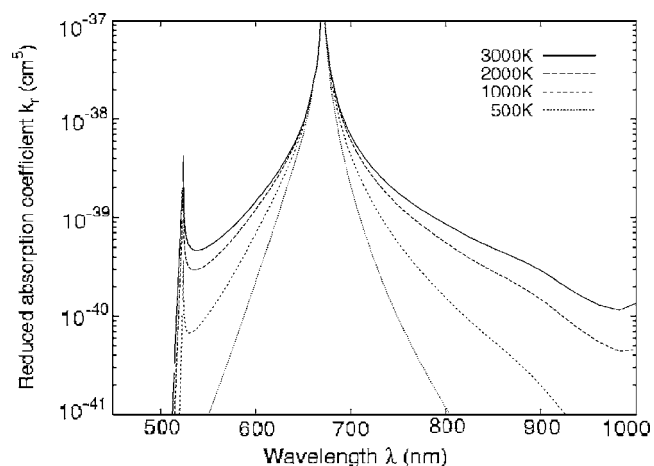


FIG. 6. The semiclassical reduced-absorption coefficients at four temperatures.

quantum-mechanical treatment of the LiHe emission spectra, Zhu, Babb, and Dalgarno [9] have nevertheless surveyed the absorption broadening. Their calculations, performed for temperatures between  $200$  and  $3000$  K, could determine a satellite at the position  $536$  nm in the blue wing. Besides, Allard *et al.* [4] have, within the frame of the unified theory, dealt theoretically with the absorption LiHe profile. The authors have particularly noted from their calculations the presence of a satellite structure in the far blue wing at about  $500$  nm. Furthermore, in both Refs. [4,9], the authors report the experimental work of Lalos and Hammond [42] on the emission spectra of hot dense gases in which they measured a satellite peak at the position  $530$  nm. A comparison of the line profile produced by our quantum-mechanical and classical calculations and by Allard *et al.* [4] is presented for  $T=3000$  K in Fig. 7. The data provided to us by Allard [43] have been scaled so that they fit our spectra. The similarity of the general shape is demonstrated as well as the position of the satellite peaks.

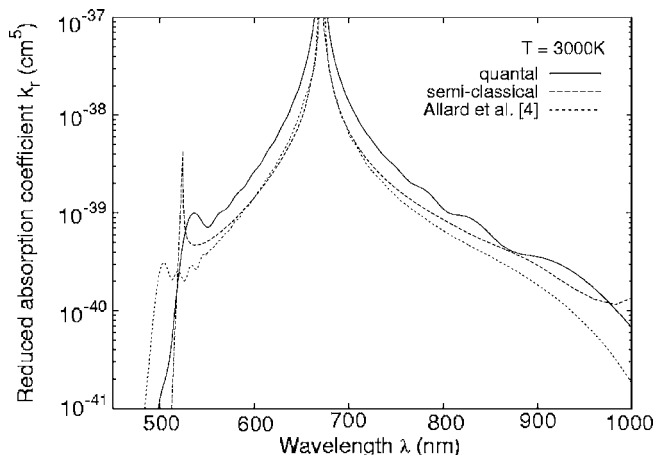


FIG. 7. Comparison between the results of the reduced-absorption coefficients at the temperature  $T=3000$  K obtained quantum mechanically and classically. Both results are also compared with those obtained within the unified theory by Allard *et al.* [4].



## VII. CONCLUSION

In this work, we have carried out at different temperatures quantum-mechanical and classical calculations of the reduced-absorption coefficients of the lithium resonance line  $\text{Li}(2s-2p)$  when the radiating atoms are evolving in a ground helium gas. We have particularly constructed the ground and excited  $\text{LiHe}$  potential curves and the transition dipole moments that connect them. Our calculations could yield the satellite structure of the line profile and show the appearance of a satellite at the position close to 536 nm in the blue wing above  $T \sim 1000$  K. Our results are compared with those de-

duced from the application of the unified theory. The agreement between all the results is generally found.

## ACKNOWLEDGMENTS

A part of this work has been supported by the NSF through a grant for ITAMP, Smithsonian Center for Astrophysics, and Harvard Observatory. One of the authors (M.B.) is very grateful to Professor Alex Dalgarno for his support while in Harvard Observatory and for providing him with some needed data. The authors would also like to thank Dr. N. Allard for providing the  $\text{LiHe}$  profile data.

