



THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

**Elargissement de pression dans les ailes lointaines de la raie
centrale des atomes immergés dans un gaz**

Option : Matière et rayonnement

Par

Sabri BOUCHOUCHA

Directeur de Thèse : Kamel ALIOUA
Co-directeur : Sabiha Amara korba

Professeur Université Chérif Messaidia, Souk-Ahras
Professeur Université Badji Mokhtar, Annaba

Devant le jury

Président : Mohammed Tahar Bouzza
Examinateur : Abdelmalek Boumaali
Examinateur : Abdessalem Bouguerra

Professeur Université Badji Mohktar, Annaba
Professeur Université Larbi Tébéssi, Tébbéssa
M.C.A Université chérif Messaidia, Souk-Ahras

ملخص

سنعرض في هذه الاطروحة دراسة التوسع في القلب وجناحي خط الطيف الرئيسي لذرات الليتيوم ($2S-2P$) المضطربة بذرات النيون في حالتها الأساسية. يبدأ العمل من خلال حساب الطاقة الكامنة للحالات الجزيئية الجزيئية $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$, $B^2\Sigma^+$ وكذلك عزوم ثنائيات القطب للانتقال ($D_{X-B}(R)$ و $D_{X-B}(R)$) وهذا كله باستعمال الطرق ab initio المتمثلة في SA-CASSCF et MRCI. أما الجزء الثاني يبدأ بحساب معاملات الامتصاص والانبعاث في نطاق طول الموجة (800-550) نانومتر عند درجات حرارة المحصورة بين (130-3000) كلفين، وبينت النتائج ظهور بنية قمرية في الجناح الأزرق عند طول الموجة المساوي لـ 581 نانومتر الموافق لدرجة الحرارة بين (1000-3000) كلفين بالنسبة للطيفين و بنية قمرية في الجناح الأحمر بالقرب من 743 نانومتر لدرجة الحرارة من (130-3000) كلفين بالنسبة لطيف الانبعاث و من (1000 إلى 3000) كلفين بالنسبة لطيف الإمتصاص، ثم حساب توسيع وانزياح الخط الرئيسي ($2s-2p$) لذرة الليتيوم عند درجة حرارة تتراوح من (400-660) كلفين. تم مقارنة جميع النتائج التي تم الحصول عليها مع القياسات التجريبية والأعمال النظرية السابقة ونجد أن نتائجنا تتفق تماماً مع النتائج الواردة في المراجع.

الكلمات المفتاحية: الطاقة الكامنة – عزوم ثنائيات القطب للانتقال – التوسع الضغطي – التوسع التصادمي.

Résumé

Nous allons présenter dans cette thèse une étude sur l’élargissement dans le cœur et dans les ailes de la raie de résonance Li (2s-2p) des atomes de lithium lorsque ils sont perturbés par des atomes de néon Ne. Cette étude commence par le calcul des énergies potentielles et les moments dipolaires de transition $D_{X-A}(R)$ et $D_{X-B}(R)$ des états moléculaires $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ et $B^2\Sigma^+$. Les calculs ont été effectués par l’utilisation des méthodes ab-initio basés sur les deux méthodes SA-CASSCF et MRCI. La deuxième partie est entamée par les calculs du coefficient d’absorption et d’émission, dans une gamme de longueur d’onde [550-800] nm, et pour les températures de [130-3000] k. Les résultats ont montré l’apparition d’un satellite dans l’aile bleue à la longueur d’onde de 581nm et un satellite dans l’aile rouge près de 743nm sur le domaine de températures de [130-3000]K pour le spectre d’émission et de [1000-3000]K pour le spectre d’absorption. Ensuite le calcul de l’élargissement et le déplacement de la raie pour une gamme de températures de 400-660K. Tous les résultats obtenus ont été comparés avec des mesures expérimentales et des travaux théoriques précédents. Nous constatons que nos résultats sont dans une bonne concordance avec ceux trouvés dans la littérature.

Mots clés :

Energies potentielle-moments dipolaires de transition- Elargissement de pression –Elargissement collisionnel.

Abstract

We will present in this thesis a study the pressure broadening of the Li (2s-2p) resonance line perturbed by neon atoms in the ground state. The work is started by calculating the potential energies and transition dipole moments $D_{X-A}(R)$ et $D_{X-B}(R)$ for $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ and $B^2\Sigma^+$ molecular states. The calculations were performed using the ab-initio methods based on the two SA-CASSCF and MRCI methods. The second part is started by the calculations of the absorption and emission coefficient in a range of wavelength [550-800] nm and for the temperatures of [130-3000] K. The results showed the appearance of a satellite in blue wing at the wavelength 581nm and a satellite in red wing near 743nm at temperatures of [130-3000]K for the emission spectrum, and [1000-3000] K for the absorption spectrum. Then the calculation of the lineshift s and linewidth w theoretically for a temperature range of [400-660] K. All the results obtained were compared with experimental measurements and previous theoretical works. We find that our results are in good agreement with those found in the literature.

Keywords:

Potential energies - transition dipole moments - Pressure widening - Collisional expansion.

Remerciements

Je remercie tout d'abord le directeur de thèse Monsieur, le Professeur Kamel ALIOUA, pour son encadrement, sa confiance, et pour m'avoir accueilli dans son laboratoire, pour ses conseils techniques, son aide illimitée et sa bonne humeur. Je lui exprime toute ma gratitude pour l'encouragement et l'attention qu'il a porté à ce travail, et pour être rendu disponible.

J'exprime mes sincères remerciements au Co-directeur Madame Sabiha AMARA KORBA pour ses conseils et son aide précieuse, je l'en remercie vivement.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur, Le professeur Mohammed Tahar BOUAZA d'avoir accepté de présider mon jury, et je l'en remercie vivement.

Mes remerciements vont également à Monsieur Abdelmalek BOUMAALI, Professeur à l'université de L'Arbi Tébessi à Tébessa, qui a bien voulu apporter à ce mémoire ses remarques et conseils et d'avoir accepté de faire partie de ce jury, qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.

Et Aussi à Monsieur, Abdessalem BOUGUERRA, Maître de conférences Classe A à l'université de Chérif Messaidia de Souk-Ahras pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de faire partie de jury.

Mes sincères remerciements vont aux membres du laboratoire de physique de rayonnement.

Je tiens à remercier tous mes amis, pour leur générosité, gentillesse, et leur soutien.

Table des matières

Table des matières	1
Liste des tableaux	4
Table des figures	5
Introduction	7
1 Théorie de la collision élastique	9
1.1 Principe de la collision	9
1.2 Notion de déphasages	13
1.3 Sections efficaces	14
2 Détermination des grandeurs physiques des spectres d'absorption et d'émission	16
2.1 Le coefficient d'absorption	16
2.2 Probabilité de transition	17
2.3 Densité des états moléculaires de l'état initial	20
2.4 Flux de photon incident	21
2.5 Coefficient d'absorption	23
2.5.1 Transitions de type libre-lié	23
2.5.2 Transitions de type libre-libre	23
2.6 Coefficient d'émission	24

3 Différentes méthodes de la chimie quantique utilisées dans les calculs	26
3.1 Méthode de Hartrée-Fock	27
3.2 Méthode de combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO)	28
3.2.1 Orbitales de type Slater (STO)	28
3.2.2 Orbitales de type Gaussiennes (GTO)	29
3.3 Méthodes de corrélation électronique	29
3.4 Interaction de Configuration (CI)	30
3.5 Méthode du champ autocohérent multiconfigurationnel(MCSCF)	30
3.6 Méthode CASSCF (Complete Active Space Self Consistent Field)	31
3.7 Méthode MRCI (Multi Référence Configuration Interaction)	32
3.8 Correction de Davidson	32
3.9 Erreur de superposition de base BSSE (Basis Set Superposition Errors) .	32
4 Caractéristiques des courbes d'énergie potentielle et des moments dipolaires de transitions	33
4.1 Potentiels d'interaction	33
4.2 Région à courte distance	35
4.3 Région de longue distance	35
4.4 Paramètres spectroscopiques	36
4.4.1 Construction des potentiels	36
4.5 Différence des potentiel	38
4.6 Moments dipolaires de transition des états $A \rightarrow X$ et $B \rightarrow X$	41
4.7 Vérification d'exactitude des potentiels et moment dipolaires de transition	43
4.8 Niveaux ro-vibrationnelles	43
4.9 Energies ro-vibrationnelles	44
4.10 Durées de vie pour les états excités	46
5 Détermination des spectres d'absorption et d'émission du système LiNe	48
5.1 Présentation du coefficient d'absorption réduit calculé quantiquement . . .	48
5.2 Coefficient d'émission du sysrème LiNe	53

6 Détermination de l’élargissement et de déplacement de la raie de résonance Li(2p-2s) perturbée par les atomes Ne à différentes températures.	59
6.1 Calcul de déphasage semi classique	62
7 Conclusion	68
Conclusion	68
Bibliographie	69

Liste des tableaux

4.1	Représentation de tous les coefficients de dispersion et les constantes du LiNe	36
4.2	Distance à l'équilibre R_e avec le profondeur du puits D_e des symétries moléculaires $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ et $B^2\Sigma^+$	38
4.3	Quelques valeurs de l'énergie potentielle $V(R)$ calculées pour les états $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ et $B^2\Sigma^+$	40
4.4	Valeurs des TDM relatifs aux transitions $X - B$ et $X - A$	42
4.5	Niveaux des énergies vibrationnelles $E(v, J = 0)$, par cm^{-1} , pour les états $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$, and $B^2\Sigma^+$ de la molécule LiNe	45
4.6	Les durées de vie des niveaux rovibrational (v,J) en (ns) de l'état $A^2\Pi$	47
6.1	Comparison entre nos calculs de taux du déplacement de la raie avec les mesures expérimentales de Gallagher [74], Lwin <i>et al.</i> [76], et Harris <i>et al.</i> [77], et avec les calculs théoriques de Kielkopf [75] et Harris <i>et al.</i> [77]. . . .	63
6.2	Comparison entre nos calculs de taux de l'élargissement dans le coeur de la raie avec les mesures expérimentales de Gallagher [74], Lwin <i>et al.</i> [76], et avec les calculs théoriques de Kielkopf [75].	63
6.3	Coefficients de la température dépendante de taux de l'élargissement et le déplacement de la raie dans le coeur par unité de ($10^{-20} \text{ cm}^{-1}/\text{cm}^{-3}$). . . .	66

Table des figures

4-1	Représentation des courbes d'énergie potentielle des symétries moléculaire de l'état fondamental $X\ ^2\Sigma$ et les deux états excités $A\ ^2\Pi$ et $B\ ^2\Sigma^+$ [57]	37
4-2	Déférence du potentiel ΔV_{B-X} et ΔV_{A-X} en fonction de R	39
4-3	Moments dipolaires concernant les transitions $X \longrightarrow A$ et $X \longrightarrow B$ en fonction de la distance internucléaire R	43
5-1	Coefficient d'absorption réduit de la transition $X \longrightarrow A$ de l'état libre-lié (free-bound)	50
5-2	Coefficient d'absorption réduit de la transition $X \longrightarrow A$ de l'état libre-libre (free-free)	50
5-3	Coefficient d'absorption réduit de la transition $X \longrightarrow B$ de l'état libre-libre (free-free)	51
5-4	Coefficient d'absorption réduit du système $LiNe$ correspond aux températures ($T = 130, 300, 600, 1000, 2000, 3000$ K)	51
5-5	Coefficient d'émission réduit de la transition $X \longrightarrow A$ à l'état lié-libre (bound-free)	54
5-6	Coefficient d'émission du système $LiNe$ de toutes les transitions $X \longrightarrow A$ et $X \longrightarrow B$ des états libre-libre (free-free)	55
5-7	Coefficient d'émission réduit du système $LiNe$ correspond aux températures ($T = 130, 300, 600, 1000, 2000, 3000$ K) pour toutes les transitions libre-lié et libre-libre	55
5-8	Comparaison entre notre calcul du coefficient d'émission à la température de 670 K avec le résultat expérimental trouvé par scheps et al (1975) [15].	56

5-9	Coefficient d'émission réduit calculé à 130 K comparé avec les travail de Harvey [23]	56
5-10	Coefficient d'émission réduit calculé à 300 K comparé avec le travail de Harvey [23]	57
5-11	Coefficient d'émission réduit calculé à 670 K comparé avec le travail de Harvey [23]	57
6-1	Energie dépendante de la section efficace de l'élargissement de la raie pour les transitions $A - X$ et $B - X$	64
6-2	Energie dépendante de la section efficace du déplacement de la raie pour les transitions $A - X$ et $B - X$ avec leur valeur moyenne.	65
6-3	Température dépendante du taux de l'élargissement de la raie w/n . La raie représente une fonction numérique de correction ou fitting (6.19).	67
6-4	Température dépendante du taux de déplacement de la raie s/n . La raie représente une fonction numérique de correction ou fitting (6.19).	67

Introduction

Des travaux astrophysique se réalisent en cours pour la compréhension de l'environnement des planètes ou leurs espace. Les projets d'études dans le domaine de la collision des molécules ou la spectroscopie de façon générale se font par plusieurs expériences dans les laboratoires soient par des mesures expérimentales ou par des méthodes théoriques. L'intérêt est de connaître les propriétés physiques de l'atmosphère des naines brunes et les planètes extras solaires. Ceci se fait par des interactions entre les atomes alcalins et les atomes des gaz rares en fonction de la température. L'étude se fait sur les spectres produits pendant la collision. Ces derniers présentent un outil pour connaître le type du métriau et sa composition. Les informations trouvées grâce aux analyses des spectres contribuent au développement de la recherche sur les différents composants chimiques et physiques. Les principales propriétés des atmosphères des naines brunes et extrasolaires se trouvent dans le spectre des raies de résonances des métaux alcalins élargis suite aux collisions avec les atomes de gaze rares [1, 2, 3, 4].

Les informations sur les températures, les densités, et la composition de ces atmosphères sont contenues dans leurs profils spectraux mesurés. Les interprétations de ces profils sont basées sur des modèles de l'élargissement de pression de la raie de résonance [5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13]. Une connaissance détaillée des profils linéaires en fonction de la température peut être obtenue à partir des calculs semi-classiques [5, 6, 7] et de quantiques [8, 9, 10, 11, 12, 13, 14] en utilisant des courbes d'énergie potentielle moléculaire et des moments dipolaires de transition pour les systèmes alcalins gaz rare. La dépendance avec la température du profil de la raie élargie peut alors être utilisée comme diagnostic précieux des objets extrasolaires.

Il existe diverses études théoriques récentes sur les raies alcalines élargies par des gaz

rares. Ces études ont utilisé des méthodes semi-classiques et quantiques sur une gamme limitée de températures. Il existe également des mesures en laboratoire des raies alcalines élargies dans les ailes avec diverses méthodes théoriques [15, 16, 17, 18, 19, 20, 21]. Dans le cas présent du système LiNe, les calculs quantiques des spectres d'émission de Mason [22] fondés sur des courbes d'énergie potentielle et des moments dipolaires de transition qui sont calculés par deux méthodes différentes, à savoir le modèle potentiel et pseudopotentiel. Ces derniers sont clairement en désaccord avec les données expérimentales disponibles mesurées à $T = 670\text{ K}$ par Scheps et al.[15] et à $T = 130,300\text{ K}$ et 670 K par Havey et al. [23].

Dans le présent travail, nous effectuons des calculs quantiques des coefficients d'émission et d'absorption dans les ailes de la raie de résonance $\text{Li}(2P - 2S)$ et sa largeur et son déplacement. Pour cela, nous avons utilisé les courbes d'énergie potentielle et les moments dipolaires de transition de la molécule LiNe que nous avons calculé par les méthodes *ab initio*, dans lesquelles nous avons adopté les deux méthodes, (*sa-casscf*) *les état moyennes champ auto-cohérent de l'espace complet de l'espace complet actif* avec (*MRCI*) *Configuration d'Interaction multi -Référence*. Nous présentons les résultats pour les températures comprises entre 130 et 3000 K et nous comparons les profils des spectres d'émission obtenus avec ceux mesurés par Scheps et al. [15] et Havey et al.[23]. Nous avons également comparé les résultats de l'élargissement et le déplacement de la raie central ou de résonance avec les données théoriques et expérimentales disponibles.

Chapitre 1

Théorie de la collision élastique

L'analyse des spectres d'émission ou d'absorption d'un système diatomique formé d'un radiateur/perturbateur est basée sur la collision élastique entre deux particules, qui est une collision sans effet sur la structure interne des particules mise en jeu. Quand deux atomes entrent en collision élastique, le potentiel créé relie l'atome radiateur et l'atome perturbateur par une énergie déterminée, et conduit à former une quasi-molécule temporelle. L'étude de l'évolution de cette interaction commence par la résolution de l'équation du schrodinger indépendante du temps, qui détermine l'évolution de l'onde totale et l'énergie du système, . Ce chapitre est dédié à la présentation des étapes de la résolution de l'équation de Schrodinger en adoptant l'approximation de Born-Oppenheimer [24] et l'hypothèse du potentiel central.

1.1 Principe de la collision

La description d'un système de deux atomes en collision se base sur la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps. [25] :

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

L'hamiltonien H est l'opérateur non relativiste qui désigne l'ensemble de toutes les énergies du système, et Ψ représente sa fonction d'onde totale.

Où H :

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

L'étude dans le système diatomique est composé de deux noyaux A, B et un nombre i d'électrons. Les atomes sont positionnés respectivement par les coordonnées spatiales des noyaux $\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B$, alors que r_i sont les coordonnées spatiales des électrons. Le premier terme et deuxième terme de l'équation (1.2) représentent l'opérateur d'énergie cinétique des noyaux A, B , et le troisième terme est l'opérateur d'énergie cinétique des électrons. Le dernier terme V représente le potentiel d'attraction entre les noyaux et les électrons.

Avec m_A et m_B sont les masses des noyaux A et B , N est le nombre total d'électrons et chaque électron à une masse m_e . Dans le système du *centre de masse* des deux noyaux conduit à définir la valeur de la masse réduite des deux noyaux μ , et le vecteur de position relative des deux noyaux R .

$$\mu = \frac{m_A \times m_B}{m_A + m_B} \quad (1.3)$$

$$R = \mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B \quad (1.4)$$

l'Hamiltonien devient :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{R}}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \frac{\hbar^2}{2(m_A + m_B)} \sum_{i,j}^N \nabla_{\mathbf{r}_i} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_j} + V(\mathbf{R}, \mathbf{r}_i). \quad (1.5)$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est basée sur la séparation entre le mouvement des électrons et le mouvement des noyaux, ce qui nous ramène à négliger la vitesse des noyaux étant plus faible par rapport à la vitesse des électrons. Une deuxième approximation concerne le système du centre de masse consiste à considérer le système de deux atomes en une seule particule fictif avec le potentiel interatomique caractérisant leur interaction.