- 
- [1] J. F. Babb, K. Kirby, and H.-K. Chung, in *Proceedings of the NASA Laboratory Astrophysics Workshop*, edited by F. Salama (Ames Research Center, 2002).
  - [2] S. L. Hawley, in *Proceedings of the 12th Cambridge Workshop on Cool Stars, Stellar Systems, and the Sun*, edited by A. Brown, G. M. Harper, and T. R. Ayres (University of Colorado, 2003).
  - [3] N. F. Allard, F. Allard, P. H. Hanschildt, J. F. Kielkopf, and L. Machin, *A & A* **411**, L473 (2003).
  - [4] N. F. Allard, F. Allard, and J. F. Kielkopf, *A & A* **440**, 1195 (2005).
  - [5] C. Vadla, R. Beuc, V. Horvatic, M. Movre, A. Quentmeier, and K. Niemax, *Eur. Phys. J. D* **37**, 37 (2006).
  - [6] H.-K. Chung, K. Kirby, and J. F. Babb, *Phys. Rev. A* **60**, 2002 (1999).
  - [7] H.-K. Chung, K. Kirby, and J. F. Babb, *Phys. Rev. A* **63**, 032516 (2001).
  - [8] H.-K. Chung, M. Shurgalin, and J. F. Babb, *AIP Conf. Proc.* No. 645 (AIP, New York, 2002).
  - [9] C. Zhu, J. F. Babb, and A. Dalgarno, *Phys. Rev. A* **71**, 052710 (2005).
  - [10] C. Zhu, J. F. Babb, and A. Dalgarno, *Phys. Rev. A* **73**, 012506 (2006).
  - [11] R. O. Doyle, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **8**, 1555 (1968).
  - [12] K. M. Sando and A. Dalgarno, *Mol. Phys.* **20**, 103 (1971).
  - [13] C. Bottcher, A. Dalgarno, and E. L. Wright, *Phys. Rev. A* **7**, 1606 (1973).
  - [14] R. Scheps, Ch. Ottinger, G. York, and A. Gallagher, *J. Chem. Phys.* **63**, 2581 (1975).
  - [15] P. S. Herman and K. M. Sando, *J. Chem. Phys.* **68**, 1153 (1978).
  - [16] W. Behmenburg *et al.*, *J. Phys. B* **29**, 3891 (1996).
  - [17] T. Grycuk, W. Behmenburg, and V. Staemmler, *J. Phys. B* **34**, 245 (2001).
  - [18] W. Behmenburg *et al.*, *J. Phys. B* **35**, 747 (2002).
  - [19] J. Szudy and W. E. Baylis, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **15**, 641 (1975).
  - [20] N. F. Allard and J. F. Kielkopf, *Rev. Mod. Phys.* **54**, 1103 (1982).
  - [21] J. Szudy and W. E. Baylis, *Phys. Rep.* **266**, 127 (1996).
  - [22] E. Czuchaj, F. Rebentrost, H. Stoll, and H. Preuss, *Chem. Phys.* **196**, 37 (1995).
  - [23] V. Staemmler, *Z. Phys. D: At., Mol. Clusters* **39**, 121 (1997).
  - [24] G.-H. Jeung (private communication, 2000).
  - [25] C. J. Lee, M. D. Havey, and R. P. Meyer, *Phys. Rev. A* **43**, 77 (1991).
  - [26] A. Nakayama and K. Yamashita, *J. Chem. Phys.* **114**, 780 (2001).
  - [27] M. Krauss, P. Maldonado, and A. C. Wahl, *J. Chem. Phys.* **60**, 4944 (1971).
  - [28] M. Jungen and V. Staemmler, *J. Phys. B* **21**, 463 (1988).
  - [29] Z. C. Yan, J. F. Babb, A. Dalgarno, and G. W. F. Drake, *Phys. Rev. A* **54**, 2824 (1996).
  - [30] A. Dalgarno (private communication).
  - [31] J.-M. Zhu, B.-L. Zhou, and Z. C. Yan, *J. Phys. B* **34**, 1535 (2001).
  - [32] R. J. Le Roy, FORTRAN, Level 7.4 program, University of Waterloo, Chemical Physics Research Report (2001).
  - [33] G. F. Gribakin and V. V. Flambaum, *Phys. Rev. A* **48**, 546 (1993).
  - [34] G.-H. Jeung (private communication, 2001).
  - [35] J. Pascale, *Phys. Rev. A* **28**, 632 (1983).
  - [36] X. Chu and A. Dalgarno, *Phys. Rev. A* **66**, 024701 (2002).
  - [37] U. Volz and H. Schmoranz, *Phys. Scr., T* **65**, 48 (1996).
  - [38] J. Carlsson and L. Sturesson, *Z. Phys. D: At., Mol. Clusters* **14**, 281 (1989).
  - [39] W. L. McAlexander *et al.*, *Phys. Rev. A* **51**, R871 (1995).
  - [40] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, and W. T. Vetterling, *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing* (Cambridge University Press, New York, 1987).
  - [41] K. M. Sando and P. S. Herman, in *Spectral Line Shapes*, edited by K. Burnett (Walter de Gruyter & Co, Berlin, 1983).
  - [42] G. T. Lalos and G. L. Hammond, *Astrophys. J.* **135**, 616 (1962).
  - [43] N. F. Allard (private communication).