La fonction d'onde du système $\Psi = \Psi(R, r)$ peut se mettre sous la forme d'un produit de la fonction d'onde électronique $\chi(R, r)$ et la fonction d'onde nucléaire $\phi(R)$,

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

$\chi(R, r)$ représente la solution de l'équation de schrodinger du mouvement des électrons à une position fixe des noyaux R .

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

$V(R)$ représente le potentiel interatomique de la position relative des deux noyaux R . d'un autre coté, la fonction d'onde $\phi(R)$ présente une solution de l'équation de Schrödinger du mouvement des deux noyaux A et B

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{R}}^2 + V(R) \right] \phi(R) = E\phi(R). \quad (1.7)$$

On suppose que le mouvement du noyau se fait dans un potentiel central, avec une symétrie sphérique par conséquent le potentiel dépend seulement du module de $R = |R|$. donc on obtient :

$$V(R) = V(R)$$

Cette supposition nous permet d'exprimer la fonction d'onde nucléaire par deux fonctions, une radiale $u_J(R)$ qui décrit le mouvement relatif des noyaux et une deuxième fonction angulaire $Y_J^m(\theta, \varphi)$ propre à leur la rotation.

$$\phi(R) = \frac{u_J(R)}{R} Y_J^m(\theta, \varphi). \quad (1.8)$$

notant que J est le moment cinétique orbital, et Jz sa projection sur l'axe fixe z .

Le carré du moment cinétique orbital J^2 et sa projection J_z contient des fonctions propres appelées les harmoniques sphériques $Y_J^m(\theta, \varphi)$.

on écrit

$$\mathbf{J}^2 Y_J^m(\theta, \varphi) = J(J+1)\hbar^2 Y_J^m(\theta, \varphi) \quad (1.9)$$

$$J_z Y_J^m(\theta, \varphi) = m\hbar Y_J^m(\theta, \varphi) \quad (1.10)$$

avec :

L'angles polaire θ , l'angle azimuthal φ prennent ses références par rapport au vecteur de position des noyaux R , et J et m sont les nombres quantiques.

En remplaçant (1.8) dans (1.7) et en tenant compte des équations (1.9) et (1.10), l'équation (1.7) devient :

$$\frac{d^2 u(R)}{dR^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[E - V(R) - \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} \right] u(R) = 0 \quad (1.11)$$

Cette équation est l'équation de Schrödinger radiale unidimensionnelle. Sa solution est constituée des fonctions d'ondes radiales $u_J(R)$, qui peuvent être exprimées comme suit :

dans le cas des énergies négatives $E < 0$,

Tous les états quantiques sont liés et leurs fonctions d'onde associées sont de la forme $u_J(R) = u_{vJ\Lambda}(R)$ où v , J sont les nombres quantiques vibrationnel et rotationnel, Λ est la projection du vecteur moment cinétique orbital électronique du système sur l'axe internucléaire. Les fonctions d'onde $u_{vJ\Lambda}(R)$ associées aux états liés vérifient la relation d'orthonormalisation

$$\int_0^\infty u_{vJ\Lambda}^*(R) u_{v'J\Lambda}(R) dR = \delta_{vv'} \quad (1.12)$$

où δ est le symbole de Kronecker.

Dans le cas des énergies positives $E > 0$,

Tous les états quantiques sont libres appartenant à un continuum $E = \varepsilon$, et leurs fonctions d'ondes associées ont la forme $u_J(R) = u_{\varepsilon J\Lambda}(R)$.

La normalisation de ces fonctions par rapport à l'énergie,[26] est :

$$\int_0^\infty u_{\varepsilon J\Lambda}^*(R) u_{\varepsilon' J\Lambda}(R) dR = \delta(\varepsilon - \varepsilon') \quad (1.13)$$

où δ est la fonction de Dirac [27].

1.2 Notion de déphasages

La solution radiale $u_J(R)$ de l'équation de Schrödinger (1.11) est donnée quand R tend vers l'infini par :

$$u_J(R) \underset{R \rightarrow \infty}{\sim} KR \times [A_J(K)j_J(KR) + B_J(K)n_J(KR)] \quad (1.14)$$

ou K qui représente le vecteur d'onde est en fonction de l'énergie et la masse de la particule fictive par la relation $K = \sqrt{2\mu E/\hbar^2}$

$j_J(KR)$ et $n_J(KR)$ représentent respectivement les fonctions sphériques de Bessel et de Neumann s, et $A_J(K)$ et $B_J(K)$ sont des constantes de l'intégration.

lorsque R prend une distance infini , les deux fonctions deviennent :

$$j_J(KR) \underset{R \rightarrow \infty}{\sim} +\frac{1}{KR} \sin \left(KR - \frac{J}{2}\pi \right) \quad (1.15)$$

$$n_J(KR) \underset{R \rightarrow \infty}{\sim} -\frac{1}{KR} \cos \left(KR - \frac{J}{2}\pi \right). \quad (1.16)$$

Si on remplace dans la première relation $u_J(R)$, on a

$$u_J(R) \underset{R \rightarrow \infty}{\sim} A_J(K) \sin \left(KR - \frac{J}{2}\pi \right) - B_J(K) \cos \left(KR - \frac{J}{2}\pi \right), \quad (1.17)$$

On peut aussi écrire :

$$u_J(K) \underset{R \rightarrow \infty}{\sim} C_J(K) \sin \left(KR - \frac{J}{2}\pi + \eta_J(K) \right) \quad (1.18)$$

où $C_J(K)$ est une constante

le *déphasage* $\eta_J(K)$ en fonction du nombre quantique orbital J égale :

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

1.3 Sections efficaces

La section efficace est exprimée par un rapport entre deux flux différents. Le flux incident et le flux de sortir, l'interaction commence par le flux des particules diffusé par unité de temps dans un angle solide $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$ situé dans la direction (θ, φ) , et un flux qui traverse la zone d'interaction. La section efficace forme une onde sphérique constituée par deux ondes superposées. La première onde est plane présente le flux incident e^{iKR} et une onde sphérique sortante $f_K(\theta, \varphi) e^{iKR}/R$, où $f_{\mathbf{K}}(\theta, \varphi)$ est une fonction angulaire appelée *amplitude de diffusion*, soit :

$$\phi_{\mathbf{K}}(R) \underset{R \rightarrow \infty}{\sim} N(K) \left[e^{i\mathbf{KR}} + f_{\mathbf{K}}(\theta, \varphi) \frac{e^{iKR}}{R} \right]. \quad (1.19)$$

La section efficace différentielle égale au carré du module de l'amplitude de diffusion, soit [28],

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f_{\mathbf{K}}(\theta, \varphi)|^2. \quad (1.20)$$

Après intégration on obtient la *section efficace totale* :

$$\sigma = \int |f_{\mathbf{K}}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega. \quad (1.21)$$

Si la direction de l'onde plane est suivant l'axe des z positifs, $e^{i\mathbf{KR}} = e^{iKz} = e^{iKR \cos \theta}$, cette dernière sera développé comme une onde sphérique.

$$e^{iKR \cos \theta} = \sum_{J=0}^{\infty} i^J (2J+1) j_J(KR) P_J(\cos \theta). \quad (1.22)$$

peut être alors développée en fonction des polynômes de Legendre $P_J(\cos \theta)$

On remplace la fonction de Bessel $j_J(KR)$ (1.15), nous obtenons une relation relie le déphasage $\eta_J(K)$ à l'amplitude de diffusion [29]

$$f_K(\theta) = \frac{i}{2K} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) [1 - \exp(2i\eta_J)] P_J(\cos \theta). \quad (1.23)$$

et en suit, la section efficace en fonction du déphasage égale :

$$\sigma = \frac{4\pi}{K^2} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \sin^2 \eta_J. \quad (1.24)$$

Chapitre 2

Détermination des grandeurs physiques des spectres d'absorption et d'émission

Lorsque deux atomes entrent en collision, elle forment une quasimolécule temporaire. Dans le cadre de l'approximation des quasimolécules, le spectre de photoabsorption produit par l'interaction sera déterminé par l'étude de l'atome radiateur et l'atome perturbateur. La quasi-molécule de notre système *LiNe* est constituée d'un atome de lithium *Li*(2s) dans son état fondamental et d'un atome perturbateur *Ne*(2p), les quasimolécules formées pendant l'interaction, dans l'état fondamental est *X* $^2\Sigma$, la quasimolécule absorbe un photon et passe à l'état moléculaire excité on, a *A* $^2\Pi$ et *B* $^2\Sigma$ à savoir les molécules restent en équilibre thermodynamique pendant l'absorption. Ce phénomène est décrit en spectroscopie par le coefficient d'absorption [30].

2.1 Le coefficient d'absorption

Une radiation possède une intensité incidente I_0 et sa fréquence ν traverse un matériau d'épaisseur l , si l'intensité transmise égale à I , l'absorption effectuée sur la radiation électromagnétique est donnée par la loi du Beer-Lambert [31] :

$$I(v) = I_0 \exp(-k_v * l) \quad (2.1)$$

Le coefficient d'absorption $k_v = k(v)$ caractérise la quantité absorbée tout en dépend de la fréquence de la radiation utilisée. Dans ce cas, il est considéré comme une grandeur macroscopique, c'est à dire être mesuré expérimentalement de façon directe après la mesure des valeurs I_0 , I et l . Par contre dans la mécanique quantique, théoriquement, le calcul du coefficient d'absorption se fait en reliant sa grandeur macroscopique à des grandeurs microscopiques du milieu absorbant. Cette méthode donne un calcul plus précis. Le coefficient d'absorption k_{if} [10] est défini comme étant le nombre de photons absorbés par unité de temps, par unité de volume et par unité de fréquence. Le spectre de photoabsorption est déterminé par l'étude de l'interaction entre l'atome radiateur et l'atome perturbateur. Pendant l'interaction l'atome radiateur de *lithium* absorbe un photon d'énergie $2\pi\hbar v$ est devient excité avec un gain d'énergie qui permet de faire le passage de son état initial $|i\rangle$ vers un état supérieur ou final $|f\rangle$. Ce phénomène est décrit par la relation suivante du coefficient d'absorption k_{if} [32] :

$$k_{if} = \frac{P_{if} N_i}{F} \quad (2.2)$$

Le terme P_{if} désigne la probabilité de transition d'un état initial $|i\rangle$ vers un état final $|f\rangle$ par état moléculaire et par unité de temps. Le terme N_i représente la densité des états moléculaires à l'équilibre thermodynamique et le troisième terme dans la relation F désigne le flux des photons incidents sur la molécule par unité de surface et par unité de temps.

La détermination du coefficient d'absorption nécessite de trouver chaque terme dans l'équation (2.2). On débutera par la probabilité de transition.

2.2 Probabilité de transition

La collision subie un champ électrique externe E défini par la relation [33] qui varie de façon harmonique, permet la transition de l'état initial $|i\rangle$ à l'état final $|f\rangle$, cela est grâce aux radiations électromagnétiques incidentes appliquées sur le système.

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu t) e \quad (2.3)$$

$$E = \frac{E_0}{2} (e^{+2\pi i \nu t} + e^{-2\pi i \nu t}) e \quad (2.4)$$

où e est le vecteur unitaire dans la direction de polarisation de l'onde électromagnétique et E_0 étant l'amplitude du champ électrique E .

Le moment dipolaire P du dimère formé reçoit une énergie supplémentaire W . Cette quantité d'énergie est un terme de plus dans l'équation de Schrodinger (1.1) avec l'Hamiltonien H . Rappelons que l'hamiltonien représente tout le mouvement de notre système radiateur perturbateur et le nouveau terme indique la perturbation en fonction du temps [34]. Dans l'approximation dipolaire, il désigne la perturbation définie par la relation suivante :

$$W = -p \cdot E$$

Le moment dipolaire p est représenté comme $P = -er$ où r est l'ensemble des vecteurs r_i des électrons de charge e . En remplaçant E par la relation (2.4), on trouve :

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

La probabilité de transition entre deux états initial $|i\rangle$ et final $|f\rangle$ avec leurs énergies E'' et E' successives est donnée par la règle d'or de Fermi [35] comme suit :

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

où $\rho_f(E')$ est la densité des états finaux.

En remplaçant la relation (2.5) dans la relation (2.6), la probabilité de transition devient :

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

La densité d'état $\rho_f(E')$ peut être remplacée par la fonction delta de Dirac [29] telle

que :

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

où ν_{if} est la fréquence de transition égale à :

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

et ν_0 est la fréquence de résonance atomique.

Si la radiation incidente n'est pas polarisée, le vecteur unitaire e dispose d'une direction aléatoire. Dans ce cas, la valeur moyenne $|\hat{e} \cdot r|^2$ se transforme à $\frac{1}{3}|r|^2$ [29].

Après substitution de la densité d'état finale et la fréquence de transition, on obtient :

$$P_{if} = \frac{\pi^2 E_0^2}{3h} |\langle f | e \mathbf{r} | i \rangle|^2 \delta(h\nu - h\nu_{if}). \quad (2.10)$$

En utilisant l'approximation de Born-Oppenheimer, les fonctions d'ondes électroniques $\chi(r, R)$ et nucléaire $\phi(R)$ seront décrites par des états initial et final. On obtient :

$$|i\rangle = |\chi_i(r, R)\rangle \cdot |\phi_i(R)\rangle \quad (2.11)$$

$$|f\rangle = |\chi_f(r, R)\rangle \cdot |\phi_f(R)\rangle. \quad (2.12)$$

on a :

$$\langle f | e \mathbf{r} | i \rangle = \langle \phi_f(R) | \langle \chi_f(r, R) | e \mathbf{r} | \chi_i(r, R) \rangle | \phi_i(R) \rangle \quad (2.13)$$

L'opérateur du moment dipolaire de transition électronique $D_{if}(R)$ entre l'état initial i et l'état final f pour chaque valeur du vecteur position internucléaire R est donné par :

$$D_{if}(R) = \langle \chi_f(r, R) | e \mathbf{r} | \chi_i(r, R) \rangle \quad (2.14)$$

Cela permet d'écrire l'équation 2.13 comme suit :

$$\langle f | e \mathbf{r} | i \rangle = \langle \phi_f(R) | D_{if}(R) | \phi_i(R) \rangle \quad (2.15)$$

Si \hat{R} représente le vecteur unitaire dans la direction du vecteur R , On a :

$$D_{if}(R) = D_{if}(R)\hat{R} \quad (2.16)$$

La probabilité de transition entre l'état initial libre $|i\rangle$ est l'état final lié $|f\rangle$ s'écrit :

$$P_{if} = \frac{\pi^2 E_0^2}{3h} \left| \langle \phi_f(R) | D_{if}(R)\hat{R} | \phi_i(R) \rangle \right|^2 \delta(h\nu - h\nu_{if}). \quad (2.17)$$

2.3 Densité des états moléculaires de l'état initial

La quantité de formation des molécules dans un volume est donnée par N_{AB} . Soit N_A et N_B le nombre d'atomes indépendants à l'équilibre thermodynamique. On a le rapport suivant [36] :

$$\frac{N_{AB}}{N_A N_B} = \frac{Q_{AB}}{Q_A Q_B} \quad (2.18)$$

où Q_A , Q_B et Q_{AB} , représentent les fonctions de partition des atomes A , B et de la molécule AB , respectivement.

Ces dernières sont données par les lois de distribution de Maxwell-Boltzmann [36]

$$Q_A = q_A V \left(\frac{2\pi m_A k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{E_A}{k_B T} \right) \quad (2.19)$$

$$Q_B = q_B V \left(\frac{2\pi m_B k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{E_B}{k_B T} \right) \quad (2.20)$$

$$Q_{AB} = q_{AB} V \left(\frac{2\pi m_{AB} k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{E_{AB}}{k_B T} \right) \quad (2.21)$$

où V est le volume de la molécule, 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 , et E_A , E_B et E_{AB} sont, respectivement, les énergies de A , B et AB des états initiaux.

$$m_{AB} = m_A + m_B,$$

En remplaçant dans (2.18), on trouve :

$$\frac{N_{AB}}{N_A N_B} = \frac{1}{V} \frac{q_{AB}}{q_A q_B} \left(\frac{h^2}{2\pi \mu k_B T} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{E_{AB} - (E_A + E_B)}{k_B T} \right) \quad (2.22)$$

où μ est la masse réduite du système $A - B$.

La différence d'énergie est donnée par :

$$\varepsilon'' = E_{AB} - (E_A + E_B) \quad (2.23)$$

$$= \frac{\hbar^2 K_i^2}{2\mu} \quad (2.24)$$

où \mathbf{K}_i correspond au vecteur d'onde de la molécule de l'état initial i .

Le rapport $\omega = q_{AB}/q_A q_B$ maintient les degrés de liberté internes de rotation électro-niques [37]

$$\omega = \frac{2 - \delta_{0,\Lambda'+\Lambda''}}{2 - \delta_{0,\Lambda''}} \frac{2S_{AB} + 1}{(2S_A + 1)(2S_B + 1)} \quad (2.25)$$

avec S_{AB} , S_A , et S_B désignent tous les spins du système AB , et des atomes A et atome B . δ est le symbole de Kronecker.h

Le rapport $(2 - \delta_{0,\Lambda'+\Lambda''}) / (2 - \delta_{0,\Lambda''})$ indique la dégénérescence des états électroniques [37].

On nomme : $n_A = N_A/V$, $n_B = N_B/V$ et $n_{AB} = N_{AB}/V$ comme les densités du nombre d'atomes A et B et AB .

On aboutit à l'expression de la densité d'états moléculaires :

$N_i = n_{AB}$ s'écrit donc

$$N_i = n_A n_B \omega \left(\frac{\hbar^2}{2\pi\mu k_B T} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{\hbar^2 K_i^2}{2\mu k_B T} \right). \quad (2.26)$$

2.4 Flux de photon incident

Le flux des photons incidents présente la moyenne de la partie réelle du vecteur de Poynting S en fonction du temps par l'énergie d'un seul photon $h\nu$ [33]. Il est donné dans l'équation suivante :

$$F = \frac{1}{h\nu} \langle S \rangle_{\text{moy}} \quad (2.27)$$

$$= \frac{c U_{\text{moy}}}{h\nu} \quad (2.28)$$

U désigne la densité d'énergie par unité de volume transportée par l'onde électromagnétique, et c représente la célérité de propagation de la lumière dans le vide. On écrit la densité d'énergie comme suit [33] :

$$U = \frac{1}{8\pi} (E^2 + c^2 B^2). \quad (2.29)$$

Les deux vecteurs perpendiculaires, E présente le champ électrique et B Le champ magnétique de l'onde électromagnétique et $E_0, B_0, \hat{\mathbf{e}}, \hat{\mathbf{e}}_1$ leurs amplitudes avec les vecteurs d'unités respectivement

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu t) \hat{\mathbf{e}} \quad (2.30)$$

$$B = B_0 \cos(2\pi\nu t) \hat{\mathbf{e}}_1 \quad (2.31)$$

On a pour les amplitudes :

$$B_0 = \frac{E_0}{c}. \quad (2.32)$$

cependant, la densité d'énergie s'écrit (2.29) :

$$U = \frac{1}{8\pi} (E_0^2 + c^2 B_0^2) \cos^2(2\pi\nu t). \quad (2.33)$$

Si la période égale à $T = 1/\nu$, on a U_{moy} par unité de volume :

$$U_{moy} = \frac{1}{T} \int_0^T U dt \quad (2.34)$$

$$= \frac{1}{8\pi} E_0^2 \quad (2.35)$$

En remplaçant la densité d'énergie moyenne (2.35) dans l'équation (2.28), on obtient :

$$F = \frac{cE_0^2}{8\pi h\nu}. \quad (2.36)$$

2.5 Coefficient d'absorption

Nous cherchons maintenant à donner l'expression finale du coefficient d'absorption. Cette formule prend en considération le changement de la quantité d'absorption entre les différents niveaux d'énergie. Les transitions *free – free* (*libre – libre*) et les transitions *free – bound* (*libre – lié*) forment le spectre totale de l'absorption.

2.5.1 Transitions de type libre-lié

Le coefficient d'absorption $k_r^{fb}(\nu)$ représente seulement les transitions *libres – liés* (*free – bound*) entre les molécules $X \rightarrow A$ qui passe d'un niveau des états libre inférieur ($\epsilon'', J'', \Lambda''$) vers tous les états liés supérieur (ν', J', Λ').

On écrit à une température donnée T :

$$k_r^{fb}(\nu) = \omega \left(\frac{8\pi^3 \nu}{3c} \right) \left(\frac{h^2}{2\pi\mu k_B T} \right)^{3/2} \sum_{v,J} (2J+1) e^{-\varepsilon''/k_B T} \times |\langle u_{vJ\Lambda'}(R) | D_{if}(R) | u_{\varepsilon''J\Lambda''}(R) \rangle|^2, \quad (2.37)$$

2.5.2 Transitions de type libre-libre

L'expression du coefficient d'absorption réduit $k_r^{ff}(\nu)$ pour les transitions *libres–libres* (*free – free*) concerne les transitions entre les états moléculaires $X \rightarrow A$ et $X \rightarrow B$. L'absorption est réalisée en passant d'un niveau des états libres inférieur ($\epsilon'', J'', \Lambda''$) vers un niveau supérieur de tous les états libres (ϵ', J', Λ'), et on écrit :

$$k_r^{ff}(\nu) = \omega \left(\frac{8\pi^3 \nu}{3c} \right) \left(\frac{h^2}{2\pi\mu k_B T} \right)^{3/2} \sum_J \int_0^\infty d\varepsilon' (2J+1) e^{-\varepsilon''/k_B T} \times |\langle u_{\varepsilon'J\Lambda'}(R) | D_{if}(R) | u_{\varepsilon''J\Lambda''}(R) \rangle|^2 \quad (2.38)$$

où $D_{if}(R)$ est une fonction qui représente le moment dipolaire en fonction de la distance internucléaire des états initiales vers les états finaux et $u(R)$ sont les solutions

de l'équation radiale. J, Λ sont respectivement le nombre rotationnel et la projection du moment cinétique orbital sur l'axe internucléaire.

La transition entre deux niveaux d'énergie est représentée par la relation :

$$h\nu = \varepsilon' - \varepsilon'' + h\nu_0 \quad (2.39)$$

et l'énergie initiale égale à :

$$\varepsilon'' = \frac{\hbar^2 K_i^2}{2\mu}. \quad (2.40)$$

où k_B, C, ν_0, h sont la constante de Boltzman, la vitesse de la lumière, la fréquence de résonance et la constante de Planck respectivement.

2.6 Coefficient d'émission

Le phénomène d'émission est définie par la production d'un spectre contient une quantité d'énergie par la déexcitation de l'électron d'un niveau supérieur vers un niveau inférieur. Le système est rendu à l'état d'équilibre après excitation réalisée par absorption d'une quantité d'énergie pendant la collision. L'énergie émise est caractérisée par le coefficient d'émission. La molécule reste dans son état excité $Li(2p)Ne(2s)$ temporairement puis retourne à son état fondamental $Li(2s)Ne(2s)$ est pendant ces transitions l'atome perturbateur de (Ne) reste à l'état fondamental. L'énergie d'émission totale est la somme de toutes les contributions des énergies émises des transitions *libre – lié* et *libre-libre*.

Le coefficient d'émission $K_r(free)$ pour les transitions libre-libre (*free – free*) entre les états moléculaires $A\Pi \rightarrow \Sigma X$ et $B\Sigma \rightarrow \Sigma X$ est donné par l'expression [69, 70] :

$$k_r^{ff}(\nu) = \frac{64\pi^4 \nu^3}{3hc^3} \omega \left(\frac{\hbar^2}{2\pi\mu k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty d\epsilon_e \sum_J (2J+1) |\langle u_e^{\epsilon J} | D(R) | u_g^{\epsilon J} \rangle|^2 \exp\left(-\frac{\epsilon_e}{k_B T}\right). \quad (2.41)$$

Le coefficient d'émission $Kr(bf)$ généralise les transitions permises *libre – lié* (*bound-free*) entre les états moléculaires $A\Pi \rightarrow \Sigma X$. L'expression pour le coefficient d'émission *lié – libre* est :

$$k_r^{bf}(\nu) = \frac{64\pi^4\nu^3}{3hc^3}\omega \left(\frac{h^2}{2\pi\mu k_B T}\right)^{3/2} \sum_{vJ} (2J+1) |\langle u_e^{vJ} | D(R) | u_g^{\epsilon J} \rangle|^2 \exp\left(-\frac{\epsilon_e}{k_B T}\right). \quad (2.42)$$

où C et h sont la vitesse de la lumière et *la constante de planck* respectivement, k_B est *la constante de Boltzman* et μ est *la masse réduite* du notre système. L'énergie de transition est égale à la différence entre deux niveaux excité ϵ_e et fondamental ϵ_g plus l'énergie correspondante à la fréquence de résonance ν_0 . La relation de l'énergie de transition est $h\nu = \epsilon_e - \epsilon_g + h\nu_0$. La probabilité de transition pour l'état moléculaire $A^2\Pi$ est $\omega = 2/3$, et pour l'état $B^2\Sigma^+$ est $\omega = 1/3$. Le moment dipolaire de transition qui représente les transitions entre les niveaux d'énergies en fonction de la distance internucléaire R est noté par le symbole $D(R)$. Les nombres quantiques v et J sont respectivement, *le nombre quantique de vibration* et *le nombre quantique de rotation*. On admet l'approche qui adopte que pour $J+1 \simeq J$ et $J-1 \simeq J$, on a $J' = J'' = J$. Cette approximation est permise aux grands valeurs de nombre de rotation J .

Les solutions de l'équation radiale en fonction de la distance internucléaire R sont $u_g^{\epsilon J}$ qui représente les fonctions d'onde *libre (bound)* et u_e^{vJ} qui présente les fonctions d'onde *lié (bound)*. Ces solutions sont respectivement équivalentes à l'énergie et l'espace normalisé.

Chapitre 3

Différentes méthodes de la chimie quantique utilisées dans les calculs

Le but de ce travail est de trouver l’élargissement dans les ailes des spectre d’absorption ou d’émission autour de la raie de résonance du système *LiNe*. La réalisation commence par trouver des calculs rigoureux des énergies potentielles et des moments dipolaires qui sont indispensables pour l’obtention des résultats finaux exacts. La résolution de l’équation de Schrödinger est représentée par des valeurs convergentes des énergies potentielles. Cela dépend du mouvement des électrons qui ont des énergies de plusieurs niveaux. L’approximation de Born et Hoppenhimer [24] qui a contribué à la résolution de l’équation de Schrödinger, leur application est fondée sur la différence du mouvement entre les électrons et les noyaux. Ceci influe sur la vitesse et conduit à négliger celle des noyaux qui sont supposées figées et l’Hamiltonien est partagé en deux groupes électroniques et nucléaires. Suite à cette division des opérateurs Hamiltoniens, la résolution de l’équation de Schrödinger consiste à trouver les valeurs des fonctions d’onde et l’énergie qui leurs correspond. Les méthodes de calculs théorique ab initio qui sont évaluées sur la chimie quantique permettent de trouver les solutions de l’équation de Schrödinger. Les méthodes utilisées connaissent des différenciations dans la forme de la fonction d’onde Ψ . La méthode de Hartree et Fock [38],[39] suppose que la fonction d’onde est comme un ensemble de spin-orbitales constitué d’un déterminant de Slater [40]. On doit utiliser le principe variationnel afin de définir l’énergie de Hartree-Fock [41]. Ce type de calcul a ouvert le

chemin à d'autres méthodes telles que la *méthode de combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO)*, la méthode du *champ autocohérent multiconfigurationnel (MCSCF)* et la méthode *CASSCF (Complete Active Space Self Consistent Field)* qui vont être présentées en dessous.

3.1 Méthode de Hartrée-Fock

La méthode de H-F se distingue par l'expression de la fonction d'onde qui s'écrit sous la forme d'un ensemble de spins et des orbitales spatiales. Le calcul se fait dans un ordre. On exprime mathématiquement par un déterminant de slater comme suit :

$$\Psi^{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\xi_1) & \phi_2(\xi_1) & \dots & \phi_N(\xi_1) \\ \phi_1(\xi_2) & \phi_2(\xi_2) & \dots & \phi_N(\xi_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\xi_N) & \phi_2(\xi_N) & \dots & \phi_N(\xi_N) \end{vmatrix} \quad (3.1)$$

ou $\phi_i(\xi_i)$ représente les spines orbitales et les variables ξ_i représentent les coordonnées d'espace, ceci nous amène à l'équation de H-Fock

$$F\phi_i(\xi_i) = \epsilon_i\phi_i(\xi_i) \quad (3.2)$$

où F est l'opérateur de fock et ϵ est l'énergie de chaque orbitale i .

L'opérateur F est donné par la relation suivante :

$$F = h + \sum j_j - k_j \quad (3.3)$$

La méthode exécute la technique de SCF (Self Consistent Field) (Champ auto cohérent) pendant le calcul en utilisant les spin-orbitales pour obtenir les valeurs de l'énergie. Cette technique n'est pas satisfaisante au principe de la corrélation à cause de la divergence de l'énergie approchée des valeurs exactes. Pour cela des solutions étaient proposées au problème des effets de l'énergie de la répulsion électronique, l'addition des termes des spine-orbitales représentés en forme linéaire, c'est la base de la méthode évoluée, Méthode

de combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO).

3.2 Méthode de combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO)

La méthode *LCAO* a été proposée par Mulliken [42] en 1941. Afin d'augmenter la capacité de la méthode de Hartree et Fock qui se focalise sur l'indépendance des particules, d'autres orbitales seront ajoutés dans les calculs par des configurations électroniques avec les orbitales moléculaires. Cette méthode a été développée par Roothan [43] en ajoutant d'autres fonctions. On peut avoir des solutions aux équations de HartreeFock-Roothan comme suit :

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^n C_{\mu i} \chi_{\mu} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (3.4)$$

où χ_{μ} représente les orbitales atomiques et i le nombre d'orbitales atomiques qui constituent une orbitale moléculaire et $C_{\mu i}$ sont les coefficients de ces derniers.

Elle décrit les coordonnées de l'espace des orbitales atomiques sous forme d'une combinaison linéaire en fonction des coefficients.

Pour écrire la forme mathématique des *OA*, on doit choisir la base qui sera utilisée dans les calculs. Cette base est composée par des fonctions mathématiques de type Gaussienne ou de type Slater.

3.2.1 Orbitales de type Slater (STO)

Les orbitales de Slater [44] s'écrivent sous la forme suivante :

$$-\chi_{n,l,m}^S(r, \theta, \varphi) = N r^{n-l} e^{-\zeta r} Y(\theta, \varphi) \quad (3.5)$$

où r, θ et φ sont les coordonnées sphériques, n, l , et m sont respectivement les nombres quantiques principale, secondaire et magnétique, et $Y(\theta, \varphi)$ sont les harmoniques sphériques et ζ est l'exposant des Slater.

3.2.2 Orbitales de type Gaussiennes (GTO)

Les formes Gaussienne GTO proposées par Boys [45] sont écrites dans les cordonnées cartésiennes sous la forme suivante :

$$\chi^G_{ijk}(x, y, z) = N x^i y^j z^k \exp(-\alpha r^2) \quad (3.6)$$

Avec $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$.

Le réel N est le coefficient de normalisation de la fonction χ^G . α étant une constante déterminant l'extension radiale de la fonction.

3.3 Méthodes de corrélation électronique

La méthode de Hartrée-Fock est basée sur des approximations non ajustées. Cette procédure estime une énergie de 99%. L'erreur sur ces valeurs calculée par la méthode SCF est survenue grâce à l'incovénient présenté par la négligence de la corrélation des positions des électrons en cours de l'approximation orbitale.

La corrélation des électrons est définie par l'effet de même charge négatives ou le même spin (les fermions) crée entre eux. On distingue l'énergie de corrélation par la différence entre l'énergie convergente du dernier calcul (la limite de Hartree-Fock) et l'énergie exacte. L'énergie de corrélation est relié à l'énergie exacte par la formule de Lowdin [46] :

$$E_{corr} = E_{exacte} - E_{HF} \quad (3.7)$$

L'énergie perdue à la fin du calcul est estimée à 1%. Le rôle des méthodes de corrélaton électronique est de tenter de récupérer cette différence. La correction est faite par les méthodes de Post Hartree-Fock.

Parmi les méthodes de corrélation, on trouve :

1. La méthode du champ autocohérent multiconfigurationnel MCSCF (Multi Configuration Self Consistent Field)
2. L'interaction de configuration CI (Configuration Interaction)

3. L'interaction de configuration multiréférence MRCI (Multi Reference Configuration interaction).

3.4 Interaction de Configuration (CI)

Elle permet de résoudre l'équation de Schrödinger avec un calcul plus rigoureux, c'est à dire le problème de la corrélation des électrons est pris en compte dans les calculs de l'énergie du système. C'est la méthode de CI (configuration Interaction). La fonction d'onde est constituée d'une combinaison linéaire des orbitales atomiques plus la fonction de référence Ψ_0 . Toutes les équations seront composées par des coefficients qui contribuent à la minimisation d'énergie. Dans ce cas, les excitations de tous les ordres mono électronique et multiples excitations seront tenues aux orbitales virtuelles.

On écrit :

$$\Psi_{CI} = C_0 \Psi_0 + \sum_{i,a} C_i^a \Phi_i^a + \sum_{i,j>i} \sum_{a,b>a} C_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} + \dots \quad (3.8)$$

où Ψ_0 est la fonction de référence de Hartree-Fock, $\Phi_i^a, \Phi_{ij}^{ab}, \Phi_{ijk}^{abc}$ sont les fonctions d'onde ajoutées en ordre croissant qui permisent toutes les excitations . Les indices $(i, j, k\dots)$ et (a, b, c, \dots) représentent les orbitales occupées et virtuelles respectivement . Les $C_i^a, C_{ij}^{ab}, \dots$ sont les coefficients des équations, et permettent de calculer l'énergie minimale par la méthode variationnelles. Le temps de calcul pour n électrons est trop long pour les systèmes multi-électroniques ce qui forme un obstacle pour cette technique. Des méthodes ont été améliorées pour régler ce problème comme la méthode du champ autocohérent multiconfigurationnel (MCSCF)

3.5 Méthode du champ autocohérent multiconfigurationnel(MCSCF)

La résolution du problème de la méthode de configuration (CI) est corrigée par la méthode du champ autocohérent multiconfigurationnel (MCSCF). L'optimisation des co-

efficients C_i^a avec ceux de la forme des orbitales [48] se fait simultanément en conservant la même fonction d'onde . Dans ce cas, on gagne du temps pour les calculs des excitations d'ordre multi-électronique qui sont l'origine de l'énergie de corrélation.

La fonction d'onde contient moins de configurations électroniques mais l'espace actif des orbitales est bien conforme dans le calcul. on a :

$$\Psi_{MCSCF} = \sum C_i \Phi_i = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{n=0}^M [P \Phi_1(1) \Phi_2(2) \dots \Phi_n(N)] \quad (3.9)$$

où p est l'opérateur de permutation et M est la dimension de la base orbitale avec

$$\langle \Phi_i / \Phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (3.10)$$

et

$$\sum C_i^2 = 1$$

L'énergie de la fonction d'onde est présentée par la relation suivante :

$$E_e = \langle \Psi_{MCSCF} / H_e / \Psi_{MCSCF} \rangle = \sum_{ij} C_i C_j \langle \Phi_i / H_e / \Phi_j \rangle \quad (3.11)$$

3.6 Méthode CASSCF (Complete Active Space Self Consistent Field)

La méthode CASSCF (Complete Active Space Self Consistent Field) [49] appartient au genre de la méthode (MCSCF). Elle est basée sur l'utilisation de l'espace actif (chaque orbitale possède 0, 1, ou 2 électrons). Tous les ordres des configurations des excitations sont effectuées sur ce dernier. La fonction d'onde ne contient pas les orbitales virtuelles et les espaces qui prennent 2 électrons dans toutes les configurations. Ceci termine tous les calculs des énergies sur la taille de l'espace considéré d'une façon complète.

3.7 Méthode MRCI (Multi Référence Configuration Interaction)

La particularité de cette technique est présentée par sa fonction d'onde. Elle devient multi configurationnelle par faire des configurations sur les déterminants avec les excitations possibles par la méthode de (MCSCF) suivit par un autre calcul basé sur les excitations des orbitales qui contiennent des électrons. Cette méthode nécessite une correction par la méthode de Davidsson pour remplacer les excitations couplées pendant les calculs.

3.8 Correction de Davidson

Elle utilise un procédé de correction qui atteint à déterminer la valeur d'énergie d'interaction jusqu'à quatre excitation. Cette estimation est lancé du résultat de l'énergie de configuration limité après l'effectuation d'une expansion dans l'interaction.

3.9 Erreur de superposition de base BSSE (Basis Set Superposition Errors)

Dans les calculs des énergies d'interactions des systèmes électroniques séparés. Dans un système constitué de deux atomes, les forces d'attraction influent sur leurs recouvrement électronique. Ceci introduit l'erreur de superposition dans les résultats de calculs due des deux bases utilisées. La solution de ce problème a été proposée par Boys et Bernardi par la méthode (Counterpoise Method) [47]. Elle consiste à enlever la partie qui forme l'erreur de recouvrement des deux bases par la relation suivante :

$$\Delta E_{AB}^{BSSE} = E_{AB}(R) - E_A(R) - E_B(R) \quad (3.12)$$

Où $E_A(R)$ et $E_B(R)$ sont les énergies des molécules A et B calculées avec la base du système AB . L'application de la méthode conduit à surpasser l'erreur de la superposition.