# Bibliographie

- [1] J.F. Babb, K. Kirby, and H.-K. Chung, in *Proceedings of the NASA Laboratory Astrophysics Workshop*, edited by F. Salama (Ames Research Center, 2002).
- [2] S.L. Hawley, in *Proceedings of the 12th Cambridge Workshop on Cool Stars, Stellar Systems, and the Sun*, edited by A. Brown, G.M. Harper, and T.R. Ayres (University of Colorado, 2003).
- [3] N.F. Allard, F. Allard, P.H. Hanschildt, J.F. Kielkopf, and L. Machin, *A&A* **411**, L473 (2003).
- [4] N.F. Allard, F. Allard, and J.F. Kielkopf, *A&A* **440**, 1195 (2005).
- [5] H.-K. Chung, K. Kirby, and J.F. Babb, *Phys. Rev. A* **60**, 2002 (1999).
- [6] H.-K. Chung, K. Kirby, and J.F. Babb, *Phys. Rev. A* **63**, 032516 (2001).
- [7] C. Vadla, R. Beuc, V. Horvatic, M. Movre, A. Quentmeier, and K. Niemax, *Eur. Phys. J. D* **37**, 37 (2006).
- [8] C. Zhu, J.F. Babb, and A. Dalgarno, *Phys. Rev. A* **71**, 052710 (2005).
- [9] C. Zhu, J.F. Babb, and A. Dalgarno, *Phys. Rev. A* **73**, 012506 (2006).
- [10] H.-K. Chung, M. Shurgalin, and J.F. Babb, *AIP Conference Proceedings* **645**, 211 (2002).
- [11] R.O. Doyle, *J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer* **8**, 1555 (1968).
- [12] K.M. Sando and A. Dalgarno, *Mol. Phys.* **20**, 103 (1971).
- [13] C. Bottcher, A. Dalgarno, and E.L. Wright, *Phys. Rev. A* **7**, 1606 (1973).
- [14] R. Scheps, Ch. Ottinger, G. York, and A. Gallagher, *J. Chem. Phys.* **63**, 2581 (1975).
- [15] P.S. Herman and K.M. Sando, *J. Chem. Phys.* **68**, 1153 (1978).

- [16] W. Behmenburg *et al.*, J. Phys. B **29**, 3891 (1996).
- [17] T. Grycuk, W. Behmenburg, and V. Staemmler, J. Phys. B **34**, 245 (2001).
- [18] W. Behmenburg *et al.*, J. Phys. B **35**, 747 (2002).
- [19] D. Salzmann, *Atomic Physics in Hot Plasmas*, (Oxford University Press, New York, 1998).
- [20] A. Thorne, U. Litzén, and S. Johansson, *Spectrophysics, Principles and Applications*, (Springer, Berlin, 1999).
- [21] J. Szudy and W.E. Baylis, Phys. Rep. **266**, 127 (1996).
- [22] M. Baranger, Phys. Rev. **111**, 481 (1958).
- [23] K.M. Sando and P.S. Herman, in *Spectral Line Shapes*, Vol. **2**, 497, edited by K. Burnett (Walter de Gruyter & Co, Berlin, 1983).
- [24] A. Dalgarno, Communication privée (2001).
- [25] N.F. Mott and H.S.W. Massey, *The Theory of Atomic Collisions*, (Oxford University Press, Oxford, 1965).
- [26] L.I. Schiff, *Quantum Mechanics*, (McGraw-Hill, Singapore, 1968).
- [27] S. Geltman, *Topics in Atomic Collision Theory*, (Academic Press, New York, 1969).
- [28] B.H. Bransden and C.J. Joachim, *Physics of Atoms and Molecules*, (Longman, New York, 1986).
- [29] R.D. Cowan, *The Theory of Atomic Structure and Spectra*, (University of California Press, Berkeley, 1989).
- [30] M. Abramowitz and I.A. Stegun (Editors), *Handbook of Mathematical Functions*, (Dover Public., Inc., New York, 1972).
- [31] H. Friedrich, *Theoretical Atomic Physics*, (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1990).
- [32] R. Côté, PhD Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge (1995).
- [33] J.D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, (John Wiley and Sons, Inc., New York, 1999).
- [34] F. Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, (McGraw-Hill Book Co., New York, 1965).