Chapitre 4

Caractéristiques des courbes d'énergie potentielle et des moments dipolaires de transitions

4.1 Potentiels d'interaction

L'objectif dans notre travail est de faire une étude détaillée sur le profil de l'élargissement de pression dans les ailes. Cesi est réalisé en prenant en compte la considération de la qualité des courbes d'énergie potentielle et les moments dipolaires de transition pour acquérir à des calculs rigoureux des spectres d'absorption et d'émission. L'atome de Li interagit avec l'atome du Ne dans un bain de gaz dépend de la température. Cette opération produit des collisions supposées binaires avec de faibles densités des atomes et leurs chocs sont élastiques. Ceci va pousser les deux atomes à former une molécule temporaire LiNe représentée dans l'état fondamental par la symétrie $X\ ^2\Sigma$ constituée de $\text{Li}(2s) + \text{Ne}(2p^6)$. Quand l'atome de Li absorbe une quantité d'énergie $h\nu$, elle passe de son état fondamental $\text{Li}(1s^2)$ à un état excité $\text{Li}(2p)$ et le système $\text{Li}(2p) + \text{Ne}(1s^2)$ correspond aux symétries moléculaires des états excités $A\ ^2\Pi$ et $B\ ^2\Sigma^+$. Cependant l'atome perturbateur reste dans les deux cas à son état fondamental $\text{Ne}(1s^2)$.

Les présentes énergies potentielles durant l'interaction des atomes radiateur et perturbateur seront déterminées par les courbes de l'énergie potentielle. La structure des

calculs des courbes d'énergie potentielle commence par effectuer la méthode *MRCI* (*Multi Reference Configuration Interaction*) [50] et [51] qui utilise les fonctions de référence dérivées à partir de l'approche de *SA-CASSCF* (*State Averaged Complete Active Space Self Consistent Field*) [52] et [53] et utiliser la base *cc-pVQZ* (*Correlation Consistent Polarized Valence Quadrupole Zeta*) sur les atomes de Neon et la base *aug-cc-pCVQZ* (*augmented correlation consistent polarized core/valence quadripole zeta*) sur les atomes de Li [54]. La correction de *Davidson* est introduite pour tenir compte de l'effet des excitations d'ordre supérieur.[55]. Dans le système *LiNe* il y a 13 électrons. On exclut 2 d'entre eux dans le reste des calculs à cause de leur existence dans la couche interne pour l'atome de *Ne*. On utilise 11 électrons dans la couche de valence pour former les orbitales utilisées dans l'étude. Les orbitales admis dans l'espace actif à longue distance sont composés de 5σ qui correspondent aux $Li(1s, 2s, 2p_0)$, $Ne(2s, 2p_0)$ et 4π qui corespondent aux $Li(2p_{\pm})$, $Ne(2p_{\pm})$.

Ces 9 orbitales actives sont distribuées parmi ses représentations irréductibles a_1, b_1, b_2 , et a_2 de la symmetry : 6, 2, 2, 0. Notons que tous les calculs sont effectués par l'utilisation des méthodes de la chimie quantique du package *MOLPRO* [56]. Les courbes d'énergie potentielle présentent la variation de l'énergie potentielle en fonction de la distance internucléaire R . Leurs constructions sont constituées des régions principales qui montrent les modifications durant les différentes interactions dans le système *LiNe*. Les valeurs des énégies calculées sont présentées afin d'être tracées pour chaque état moléculaire symétrique $X \ ^2\Sigma$, $A \ ^2\Pi$ et $B \ ^2\Sigma$. La courbe complémentaire de chaque état moléculaire est rassemblée par trois régions distinctes connectées de façon souple à partir des courtes aux grandes distances de R .

La première région de la courbe correspond aux courtes distances de R auquelle $0 \leq R \leq R_s$. La deuxième région représente la partie intermédiaire de la courbe d'énergie en fonction des distances auquelle $R_s \leq R \leq R_l$, et la dernière région concerne les grandes distances internucléaire auquelle on a : $R_l \leq R \leq \infty$.

R_s, R_l représentent les distances internucléaires de la première et la dernière séparation qui relie la région intermédiaire.

La réalisation des courbes d'énergies doit être arrangée par un ordre convenable des

parties connectées en fonction des distances internucléaires appropriées de chaque symétrie moléculaire. La construction préférée est basée sur l'application de la méthode d'interpolation cubique spline qui produit une connexion lisse entre les régions [58].

4.2 Région à courte distance

$$0 \leq R \leq R_s$$

L'interaction entre les atomes change en fonction de la distance internucléaire. Dans les courtes distances l'énergie est répulsive entre les deux atomes

Le potentiel à une forme exponentiel, donnée par Born-Mayer [59] :

$$V(R) \sim \alpha \exp(-\beta R), \quad (4.1)$$

où les paramètres constantes α, β sont présentés par les deux formules suivantes

Le potentiel $V(R)$ et sa première dérivée sont continus dans le point $R = R_s$:

$$\beta = -\frac{1}{V(R)} \left(\frac{dV(R)}{dR} \right)_{R=R_s} \quad (4.2)$$

$$\alpha = V(R_s) \exp(\beta R_s). \quad (4.3)$$

Les valeurs des paramètres constantes α, β sont présentées dans le tableau 4.1.

Les calculs des courbes d'énergie potentielle de tous les états moléculaires pour les courtes distances ont été réalisés dans un intervalle de $1 \leq R \leq 21 \text{ \AA}$.

4.3 Région de longue distance

$$R_s \leq R \leq R_l$$

L'influence de la grande distance entre les deux atomes apparaît par interaction attractive des potentiels. Dans cette région, la séparation entre les deux atomes agrandit et les forces de dispersion sont responsables seulement du relirement de la molécule. La forme qui représente ce potentiel est donnée par la relation suivante :

Etats moléculaires	Région à courte distance		Régions à longue distance		
	α	β	C_6	C_8	C_{10}
$X.^2\Sigma^+$	79.49	2.47	43.79	2229	153100
$A.^2\Pi$	82.98	2.49	5.492	752.2	35860
$B.^2\Sigma^+$	71.37	2.39	9.822	15490	849000

TAB. 4.1 – Représentation de tous les coefficients de dispersion et les constantes du LiNe

$$V(R) \sim -\frac{C_6}{R^6} - \frac{C_8}{R^8} - \frac{C_{10}}{R^{10}} \quad (4.4)$$

La formule montre un développement en fonction de $1/R$

Les valeurs calculées au delà de 21 Å présentent cette région.

où C_6, C_8, C_{10} représentent les coefficients de dispersions, leurs valeurs sont rassemblées dans le tableau 4.1, [58]

Le raccordement entre les deux régions a été fait d'une façon lisse pour toutes les courbes.

Les valeurs d'énergie potentielle sont présentées dans le tableau 4.3.

4.4 Paramètres spectroscopiques

4.4.1 Construction des potentiels

L'énergie potentielle des états moléculaires est calculée pour tous les états moléculaires par l'application des méthodes quantiques à savoir *CASSEF* et *MRCI* (Multi Référence Configuration) appartenant à la méthode global *ab initio*.

Dans les courbes d'énergie potentielle tracées des états moléculaires X et B , il y a une répulsion dominante. Par contre dans l'état moléculaire A , on observe un puit peut profond.[57]

L'état $X.^2\Sigma$

Pour l'état fondamental $X.^2\Sigma$, on a trouvé un puit d'une faible profondeur $D_e = 5.535 \text{ cm}^{-1}$ avec une distance d'équilibre $R_e = 5.398 \text{ \AA}$. Un travail expérimental a été fait par

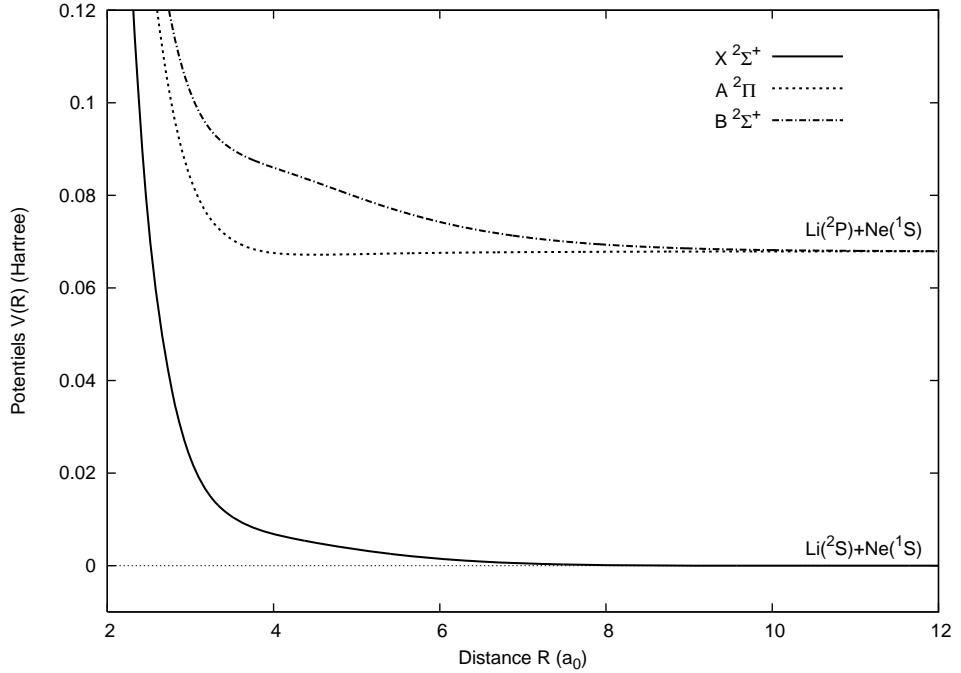


FIG. 4-1 – Représentation des courbes d'énergie potentielle des symétries moléculaire de l'état fondamental $X\ ^2\Sigma$ et les deux états excités $A\ ^2\Pi$ et $B\ ^2\Sigma^+$ [57]

Dehmer et wharton [60] où ils ont trouvé une profondeur $D_e = 9.61 \pm 2.11\text{ cm}^{-1}$ et $R_e = 4.979 \pm 0.217\text{ \AA}$. Un autre travail de calcul pseudopotentiel obtenu par potentiel adiabatic par E.Czuchaj et al [61]. Ils ont trouvé $D_e = 4.5\text{ cm}^{-1}$ et $R_e = 5.82\text{ \AA}$. Kerkines et Mavridis [62] et en utilisant la méthode d'extrapolation CBS (Complet Basis Set) ont calculé les valeurs $D_e = 7.68\text{ cm}^{-1}$ et $R_e = 5.2\text{ \AA}$. La comparaison de ces mesures avec nos calculs montre un bon accord.

L'état $A\ ^2\Pi$

Le premier état excité une profondeur égale à $D_e = 190.87\text{ cm}^{-1}$ et une distance à l'équilibre égale à $R_e = 2.328\text{ \AA}$, D'autre résultats expérimentaux et calculés sont estimés près de notre travail, tel que le travail de Lee and Havey [63]. En utilisant la méthode Rotationally resolved absorption spectroscopy, on a trouvé $D_e = 212 \pm 5\text{ cm}^{-1}$ et $R_e = 2.307 \pm 0.011\text{ \AA}$. En analysant le travail expérimental de L.C. Balling et J.J. Wright [17] qui ont trouvé un puit de profondeur de $D_e = 225 \pm 30\text{ cm}^{-1}$ à une distance d'équilibre

Etats du LiNe	R_e (Å)	$-D_e$ (cm $^{-1}$)	Références
$X^2\Sigma^+$	5.398	5.535	Ce travail
	5.82	4.5	[61]
	9.61 ± 2.11	4.979 ± 0.217	[60]
$A^2\Pi$	2.328	190.87	Ce travail
	2.307 ± 0.011	212 ± 5	[63]
	3.223	225 ± 30	[17]
$B^2\Sigma^+$	7.303	2.729	Ce travail
	7.144	3.2	[61]

TAB. 4.2 – Distance à l'équilibre R_e avec le profondeur du puits D_e des symétries moléculaires $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ et $B^2\Sigma^+$.

égale $R_e = 3.223$ Å et le travail de E.Czuchaj et ces collaborateurs [61] qui ont trouvé $D_e = 166$ cm $^{-1}$ et $R_e = 2.11$ Å, nous constatons que tous les résultats présentés sont en bon accord avec ceux de notre travail.

L'état $B^2\Sigma^+$

Pour nos calculs du deuxième état excité, les valeurs obtenues montrent un potentiel avec un puit très faible mesuré par une profondeur de $D_e = 2.729$ cm $^{-1}$ et une distance d'équilibre égale $R_e = 7.303$ Å. Notons que E.Czuchaj et ces collaborateurs [61] ont trouvé des calculs proche de notre travail $D_e = 3.2$ cm $^{-1}$ et $R_e = 7.144$ Å ainsi que le travail de Kerkines et Mavridis [62] qui montre un puit très proche et correspond à $D_e = 3.7$ cm $^{-1}$ et $R_e = 7.1$ Å.

Les valeurs numériques de notre étude des distances à l'équilibre R_e avec les profondeurs des puits D_e des symétries moléculaires comparées à ceux trouvées dans la littérature sont données dans le tableau 4.2 :

4.5 Différence des potentiel

On peut prendre une étape d'avance pour prévoir l'apparition des structures satellites contenues dans nos spectres d'absorption et d'émission par l'application de la règle

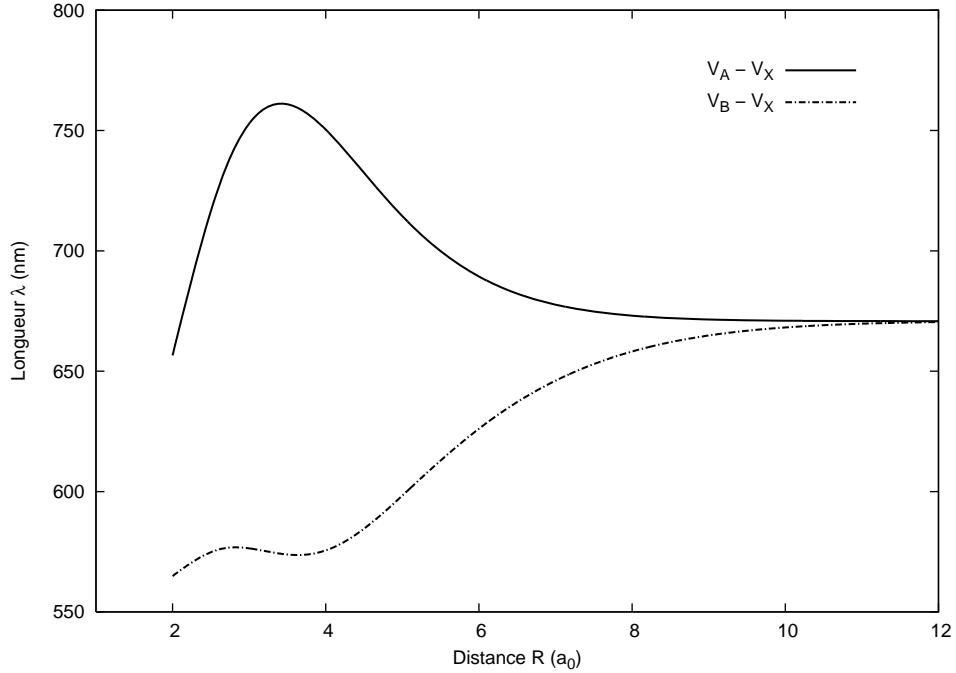


FIG. 4-2 – Différence du potentiel ΔV_{B-X} et ΔV_{A-X} en fonction de R

classique [64], basé sur le calcul de la différence de potentiel ΔV_{B-X} et ΔV_{A-X} et extraire les valeurs maximale et minimale dans les deux courbes. Cette opération est considérée pertinente avec des résultats qui ne sont pas encore déterminés. On voit sur la courbe $V_A - V_X$ aussi un premier extrumum au alentour de 761 nm à une position près de $3.4a_0$. Le deuxième extrumum est à une longueur d'onde de 574 nm à la position de $3.63a_0$. Ces deux satellites prévus ne sont pas encore confirmés par les calculs des spectres. L'apparition du premier satellite sera réalisé dans l'ail rouge et le deuxième dans l'aile bleue pour les transitions $A \rightarrow X$ et $B \rightarrow X$. On déduit des courbes tracées sur la figure 4-2 que la partie des courtes distances à une influence considérables sur la structure et les propriétés des deux satellites.

Distance <i>R</i>	Symétries moléculaires		
	<i>X</i> $^2\Sigma^+$	<i>A</i> $^2\Pi$	<i>B</i> $^2\Sigma^+$
1	3.350079	+3.50109	+3.311251
2	+0.28020	+0.34967	+0.36086
3	+2.32167 $\times 10^{-2}$	+8.3745 $\times 10^{-2}$	+0.10226 $\times 10^{-2}$
4	+6.82596 $\times 10^{-2}$	+6.75458 $\times 10^{-2}$	+8.59888 $\times 10^{-2}$
5	+3.50920 $\times 10^{-3}$	+6.72850 $\times 10^{-2}$	+7.96611 $\times 10^{-2}$
6	+1.47765 $\times 10^{-3}$	+6.75724 $\times 10^{-2}$	+7.42502 $\times 10^{-2}$
7	+4.88695 $\times 10^{-4}$	+6.77255 $\times 10^{-2}$	+7.10133 $\times 10^{-2}$
8	+1.12265 $\times 10^{-4}$	+6.78058 $\times 10^{-2}$	+6.93367 $\times 10^{-2}$
9	-1.70654 $\times 10^{-6}$	+6.78528 $\times 10^{-2}$	+6.85302 $\times 10^{-2}$
10	-2.47749 $\times 10^{-5}$	+6.78808 $\times 10^{-2}$	+6.81649 $\times 10^{-2}$
11	-2.28648 $\times 10^{-5}$	+6.78973 $\times 10^{-2}$	+6.80083 $\times 10^{-2}$
12	-1.66385 $\times 10^{-5}$	+6.79072 $\times 10^{-2}$	+6.79456 $\times 10^{-2}$
13	-1.12594 $\times 10^{-5}$	+6.79131 $\times 10^{-2}$	+6.79232 $\times 10^{-2}$
14	-7.45244 $\times 10^{-5}$	+6.79168 $\times 10^{-2}$	+6.79168 $\times 10^{-2}$
15	-4.93095 $\times 10^{-5}$	+6.79192 $\times 10^{-2}$	+6.79163 $\times 10^{-2}$
16	-3.30228 $\times 10^{-5}$	+6.79207 $\times 10^{-2}$	+6.79176 $\times 10^{-2}$
17	-2.26498 $\times 10^{-6}$	+6.79216 $\times 10^{-2}$	+6.79190 $\times 10^{-2}$
18	-1.59671 $\times 10^{-6}$	+6.79223 $\times 10^{-2}$	+6.79203 $\times 10^{-2}$
19	-1.15314 $\times 10^{-6}$	+6.79227 $\times 10^{-2}$	+6.79212 $\times 10^{-2}$
20	-8.46576 $\times 10^{-6}$	+6.79230 $\times 10^{-2}$	+6.79219 $\times 10^{-2}$

TAB. 4.3 – Quelques valeurs de l'énergie potentielle $V(R)$ calculées pour les états $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ et $B^2\Sigma^+$.

4.6 Moments dipolaires de transition des états A→X et B→X

Notre molécule est constituée de deux atomes : l'atome de lithium *Li* et l'atome de *Ne* séparés par une distance internucléaire *R*. La molécule possède un moment dipolaire lorsque les charges positives se distinguent des charges négatives autour des barycentre des deux atomes et l'électronégativité des liaisons atomiques à une grande différenciation. La transition du moment dipolaire se réalise de l'état excité à l'état fondamental et les deux états excités permis sont $\Sigma\Pi$ et $\Sigma\Sigma$. Les valeurs des moments dipolaires de transitions en fonction de la distance internucléaire *R* correspond aux formes proposées pour les régions à petite et grande distances. Pour les grandes distances, la forme asymptotique est proposée par Chu et Dalgarno [65] comme suit :

Pour les petites distances, la forme mathématique la plus approchée des moments dipolaires de transition est de type linéaire. Elle est écrite comme suit :

$$D(R) \simeq a + bR. \quad (4.5)$$

Les paramètres *a* et *b* relatifs à notre travail sont égale à : *a* = 2.4619 et *b* = 2.45861 pour les transitions $\Sigma\Pi$ et *a* = 0.12545 et *b* = 1.806149 pour les transitions $\Sigma\Sigma$.

Les moments dipolaires de transition $D_{\Sigma\Sigma}(R)$ et $D_{\Sigma\Pi}(R)$ correspondent aux transitions des états excités *A* et *B* vers l'état fondamental *X*, leurs calculs ont été effectués en utilisant les fonctions d'ondes *MRCI*. Les moments dipolaires à longue distance prennent la forme suivante :

$$D(R) \sim D_\infty (1 + \gamma/R^3), \quad (4.6)$$

Cette forme asymptotique a été proposée par [65], quand la distance internucléaire tend vers l'infini, la valeur du moment dipolaire est égale à $2.38u.a$. La constante γ dans l'équation 4.6 égale : $\gamma = -\delta(\nu_0)$ pour la transition $\Sigma\Pi$ et pour la transition $\Sigma\Sigma$ égale : $\gamma = +2\delta(\nu_0)$.

où $\delta(\nu_0)$ est la polarisabilité dynamique du gaz *Ne* sur les atomes du métal alcalin *Li*

Distance <i>R</i>	<i>D(R)</i>	
	$X\ ^2\Sigma^+ - B\ ^2\Sigma^+$	$X\ ^2\Sigma^+ - A\ ^2\Pi$
1.00	1.93160	2.48322
2.00	2.05605	2.50729
3.00	2.12404	2.48869
4.00	2.21490	2.44840
5.00	2.27967	2.41284
6.00	2.30939	2.38907
7.00	2.33574	2.37838
8.00	2.35747	2.37528
9.00	2.37159	2.37520
10.00	2.37913	2.37597
11.00	2.38244	2.37680
12.00	2.38348	2.37749
13.00	2.38348	2.37801
14.00	2.38310	2.37840
15.00	2.38264	2.37870
16.00	2.38222	2.37892
17.00	2.38185	2.37910
18.00	2.38155	2.37923
19.00	2.38131	2.37934
20.00	2.38111	2.37943
21.00	2.38095	2.37950
22.00	2.38082	2.37956
25.00	2.38054	2.37969
30.00	2.38029	2.37980
35.00	2.38016	2.37986
40.00	2.38009	2.37990

TAB. 4.4 – Valeurs des TDM relatifs aux transitions $X - B$ et $X - A$.

à la fréquence du résonance ν_0 .

La polarisabilité $\delta(\nu_0)$ égale : $2.68a_0^3$.

Les valeurs sont mises dans le tableau 4.4. Les courbes $D(R)$ auquelles tous les calculs des moments dipolaires de transitions $\Sigma\Pi$ et $\Sigma\Sigma$ en fonction de la distance internucléaire R sont présentées dans la figure 4-2.

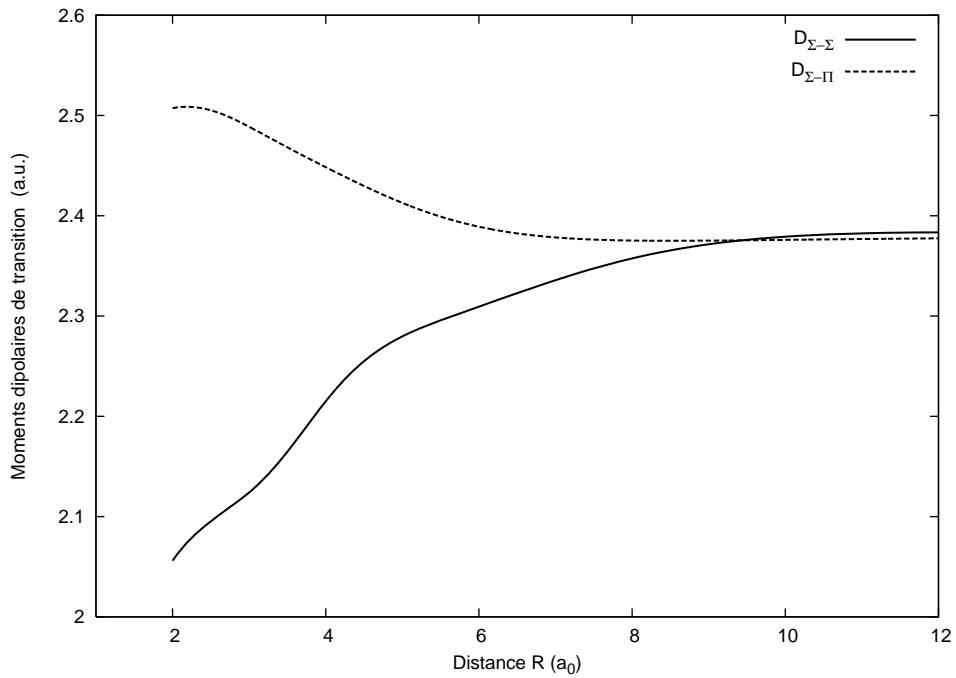


FIG. 4-3 – Moments dipolaires concernant les transitions $X \rightarrow A$ et $X \rightarrow B$ en fonction de la distance internucléaire R

4.7 Vérification d'exactitude des potentiels et moment dipolaires de transition

Pour savoir si nos résultats de calculs concernant les courbes d'énergie potentielle et les moments dipolaires de transition sont rigoureusement conformes, il faut calculer les paramètres physiques représentant par les nombres de ro-vibrations et les durées de vie (life time) des états excitées. Cette étape de vérification est nécessaire avant de commencer les calculs du coefficient d'absorption. Ceci influe sur l'exactitude de la suite des calculs et donne plus d'aptitude sur les résultats finaux.

4.8 Niveaux ro-vibrationnelles

Chaque état électronique de notre molécule formée temporairement peut être considéré comme un état lié ou quasi lié et les états sont classés par niveaux énergétiques. Cette distribution est constituée par des niveaux de vibrations et des niveaux de rotations et l'état

électronique à une énergie cité $E(v, J)$. Celui ci représente l'énergie complet c'est à dire l'énergie vibrationnelle plus l'énergie rotationnelle, l'état ro-vibrationnel (v, J, Λ) concerne les trois nombres quantiques. Notant que n et v sont des nombres quantiques représentant ces nivaux respectivement, ainsi leurs valeurs peuvent prendre des nombre entiers, Λ est le module de la projection sur l'axe internucléaire du vecteur moment cinétique électronique totale.

La relation générale qui relie toutes les énergies est [37] :

$$E(v, J) = G(v) + F_v(J) \quad (4.7)$$

où $G(v)$ est l'énergie de vibration sans rotation ($J = 0$). Cette dernière est donnée en puissance de $(v + \frac{1}{2})$ comme suit :

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \quad (4.8)$$

où ω_e est la fréquence de vibration et $\omega_e x_e, \omega_e y_e, \dots$ sont les constantes d'anharmonicité [37].

$F_v(J)$ représente l'énergie de rotation en puissance de $J(J + 1)$

$$F_v(J) = B_v J(J + 1) - D_v [J(J + 1)]^2 + H_v [J(J + 1)]^3 + \dots \quad (4.9)$$

où B_v est la constante de rotation et D_v, H_v, \dots sont les constantes de distorsion

4.9 Energies ro-vibrationnelles

Les nivaux vibrationnels trouvés dans les symétries moléculaires sont présentés différemment. L'état fondamentale $X\ ^2\Sigma^+$ contient 1 niveau vibrationnels, et le deuxième état excité $B\ ^2\Sigma^+$, un seul niveau vibrationnel , par contre le premier état excité $A^2\Pi$, c'est lui qui contient le plus grand nombre, le calcul donne 6 états vibrationnels. La valeur final de chaque état moléculaire désigne le niveau vibrationnel très proche de la limite de

TAB. 4.5 – Niveaux des énergies vibrationnelles $E(v, J = 0)$, par cm^{-1} , pour les états $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$, and $B^2\Sigma^+$ de la molécule LiNe

v	$X^2\Sigma^+$	$A^2\Pi$	$B^2\Sigma^+$
0	-2.141	-144.617	-0.944
1		-79.660	
2		-38.897	
3		-14.748	
4		-3.303	
5		-0.097	

dissoiation. On a pas trouvés dans littérature des travaux similaires, tous les calculs des niveaux des énergies vibrationnelles et rotationnelles sont rassemblés dans le tableau 4 .

4.10 Durées de vie pour les états excités

Les durées de vie de notre système concernant les états ro-vibrationnels de l'état $A\ ^2\Pi$, données par le symbole tau sont efficaces pour assurer l'exactitude de construction de nos potentiels et moment dipolaires de transition.

L'aspect théorique des durées de vie est définie par l'inverse de la probabilité d'émission spontanée totale représentée par $A(v'J\Lambda')$ [29] :

$$\tau = \frac{1}{A(v'J\Lambda')} \quad (4.10)$$

c'est à dire l'inverse de la somme de toutes les probabilités de la transition d'un état supérieur lié ($v'J\Lambda'$) vers un état inférieur ($\epsilon''J\Lambda''$) par l'émission d'un photon. On a :

$$A(v'J\Lambda') = \int_0^\infty d\epsilon'' A(v'J\Lambda'; \epsilon''J\Lambda''). \quad (4.11)$$

Si on admet que $J = J' = J''$, On trouve que :

$$A(v'J\Lambda'; \epsilon''J\Lambda'') = \frac{64\pi^4\nu^3}{3hc^3} g |\langle u_{v'J\Lambda'} | D(R) | u_{\epsilon''J\Lambda''} \rangle|^2 \quad (4.12)$$

où g étant la dégénérescence électronique définie par la relation :

$$g = \frac{2 - \delta_{0,\Lambda'+\Lambda''}}{2 - \delta_{0,\Lambda'}}. \quad (4.13)$$

Les valeurs des durées de vie sont mises dans le tableau 4.6

Soulignons qu'il n'y a pas dans la littérature des travaux de calculs des durées de vies pour le système *LiNe*.

<i>J</i>	<i>v</i> = 0	<i>v</i> = 1	<i>v</i> = 2	<i>v</i> = 3	<i>v</i> = 4	<i>v</i> = 5
0	31.43	29.73	28.29	34.07	120.85	28.66
5	31.69	29.55	28.05	32.31		
10	31.32	28.97				
15	30.46					

TAB. 4.6 – Les durées de vie des niveaux rovibrational (*v,J*) en (ns) de l'état $A^2\Pi$.

Chapitre 5

Détermination des spectres d'absorption et d'émission du système LiNe

5.1 Présentation du coefficient d'absorption réduit calculé quantiquement

Ce chapitre sera attribué à la présentation des résultats finaux des calculs du coefficient d'absorption et d'émission. Après avoir calculé les durées de vie et les énergies des états ro-vibrationnels de l'état excité, ceci à été fait pour garantir l'exactitude des calculs des énergies potentielles et les moments dipolaires de transition. Pour soumettre à épreuve nos résultats de calculs des énergies de potentielles et les moments dipolaires de transition que nous les considérons avec bonne qualité, nous entamons les calculs des coefficients d'absorption. Dans ce contexte, le spectre d'absorption est composé des transitions entre deux états moléculaire, de l'état fondamental vers le premier état excité $X \longrightarrow A$ pour les transitions (*free – bound*) et (*free – free*), et de l'état fondamental vers le deuxième état excité $X \longrightarrow B$ pour les transitions *libre – libre* (*free – free*). Le calcul du coefficient d'absorption réduit symbolisé par k_r sera mené à sa réalisation par les formules données précédemment (2.37, 2.38). L'exécution du calcul se fait en fonction de plusieurs

températures, et en fonction d'une longueur d'onde sur un intervalle de 450 à 800 nm.

On commence par calculer les fonctions d'ondes de tous les états initial et final pour l'équation radiale en utilisant une méthode technique de Quiroz et Numérov [66, 67]. Ainsi pour mettre une détermination de l'intégrale qui apparaît dans l'équation du coefficient d'absorption, on applique la méthode quadratique de Gauss-laguerre [68] avec le choix de 100 points pondérés. Les coefficients d'absorption de toutes les transitions seront calculés aux températures qu'on a proposé, ($T = 130, 200, 300, 600, 1000, 2000, 3000 K$) dans un interval de longueur entre 450 nm et 800 nm. Cette gamme définit bien tout le spectre et montre tous les changements d'absorption au alentour de la raie de résonance et tous les satellites seront bien apparues. Nous avons mis dans notre programme de calcul le nombre de rotation dans sa valeur maximal à $J_{max} = 250$ pour les transition *libre – libre* et $J_{max} = 15$ pour les transitions *lié – libre*. En ce qui concerne le pas de fréquence, tous les calculs ont été effectués avec $\Delta\nu = 10 \text{ cm}^{-1}$. On a estimé que ces données sont convenables pour tous les résultats des coefficients d'absorptions. Les courbes du coefficient d'absorption sont représentées sur les figures suivant 5-1, 5-2, 5-3, 5-4.

Les spectres sont divisés en sections où figurent les différentes transitions qui montrent les parties d'absorptions en fonction des différentes températures. Le premier spectre de la figure 5-1 montre la transition de l'état fondamental vers l'état excité $X \rightarrow A$ pour les transitions *libre – lié* (*free – bound*) aux températures $T = 200, 300, 600, 1000, 2000, 3000 \text{ K}$, en fonction de longueur dans le domaine 550 à 800 nm. L'absorption est forte au début au alentour de 670 nm. Elle correspond aux grandes températures effectuées. Après une valeur intense, on remarque un changement avec forte diminution en ordre décroissant avec la température. La deuxième courbe de la figure 5-2 et la troisième courbe de la figure 5-3 concernant les états *libre – libre* (*free – free*) des transitions $X \rightarrow A$ et $X \rightarrow B$ respectivement. On voit que l'absorption n'a pas de symétrie aux cotés de la raie de résonance, et l'absorption a un abaissement de l'intensité accompagné par une structure des ondulations dans les ailes.

La dernière figure 5-4 concerne l'absorption totale du système *LiNe*. Notre spèctre d'absorption totale *LiNe* est constitué des contributions des transitions *libre-libre* (*free-free*) et *libre lié* (*free-bound*) pour, les transitions $X \rightarrow A$, et les transitions *libre-libre* (*free-*

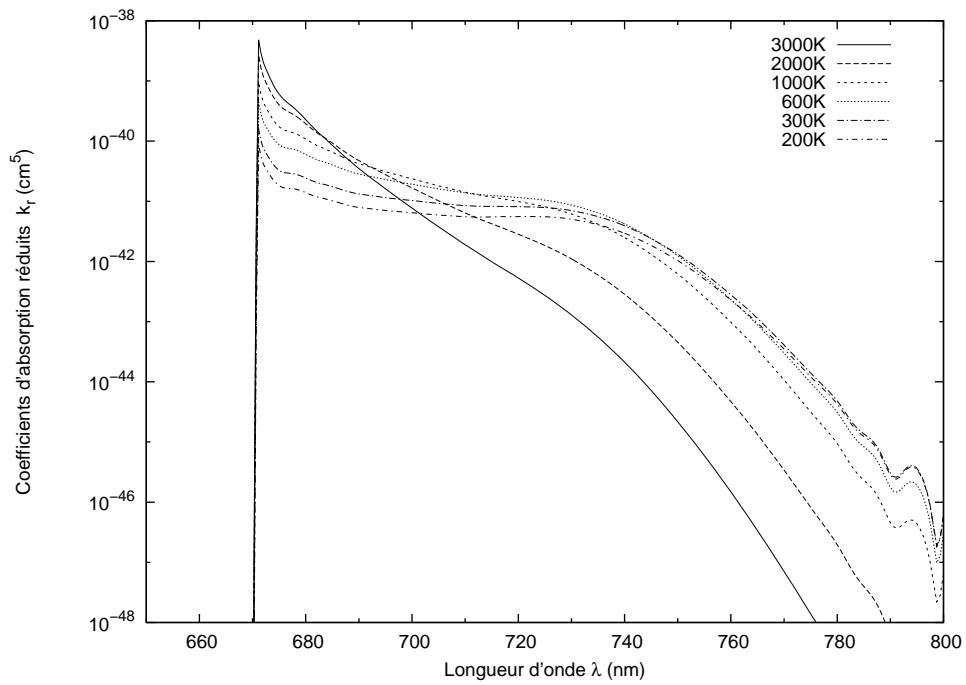


FIG. 5-1 – Coefficient d'absorption réduit de la transition $X \longrightarrow A$ de l'état libre-lié (free-bound)

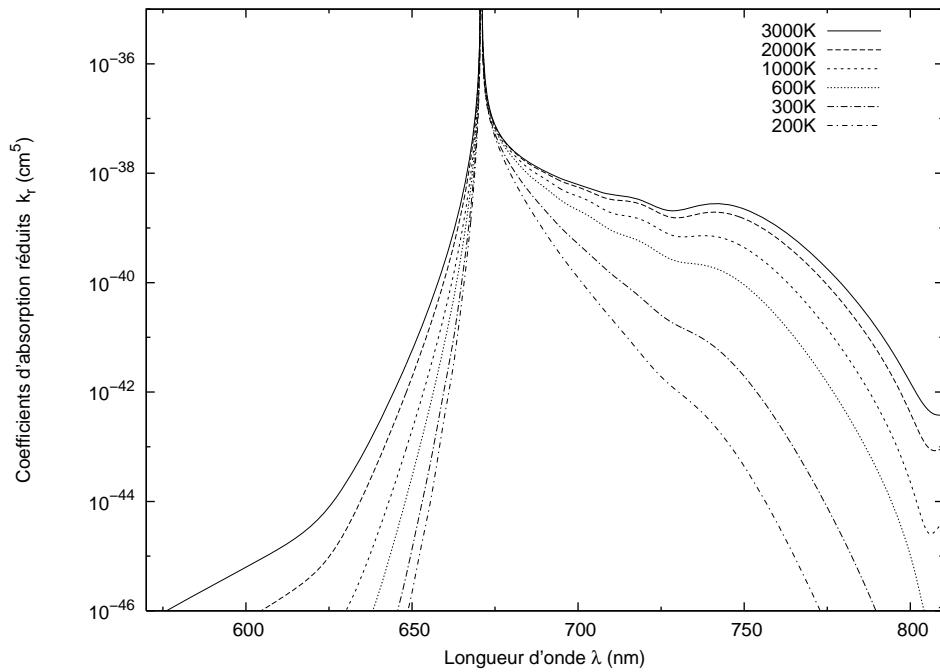


FIG. 5-2 – Coefficient d'absorption réduit de la transition $X \longrightarrow A$ de l'état libre-libre (free-free)