- [35] N.F. Allard and J.F. Kielkopf, Rev. Mod. Phys. **54**, 1103 (1982).
- [36] C. Bousquet, N. Bras, and Y. Majdi, J. Phys. B **17**, 1831 (1984).
- [37] J. Szudy and W.E. Baylis, J. Quant. Spectr. Radiat. Transf. **15**, 641 (1975).
- [38] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, and W.T. Vetterling, *Numerical Recipes. The Art of Scientific Computing*, (Cambridge University Press, New York, 1987).
- [39] H. Pauly, in *Atomic-Molecular Collision Theory*, edited by R.B. Bernstein (Peum Press, New york, 1979).
- [40] A. Dalgarno and W.D. Davison, Adv. Atom. Mol. Phys. **2**, 1 (1966).
- [41] E. Czuchaj, F. Rebentrost, H. Stoll, and H. Preuss, Chem. Phys. **196**, 37 (1995).
- [42] V. Staemmler, Z. Phys. D **39**, 121 (1997).
- [43] G.-H. Jeung, Communication privée avec Prof. A. Dalgarno (2000).
- [44] M. Krauss, P. Maldonado, and A.C. Wahl, J. Chem. Phys. **60**, 4944 (1971).
- [45] Z.C. Yan, J.F. Babb, A. Dalgarno, and G.W.F. Drake, Phys. Rev. A **54**, 2824 (1996).
- [46] J.-M. Zhu, B.-L. Zhou, and Z.C. Yan, J. Phys. B **34**, 1535 (2001).
- [47] P. Dehmer and L. Wharton, J. Chem. Phys. **57**, 4821 (1972).
- [48] C.J. Lee, M.D. Havey, and R.P. Meyer, Phys. Rev. A **43**, 77 (1991).
- [49] A. Nakayama and K. Yamashita, J. Chem. Phys. **114**, 780 (2001).
- [50] I.S.K. Kerkines and A. Mavridis, J. Phys. Chem. A **104**, 408 (2000).
- [51] M. Jungen and V. Staemmler, J. Phys. B **21**, 463 (1988).
- [52] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol. I : *Spectra of Diatomic Molecules*, (D. Van Nostrand Co., Princeton, 1963).
- [53] G.F. Gribakin and V.V. Flambaum, Phys. Rev. A **48**, 546 (1993).
- [54] R.J. Le Roy, FORTRAN, Level 7.4 program, University of Waterloo, Chemical Physics Research Report (2001).
- [55] G.-H. Jeung, Communication privée avec Prof. Alex Dalgarno (2001).
- [56] J. Pascale, Phys. Rev. A **28**, 632 (1983).
- [57] X. Chu and A. Dalgarno, Phys. Rev. A **66**, 024701 (2002).

- [58] U. Volz and H. Schmoranzner, Phys. Scr. T **65**, 48 (1996).
- [59] J. Carlsson and L. Sturesson, Z. Phys. D **14**, 281 (1989).
- [60] W.L. McAlexander *et al.*, Phys. Rev. A **51**, R871 (1995).
- [61] B. Numerov, Publ. Observ. Central Astrophys. Russ. **2**, 188 (1933).
- [62] J.L.M. Quiroz Gonzalez and D. Thompson, Computers in Physics **11**, 514 (1997).
- [63] G.T. Lalos and G.L. Hammond, Astrophys. J. **135**, 616 (1962).
- [64] N. Allard, Communication privée (2005).
- [65] A. Gallagher, Phys. Rev. A **12**, 133 (1975).
- [66] C. Bottcher, T.C. Cravens, and A. Dalgarno, Proc. R. Soc. Lond. A **346**, 157 (1975).
- [67] J. Kielkopf, J. Phys. B **9**, L547 (1976).
- [68] G. Smith and B.S. Collins, J. Phys. B **9**, L117 (1976).