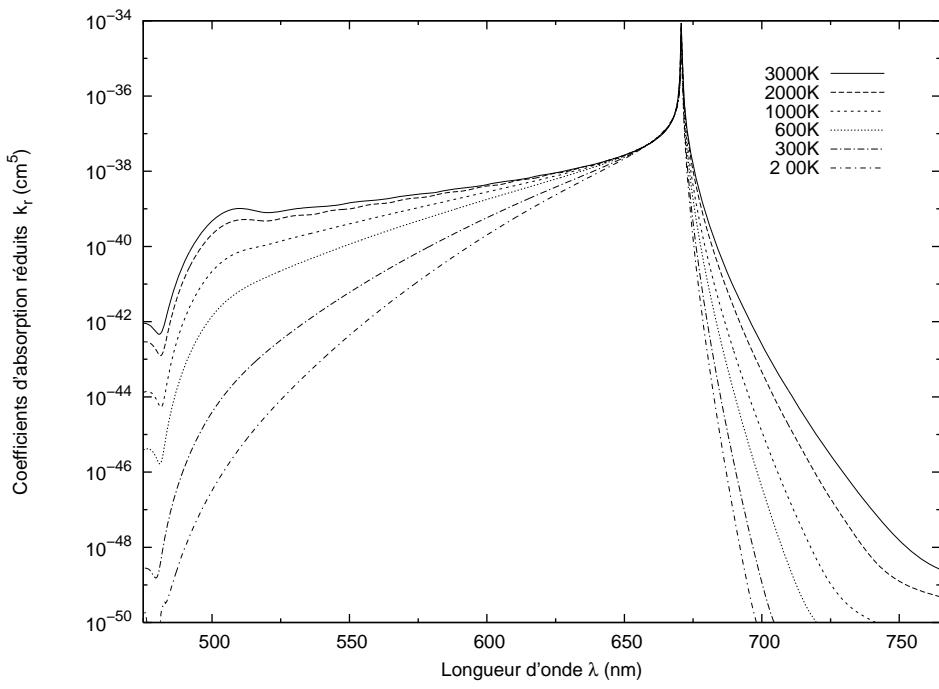


FIG. 5-3 – Coefficient d'absorption réduit de la transition $X \longrightarrow B$ de l'état libre-libre (free-free)

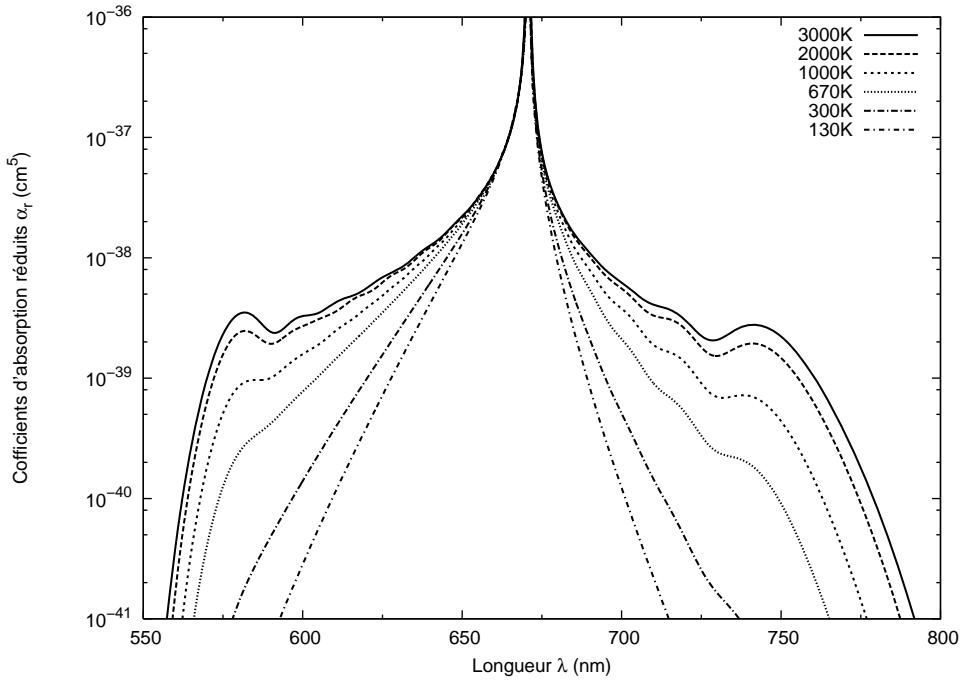


FIG. 5-4 – Coefficient d'absorption réduit du système $LiNe$ correspond aux températures ($T = 130, 300, 600, 1000, 2000, 3000$ K)

free) pour $X \rightarrow B$ en fonction des températures entre $T = 130\text{ K}$ à 3000 K . Le spectre d'absorption a été tracé en fonction de la longueur d'onde λ sur l'intervalle 450 nm à 850 nm . L'aile rouge du spèctre est formé par les transitions *libre-libre (free-free)* et *libre lié (free-bound)* pour $X \rightarrow A$. Par contre l'aile blue est formé des transitions *libre-libre (free-free)* pour $X \rightarrow B$. On voit que dans l'aile rouge, les transtions *libre-libre (free-free)* sont dominantes par rapport aux transtions *libre lié (free-bound)*, pour toutes les températures. Ces transitions dominant tous le spèctre de l'émission pour les mêmes températures. On observe une diminution rapide aux alentoures de la raie de résonance, avant que la courbe s'aplatisse, puis elle suit une grande pente décroissante. Le spectre montre des ondulations, qui se terminent par deux satélites, à hautes températures, et disparaissent à basses températures. On constate l'apparition des satélites à des températures supérieures à 670 K , dans l'aile blue à 581 nm et dans l'aile rouge à 743 nm . Ces même positions des satélites on été trouvés dans le spèctre d'émission. Cependant, on a pas trouvé d'autres travaux ayant calculé le spectre d'absorption du système *LiNe*, pour les comparer avec nos spectres.

5.2 Coefficient d'émission du système LiNe

On a commencé par les calculs des transitions *bound free* (*lié – libre*) entre les états moléculaires qui sont montrées dans la figure 5-5. En suite on a tracé tous les résultats de calcul des transitions *libre – libre* (*free – free*) entre les deux états moléculaires $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma$ et $B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$ dans la figure 5-6. Les deux spectres sont tracés en fonction des températures qui varient de 200 à 3000 K. Les intervalles de longueurs d'onde sont respectivement, de 650 à 810 nm pour les transitions *lié – libre* (*bound – free*) et de 500 à 850 nm pour toutes les transitions *libre – libre* (*free – free*).

Le spectre totale qui rassemble toutes les transitions permises sur la figure 5-7 montre l'émission totale du système *LiNe*. On voit sur la courbe deux cotés autour de la raie centrale qui définis les deux ailes. L'aile rouge contient les contributions des transitions *lié – libre* (*bound – free*) et *libre – libre* (*free – free*) pour la transition $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma$, L'aile bleue est formée seulement de la contribution des transitions *libre – libre* (*free – free*) produit par la transition entre les états moléculaires $B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$. Les deux ailes sont calculés à plusieurs températures différentes classées par ordre croissant de 130, 300, 600, 1000, 2000, 300 K dans l'intervalle de longueur d'onde total de 550–800 nm.

L'aile rouge montre une domination de la contribution des transitions *lié – libre* (*bound – free*) pour les basses températures. Cette domination commence à disparaître rapidement pour les grandes valeurs de la longeur d'onde. La relation entre les deux transitions qui est en faveur des la transitions *bound – free* diminue en fonction de la diminution de la température. La contribution des transitions *libre – libre* (*free – free*) est dominantes seulement au près de la raie de résonance est diminues d'une façon importante et rapide quand la longueur d'onde diminue. Ceci implique que dans les hautes températures, le rapport entre les contributions *libre – libre* (*free – free*) et *lié – libre* (*bound – free*) ne sera en faveur d'aucune entre eux. On observe sur la figure 5-7 les deux ailes du spectre d'émission prennent une allure décroissante a partir de la raie de résonance puis diminuent aux valeurs extrèmes de la longueur d'onde. Dans les hautes températures, on observe des ondulations distinctives qui disparaissent aux faibles températures dans l'aile bleue. Dans les deux cotés du spectre, on voit des structures satellitaires. L'aile rouge montre un satellite au alentour de 743 nm pour toutes les température et dans l'aile bleue apprait un

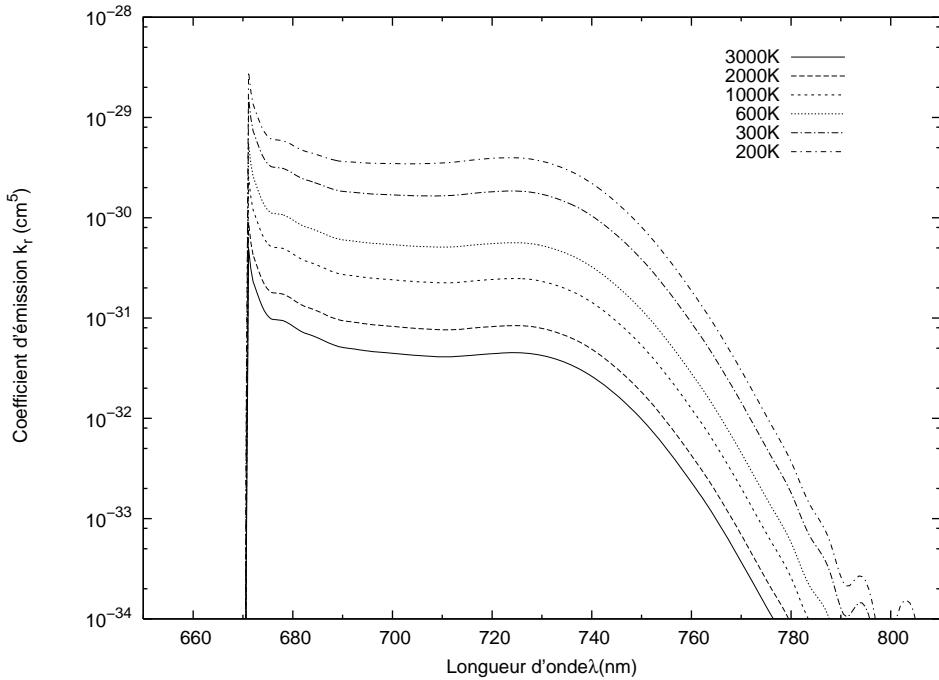


FIG. 5-5 – Coefficient d'émission réduit de la transition $X \rightarrow A$ à l'état lié-libre (bound-free)

satellite près de la longueur d'onde de 581 nm auquel disparaît à température moins de 670 K .

Notre travail a été comparé par les résultats de calculs des spectres à différentes températures disponibles dans la littérature. A notre connaissance les seuls travaux des mesures expérimentales sur la raie d'émission du système *LiNe* disponible sont de Scheps et ces collaborateurs [15] et de Havey et ces collaborateurs [23]. La comparaison de leurs mesures et nos calculs théoriques sont montrés sur les figures 5-8, la figure 5-9, 5-10 et 5-11. Le travail purement quantique qui rassemble à notre spectre a été effectué par Mason et all [22] en se basant sur l'utilisation de deux modèles de calculs : modèle potentiel et modèle pseudopotentiel à trois températures différentes $T = 130, 300$ et 670 K. Il ont cités la divergence de leurs résultats calculés par des méthodes théoriques du spectre d'émission du système *LiNe* avec ceux mesurés par Havey et ces collaborateurs dans les mêmes températures. On note que seule les mesures données par Scheps et ces collaborateurs et de Havey et ces collaborateurs ont été décalées pour pouvoir les comparer avec les nôtres.

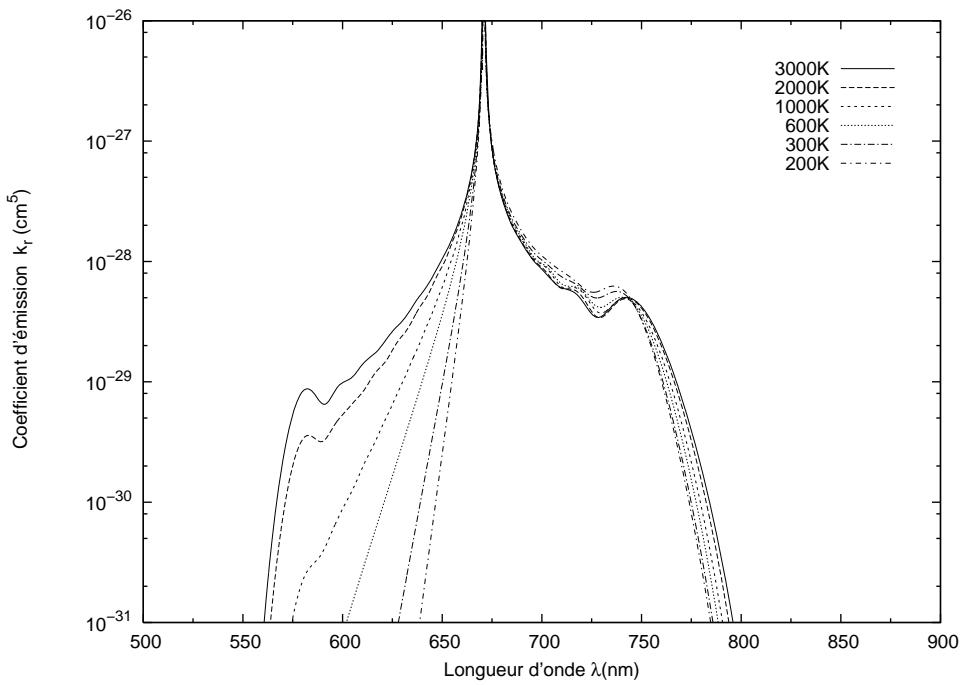


FIG. 5-6 – Coefficient d'émission du système $LiNe$ de toutes les transitions $X \rightarrow A$ et $X \rightarrow B$ des états libre-libre (free-free)

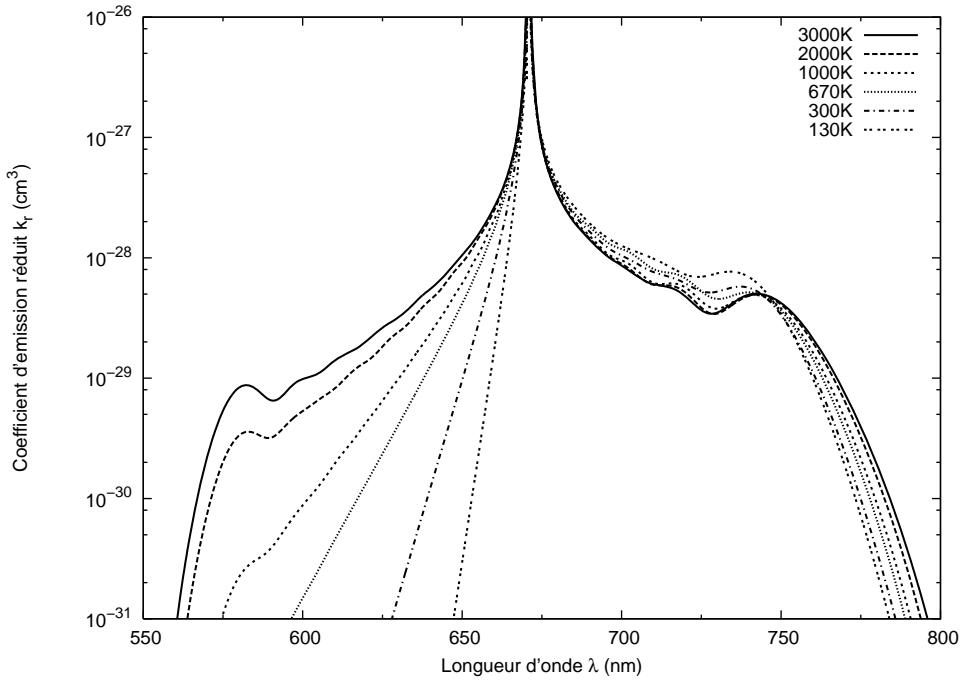


FIG. 5-7 – Coefficient d'émission réduit du système $LiNe$ correspond aux températures ($T = 130, 300, 600, 1000, 2000, 3000K$) pour toutes les transitions libre-lié et libre-libre

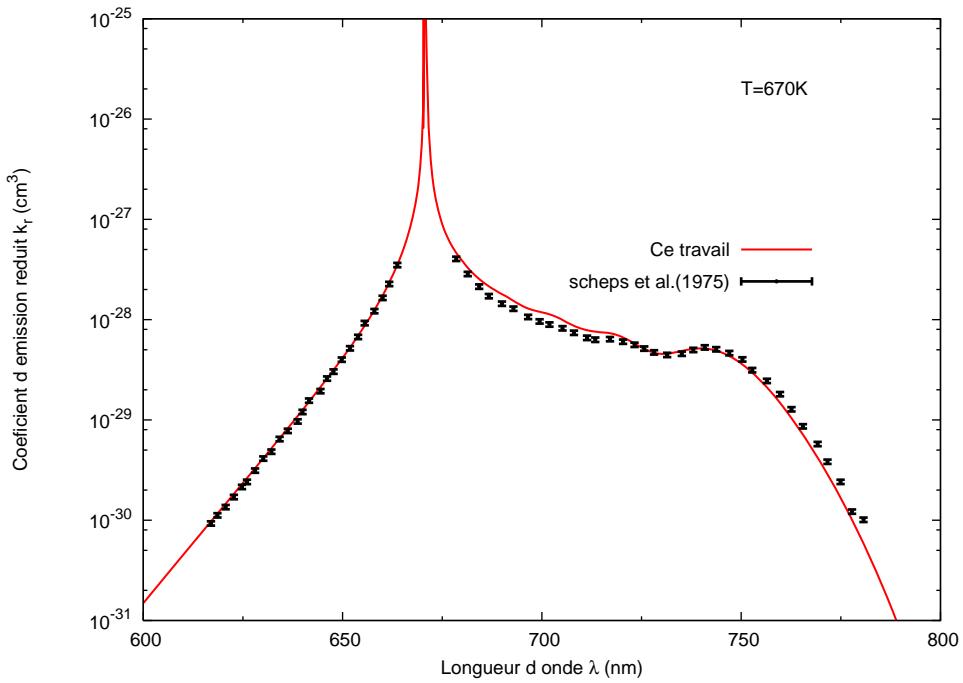


FIG. 5-8 – Comparaison entre notre calcul du coefficient d'émission à la température de 670 K avec le résultat expérimental trouvé par scheps et al (1975) [15].

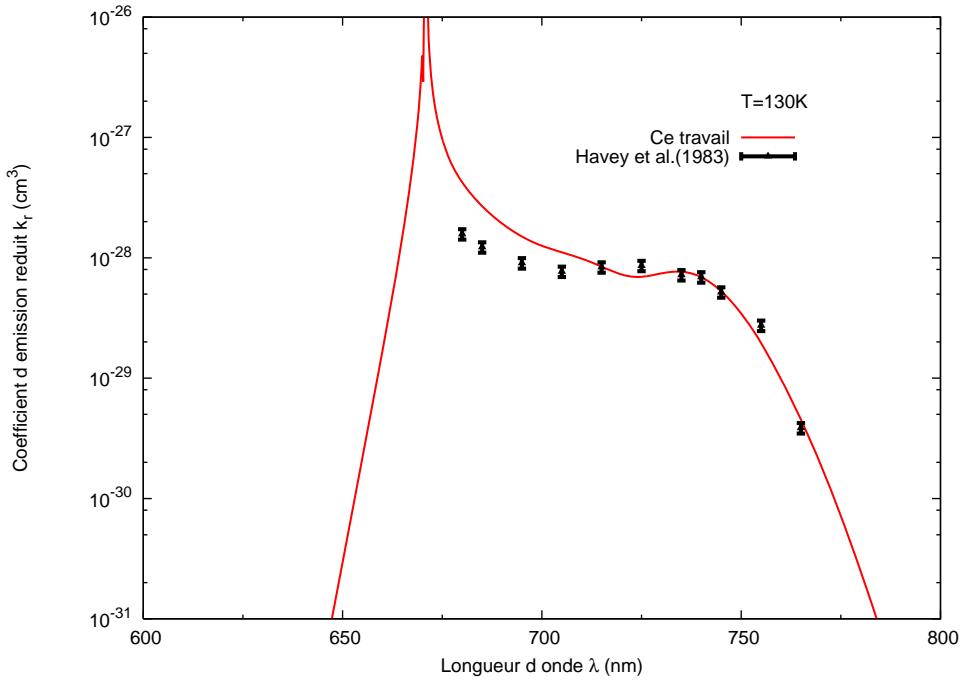


FIG. 5-9 – Coefficient d'émission réduit calculé à 130 K comparé avec les travail de Harvey [23]

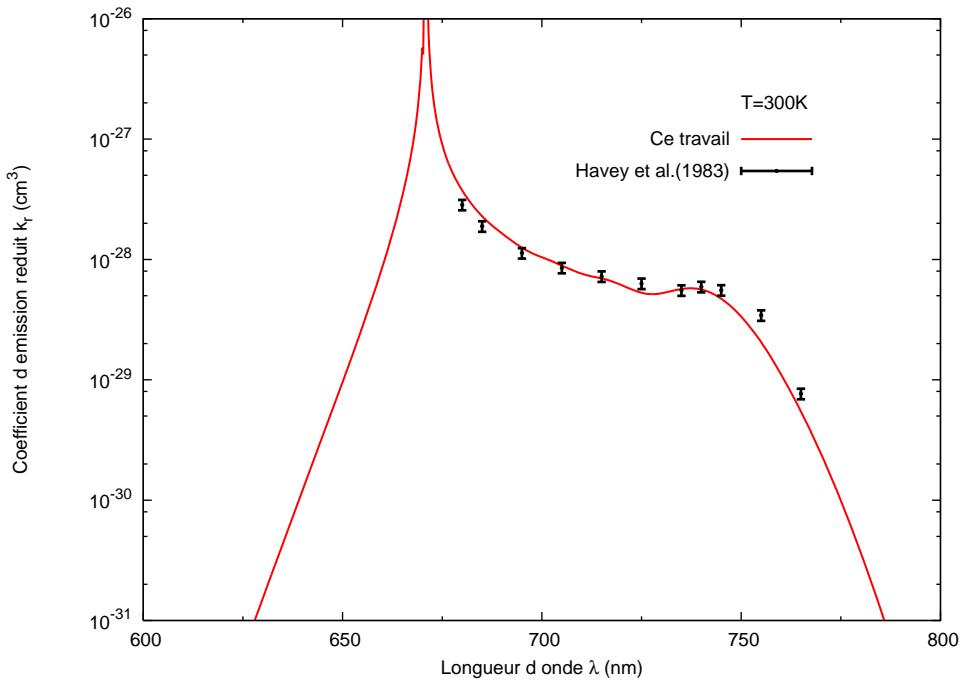


FIG. 5-10 – Coefficient d'émission réduit calculé à 300 K comparé avec le travail de Harvey [23]

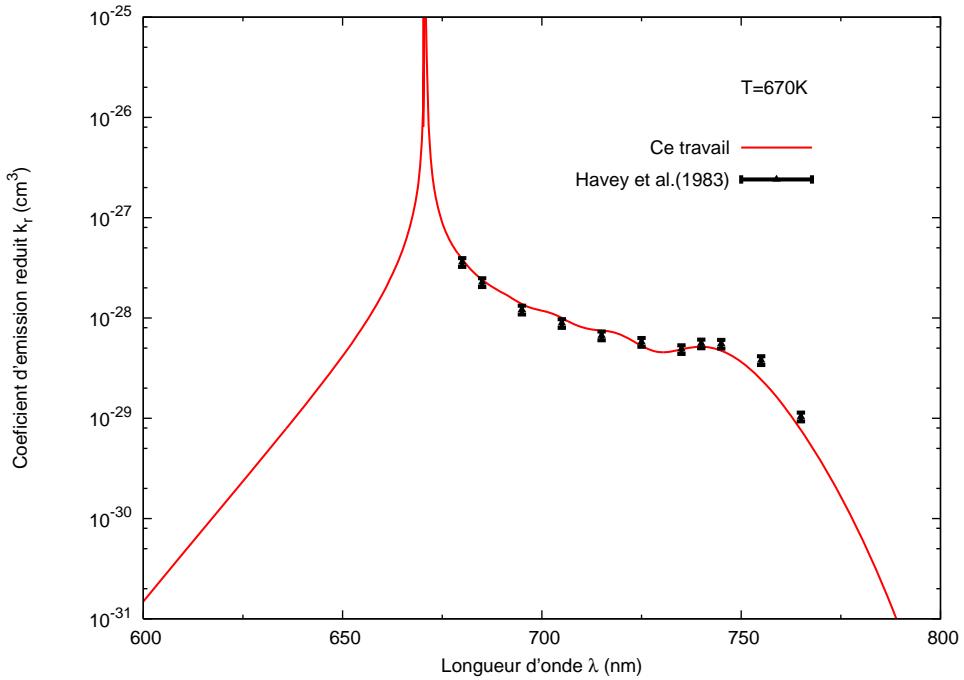


FIG. 5-11 – Coefficient d'émission réduit calculé à 670 K comparé avec le travail de Harvey [23]

On constate une très bonne concordance avec nos résultats et qui s'accordent avec nos calculs. On voit après comparaison des courbes tracées dans les figures 5-8, la figure 5-9, 5-10 et 5-11 que l'allure générale des ailes sont dans un accord acceptable et résonable avec les mesures expérimentales sauf une petite déviation près de l'aile à $T = 130$ K.

Chapitre 6

Détermination de l’élargissement et de déplacement de la raie de résonance Li(2p-2s) perturbée par les atomes Ne à différentes températures.

La définition des types d’élargissements étudiés dans la spéctroscopie nommés, l’élargissement de Dopler, l’élargissement naturel et élargissement de pression (colisionnel) est variable selon l’interaction effectuée par les particules. L’élargissement de pression qui est le sujet de notre étude donne les détails précis sur la raie centrale après qu’elle subit des changements dues aux collisions. Les profiles formés dans les spectres calculés d’émission ou d’absorption sont les modifications effectuées sur la raie de résonance, présentent l’élargissement de pression dans les ailes de la raie centrale du Lithium. Notre objectif qui est d’analyser les spectres produits comme nous l’avons montrer dans le chapitre précédent doit être mener à traiter l’élargissement colisionnel dans le coeur de la raie centrale pour voir toutes les conséquences de la collision. La finition de cette étude sera réalisée par calculer la largeur à mi-hauteur w et le déplacement s de la raie à traiter pour comprendre l’évolution crée par les atomes perturbateurs du gaz (Ne) sur les atomes radiateurs du

(Li).

Pour cela on a employé le modèle de Baranger [72] qui a étudié l’élargissement de pression dans le coeur par la mécanique quantique. L’application est basée sur la méthode qui aboutit aux expressions mathématiques de la largeur à mi-hauteur w et le déplacement l en utilisant l’approximation d’impact. Pour cela Baranger a validé l’approximation d’impact qui pour laquelle le temps entre deux collisions est plus grand que la période d’une collision c’est à dire :

$$\tau_{coll} \ll \tau_{entre\ coll} \quad (6.1)$$

Avec cette approximation, la raie dans le coeur prend une forme lorentzienne :

$$I(\omega) = \frac{w}{2\pi} \frac{1}{(\omega - \omega_0 - s)^2 + \left(\frac{w}{2}\right)^2} \quad (6.2)$$

En adoptant le model de Baranger, les formules de la largeur à mi-hauteur w et le déplacement s sont données comme suit [73] :

$$\frac{w}{2} + is = \left\langle n \frac{\pi\hbar}{\mu K} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \{1 - \exp[2i(\eta_l^{ex} - \eta_l^{gr})]\} \right\rangle_{av} . \quad (6.3)$$

Nous pouvant ensuite déduire les expression de w et s en fonction de la densité des atomes perturbateur n :

$$w = +n \langle v \cdot \sigma^{(w)} \rangle_{av} \quad (6.4)$$

$$s = -n \langle v \cdot \sigma^{(s)} \rangle_{av} \quad (6.5)$$

où σ_w σ_s sont, respectivement les sections efficaces dans la largeur et le déplacement qui s’écrivent par les relations suivantes en tenant compte du module du vecteur d’onde ou le nombre d’onde qui dépend de l’énergie de collision $E = (\hbar k)^2/2\mu$ et l représente le moment cinétique orbital :

$$\sigma^{(w)} = \frac{4\pi}{K^2} \sum_{J=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 (\eta_l^{ex} - \eta_l^{gr}) \quad (6.6)$$

$$\sigma^{(s)} = \frac{\pi}{K^2} \sum_{J=0}^{\infty} (2l+1) \sin [2(\eta_l^{ex} - \eta_l^{gr})]. \quad (6.7)$$

Afin d'aboutir aux valeurs moyennes citées dans les relations ci-dessus nous devons appliquer dans nos calculs la distribution de Maxwell des vitesses relatives qui est égale à :

$$f(v) = \langle v \cdot \sigma_{w,s} \rangle_{av} = \frac{\int v \sigma_{w,s} f(v) d^3v}{\int f(v) d^3v} \quad (6.8)$$

Sachant que :

$$f(v) = \left(\frac{\mu}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{\mu v^2}{2k_B T} \right). \quad (6.9)$$

en fonction d'énergie E

$$\langle v \sigma^{(w,s)} \rangle_{av} = \left(\frac{8}{\mu \pi k_B T} \right)^{1/2} \int_0^\infty \frac{E}{k_B T} \sigma^{(w,s)} \exp \left(-\frac{E}{k_B T} \right) dE. \quad (6.10)$$

donc le taux d'élargissement est :

$$\frac{w}{n} = \left(\frac{8}{\mu \pi k_B T} \right)^{1/2} \int_0^\infty \frac{E}{k_B T} \sigma^{(w)} \exp \left(-\frac{E}{k_B T} \right) dE \quad (6.11)$$

et le taux du déplacement :

$$\frac{s}{n} = - \left(\frac{8}{\mu \pi k_B T} \right)^{1/2} \int_0^\infty \frac{E}{k_B T} \sigma^{(s)} \exp \left(-\frac{E}{k_B T} \right) dE. \quad (6.12)$$

L'énergie produite pendant l'apparition du déphasage sera déduite de la solution de l'équation radiale :

$$\frac{d^2u_k(R)}{dR^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[k^2 - V(R) - \frac{l(l+1)}{R^2} \right] u_k(R) = 0 \quad (6.13)$$

, ou en substituant J par l , et forcer la fonction d'onde $u_k(R)$ d'avoir un comportement asymptotique comme :

$$u_k(R) \sim \sin \left(kR - \frac{1}{2}l\pi + \eta_l \right). \quad (6.14)$$

Dans ce cas, la section efficace de la raie de l'élargissement et la raie du déplacement est évaluée comme une moyenne pondérée de la section efficace $\sigma_{w,s}^{(B-X)}$ et $\sigma_{w,s}^{(A-X)}$, qui correspond aux transitions $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ et $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$ respectivement.

$$\sigma_{w,s}^{(av)} = \frac{1}{3}\sigma_{w,s}^{(B-X)} + \frac{2}{3}\sigma_{w,s}^{(A-X)} \quad (6.15)$$

Le profil de la raie centrale a une forme lorentzienne et il est largement influencé par le potentiel d'interaction électronique.

La raie dans les ailes et le profil de Lorentzien de la raie de résonance dans le coeur est largement influencé par le potentiel d'interaction électronique $V(R)$ et le moment dipolaire de transition $D(R)$. Ces deux paramètres doivent être soigneusement déterminés.

6.1 Calcul de déphasage semi classique

Les valeurs du moment angulaire l utilisés dans le processus du calcul de la section efficace montrée dans les deux expressions (6.6) et (6.7) sont comprises entre 0 à 1000. Les plus grandes valeurs du moment angulaire sont utilisées dans le traitement semiclassique des équations afin de déterminer les valeurs de l'énergie du collision. Dans ce cas, le déphasage est approximé par Mott et al [28] par la relation suivante :

$$\eta_l(k) \simeq -\frac{\mu}{\hbar^2} \int_{r_0}^{\infty} \frac{V(R)}{\sqrt{(kR)^2 - l^2}} R dR \quad (6.16)$$

où $r_0 \approx 1/k$.

TAB. 6.1 – Comparison entre nos calculs de taux du déplacement de la raie avec les mesures expérimentales de Gallagher [74], Lwin *et al.* [76], et Harris *et al.* [77], et avec les calculs théoriques de Kielkopf [75] et Harris *et al.* [77].

Temperature T (K)	s/n (10^{-20} cm $^{-1}$ /cm $^{-3}$)	
	Ce travail	Travaux similaires
400	-0.90	-0.30 ± 0.06 [74] -0.46 [75]
500	-0.93	-0.49 ± 0.32 [74]
600	-0.97	-0.1 [76]
630	-0.98	-0.22 ± 0.07 [77]

TAB. 6.2 – Comparison entre nos calculs de taux de l’élargissement dans le coeur de la raie avec les mesures expérimentales de Gallagher [74], Lwin *et al.* [76], et avec les calculs théoriques de Kielkopf [75].

Temperature T (K)	w/n (10^{-20} cm $^{-1}$ /cm $^{-3}$)	
	Ce travail	Travaux similaires
400	0.76	0.76 ± 0.04 [74] 0.79 [75]
500	0.83	0.85 ± 0.34 [74]
600	0.89	0.80 [76]
630	0.90	

Nous avons vue dans le troisième chapitre que la variation du potentiel en fonction de la distance internucléaire R diminue rapidement à longue distance équation (4.4) pour tous les états fondamentaux et excités. Donc la condition $V(R) \ll E$ est développée sur tout l’interval de l’integral. La relation du déphasage devient :

$$\eta_l \approx \eta_l^{(6)} + \eta_l^{(8)} + \eta_l^{(10)} \quad (6.17)$$

avec

$$\eta_l^{(n)}(k) \simeq + \frac{\mu C_n k^{n-2}}{\hbar^2 l^{n-1}} f(n), \quad (6.18)$$

$$f(6) = 3\pi/16,$$

$$f(8) = 15\pi/96,$$

$$f(10) = 105\pi/768 \quad [28]$$

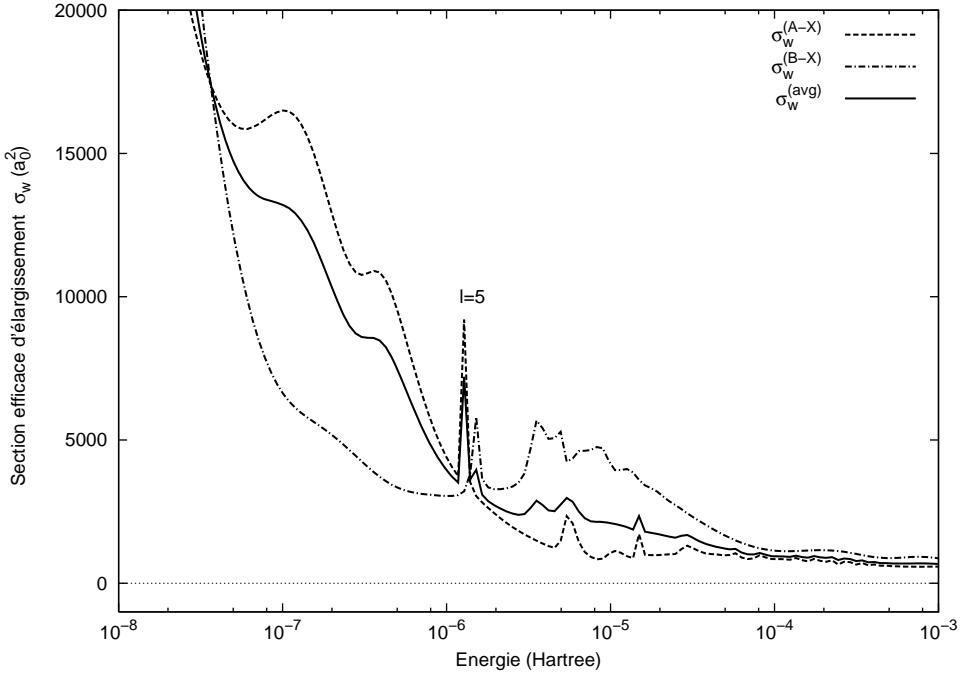


FIG. 6-1 – Energie dépendante de la section efficace de l’élargissement de la raie pour les transitions $A - X$ et $B - X$.

Dans notre travail, toutes les collisions sont supposées élastiques et binaires du fait que la gamme de température effectuées sur le gaz inert (Ne) est dans un ordre qui nous mène à négliger les effets de spin-orbit et par conséquent ne pas tenir compte des états atomiques dégénérés. Le calcul des sections efficaces de l’élargissement et du déplacement de la raie Li ($2p \rightarrow 2s$) comme est noté dans les expressions (6.6) et (6.7) doit être effectué en fonction des résultats du déphasage, qui sera calculer par l’utilisation des valeurs de l’énergie qui varie de 10^{-11} à 10^{-1} Hartree et le moment angulaire l est compris entre $[0 - 1000]$. Les résultats des calculs finalisés sont présentés dans les figures 6-1 , 6-2. Les calculs de la section efficace sont utilisée pour tracer la courbe dans la figure 6-2 avec les valeurs moyennes définies par toutes les transitions $A \rightarrow X$ et $B \rightarrow X$ qui sont calculés comme cité dans la formule (6.15).

La figure 6-1 a presque la même allure dans les trois courbes traçées. Entre ces deux limites d’énergies, on voit l’existence de plusieurs petits pics ont la forme d’une partie d’onde qui commence à apparaître à partir de l’ordre de $l = 5$.

De la même façon, la figure 6-2 montre les sections efficaces de la raie du déplacement

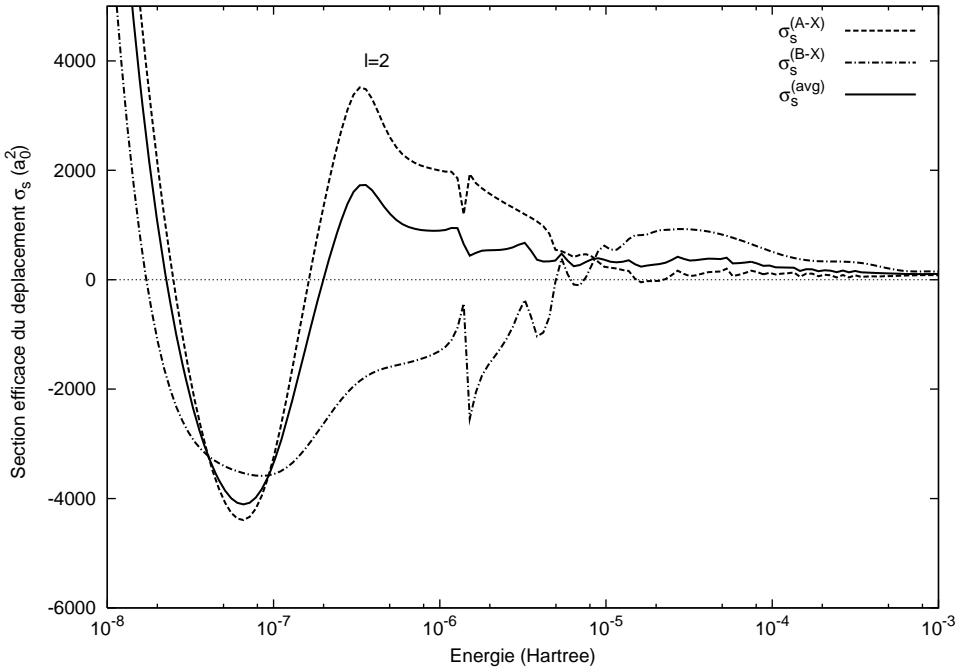


FIG. 6-2 – Energie dépendante de la section efficace du déplacement de la raie pour les transitions $A - X$ et $B - X$ avec leur valeur moyenne.

pour les transitions $A \rightarrow X$ et $B \rightarrow X$ et leurs valeurs moyennes calculées à partir de l’expression (6.15). Les courbes ont le même comportement et les grandes valeurs correspondent aux faibles énergies, puis elle contient une petite oscillation dans la partie extrême après une chute brusque de l’énergie, et devient plus faible à forte énergie.

Les taux de l’élargissement w/n et du déplacement s/n de la raie de résonance de Li quand ils sont mis dans le bain de gaz des atomes de Ne sont calculés à différentes températures, $T = 400, 500, 600, 630$ K. Pour faire une comparaison entre nos résultats et d’autres mesures expérimentales et des travaux théoriques similaires disponible dans la littérature avec notre travail, on a trouvé les études expérimentales effectuées par Gallagher et Harris [74, 77] et le deuxième type d’étude semiclassique, on note la méthode faite par Kielkopf [75] et Lwin *et al* [76]. Tous les résultats sont rassemblés dans les deux tableaux 6.1 et 6.2. On voit une bonne concordance pour les taux d’élargissement avec les mesures expérimentales en utilisant l’addition des valeurs de l’incertitude dans leurs limites et avec les valeurs des travaux théoriques, mais pour les taux du déplacement, toutes les températures 400, 600, et 630 K, présentent des valeurs divergentes sauf la

TAB. 6.3 – Coefficients de la température dépendante de taux de l’élargissement et le déplacement de la raie dans le coeur par unité de ($10^{-20} \text{ cm}^{-1}/\text{cm}^{-3}$).

Taux	a	b	c	d	e
$\frac{w}{n}$	+0.359	+1.179	-0.608	+0.204	-0.027
$\frac{s}{n}$	-0.752	-0.332	-0.058	-0.006	+0.004

valeur de 500 K. Cette divergence est due à l’utilisation du modèle théorique simplifié de Baranger qui convient aux collisions entre les atomes perturbateurs légers et les atomes radiateurs à niveaux atomiques non dégénérés.

On a trouvé une loi qui présente la variation des taux d’élargissement et du déplacement de la raie en fonction de la température T . L’intervalle de la température pour les taux est compris de $130 \leq T \leq 3000$ K. Dans cet aspect, les résultats calculés pour les deux taux sont correctement ajustés par une loi de la forme polynomial comme il est montré dans l’expression suivante :

$$\left. \begin{array}{l} \frac{w}{n} \\ \frac{s}{n} \end{array} \right\} = a + b\hat{T} + c\hat{T}^2 + d\hat{T}^3 + e\hat{T}^4, \quad (6.19)$$

où $\hat{T} = T/1000$. Les coefficients ajustés sont rassemblés dans le tableau suivant 6.3. La variation des taux effectifs d’élargissement et du déplacement de la raie avec leurs courbes ajustées sont montrés respectivement dans les figures 6-4 et la figure 6-3. Comme dernière remarque, on note que la dépendance de la température change exactement d’une façon systématique.

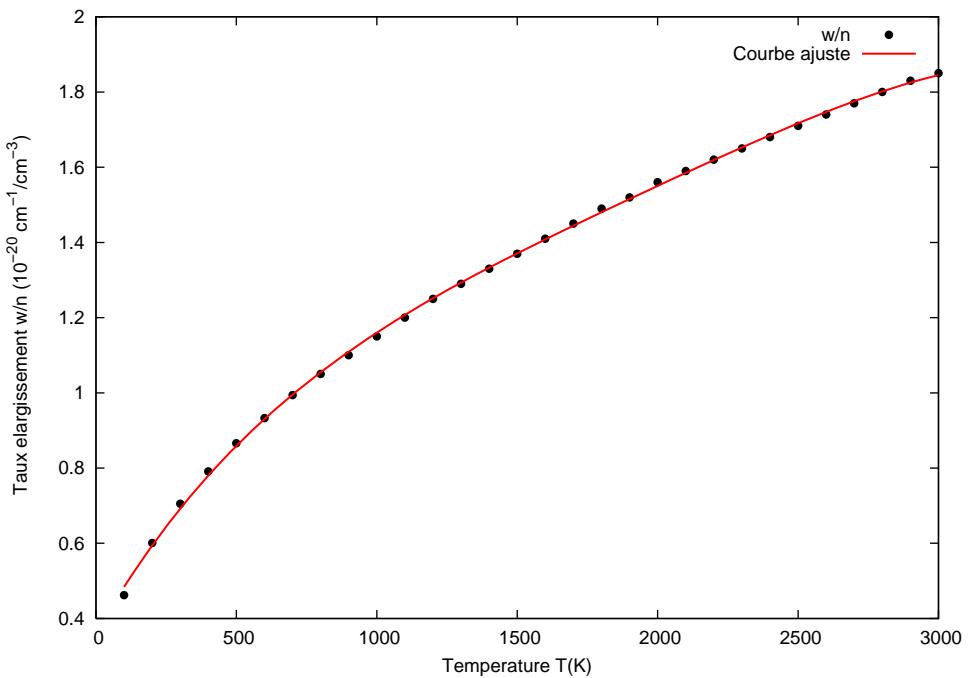


FIG. 6-3 – Température dépendante du taux de l’élargissement de la raie w/n . La raie représente une fonction numérique de correction ou fitting (6.19).

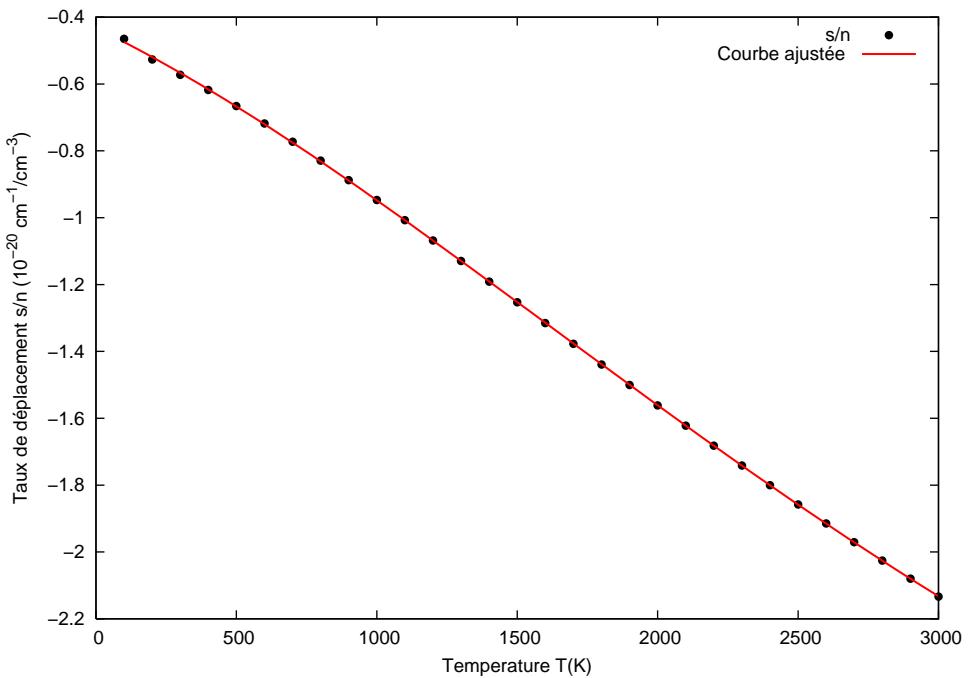


FIG. 6-4 – Température dépendante du taux de déplacement de la raie s/n . La raie représente une fonction numérique de correction ou fitting (6.19).

Chapitre 7

Conclusion

L'étude théorique quantique effectuée sur notre système *LiNe* est achevée par les résultats des profiles des spectres d'émission et d'absorption du système étudié *LiNe* en fonction des températures $130 \leq T \leq 3000\text{ K}$ dans une gamme de longueur d'onde $550 - 800\text{ nm}$. Nous avons aussi calculés l'élargissement dans le coeur et le déplacement de la raie de résonance causés par l'effet collisionnel dans un intervalle de température qui varie de $130 \leq T \leq 3000\text{ K}$. Le travail a été commencé par les calculs des énergies potentielles et les moments dipolaires de transitions. Cette étape est considérée comme une étape importante pour la suite des calculs. Les calculs des énergies potentielles avec les moments dipolaires des états moléculaires symétriques fondamental et excités $X\ ^2\Sigma$ et $A^2\Pi$, $B\ ^2\Sigma^+$ a été effectués de façon rigoureuse par l'application des méthodes ab initio *sa-casscf* et *mrci* suivit par *la correction de Davidson*. En conséquence, nous avons trouvé un satellite dans l'aile bleu à la position de 581 nm pour tout l'intervalle étudié $T \approx 1000 - 3000\text{ K}$ dans les deux sp̄ctres d'émission et d'absorption. Par contre dans l'aile rouge, le satellitte qui est près de 743 nm se trouve pour $T \approx 130 - 3000\text{ K}$ dans les spectres d'émission, et pour $T \approx 1000 - 3000\text{ K}$ dans les spectres d'absorption. Nous constatons que nos coefficients d'émission et d'absorption sont en bon accord avec les mesures expérimentales citées ci-dessus.

Bibliographie

- [1] A. Burrows, A theoretical look at the direct detection of giant planets outside the Solar System, *Nature*, 433 (2005) 261-268.
- [2] C.M. Sharp, A. Burrows, Atomic and molecular opacities for brown dwarf and giant planet atmospheres, *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 168 (2007) 140.
- [3] A.J. Burgasser, M.C. Cushing, J.D. Kirkpatrick, C.R. Gelino, R.L. Griffith, D.L.Looper, C. Tinney, R.A. Simcoe, J.J. Bochanski, M.F. Skrutskie, Fire Spectroscopy of Five Late-type T Dwarfs Discovered with the Wide-field Infrared Survey Explorer, *The Astrophysical Journal*, 735 (2011) 116.
- [4] S. Leggett, D. Saumon, M. Marley, K. Lodders, J. Canty, P. Lucas, R. Smart, C. Tinney, D. Homeier, F. Allard, The properties of the 500 K dwarf UGPS J072227.51–054031.2 and a study of the far-red flux of cold brown dwarfs, *The Astrophysical Journal*, 748 (2012) 74.
- [5] N. Allard, New line profiles of Li–H 2 for brown dwarfs, *Advances in Space Research*, 54 (2014) 1285-1289.
- [6] N. Allard, A. Nakayama, F. Stienkemeier, J. Kielkopf, G. Guillon, A. Viel, LiHe spectra from brown dwarfs to helium clusters, *Advances in Space Research*, 54 (2014) 1290-1296.
- [7] L. Blank, D.E. Weeks, Impact broadening, shifting, and asymmetry of the D 1 and D 2 lines of alkali-metal atoms colliding with noble-gas atoms, *Physical Review A*, 90 (2014) 022510.
- [8] C. Zhu, J.F. Babb, A. Dalgarno, Theoretical study of pressure broadening of lithium resonance lines by helium atoms, *Physical Review A*, 71 (2005) 052710.

- [9] C. Zhu, J.F. Babb, A. Dalgarno, Theoretical study of sodium and potassium resonance lines pressure broadened by helium atoms, *Physical Review A*, 73 (2006) 012506..
- [10] K. Alioua, M. Bouledroua, Classical and quantal studies of the satellite features in the absorption spectra of lithium (2 s- 2 p) perturbed by helium, *Physical Review A*, 74 (2006) 032711.
- [11] K. Alioua, M. Bouledroua, A. Allouche, M. Aubert-Frécon, Far-wing profile of photoabsorption spectra of Na (3s–3p) atoms perturbed by helium, *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 41 (2008) 175102.
- [12] H. Boutarfa, K. Alioua, M. Bouledroua, A.-R. Allouche, M. Aubert-Frécon, Photoabsorption profile and satellite features of the potassium (4 s- 4 p) transition perturbed by ground-state helium atoms, *Physical Review A*, 86 (2012) 052504.
- [13] F. Bouhadjar, K. Alioua, M. Bouazza, M. Bouledroua, Rubidium D1 and D2 atomic lines' pressure broadened by ground-state helium atoms, *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 47 (2014) 185201.
- [14] D. Mullamphy, G. Peach, V. Venturi, I. Whittingham, S. Gibson, Collisional broadening of alkali doublets by helium perturbers, *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 40 (2007) 1141.
- [15] R. Scheps, C. Ottinger, G. York, A. Gallagher, Continuum spectra and potentials of Li–noble gas molecules, *The Journal of Chemical Physics*, 63 (1975) 2581-2590.
- [16] M.D. Havey, S. Frolking, J.J. Wright, L.C. Balling, Experimentally determined potential curves for the X₂ sigma and A₂ pi states of NaNe, *Physical Review A*, 24 (1981) 3105.
- [17] L. Balling, J. Wright, M.D. Havey, Experimental potentials for Li-He and Li-Ne molecules, *Physical Review A*, 26 (1982) 1426.
- [18] W. Behmenburg, A. Kaiser, F. Rebentrost, M. Jungen, M. Smit, M. Luo, G. Peach, Optical transitions in excited alkali + rare gas collision molecules and related interatomic potentials, *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 31 (1998) 689.

- [19] M. Rosenberry, B. Stewart, Pressure broadening of the Li 2s–3d transition by Ne and Ar, *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 44 (2011) 055207.
- [20] J. Grosser, O. Hoffmann, F. Rebentrost, E. Tiemann, The, and potentials of NaNe from a combined analysis of optical collision and spectroscopic data, *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 47 (2014) 165102.
- [21] G.D. Hager, G.E. Lott, A.J. Archibald, L. Blank, D.E. Weeks, G.P. Perram, High pressure line shapes for Cs D 1 and D 2 lines and empirically informed interaction potentials, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 147 (2014) 261-273.
- [22] C.R. Mason, An evaluation of model potential and pseudopotential methods for the calculation of interatomic potentials, in, University of London, 1991.
- [23] Havey M D Private Communication to Mason C R [22].
- [24] M. Born, R. Oppenheimer, Zur quantentheorie der molekeln, *Annalen der Physik*, 389 (1927) 457-484.
- [25] E. Schrödinger, *Ann. Phys.* 79, 361 (1926).
- [26] H. Friedrich, *Theoretical Atomic Physics*, (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1990).
- [27] M. Abramowitz, I.A. Stegun, *Handbook of mathematical functions : with formulas, graphs, and mathematical tables*, Courier Corporation, 1964.
- [28] N.F. Mott, H.S.W. Massey, *The theory of atomic collisions*, Clarendon Press Oxford, 1965.
- [29] B.H. Bransden and C.J. Joachim, *Physics of Atoms and Molecules*, (Longman, New York, 1986).
- [30] K. Sando, A. Dalgarno, The absorption of radiation near 600 Å by helium, *Molecular Physics*, 20 (1971) 103-112.
- [31] H.K. Chung, M. Shurgalin, J. Babb, Absorption spectra of broadened sodium resonance lines in presence of rare gases, in : *AIP Conference Proceedings*, AIP, 2002, pp. 211-215.
- [32] J.N.R. Côté, Ultra-cold collisions of identcial atoms, in, Massachusetts Institute of Technology, 1995.

- [33] J.D. Jackson, Classical Electrodynamics John Wiley & Sons, Inc., New York, (1999).
- [34] L.I. Schiff, Quantum Mechanics, (McGraw-Hill, Singapore, 1968).
- [35] R.O. Doyle, The continuous spectrum of the hydrogen quasi-molecule, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 8 (1968) 1555-1569.
- [36] F. Reif, Statistical thermal physics, McGraw-Hill Kogakusha, 1965.
- [37] G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. I : Spectra of Diatomic Molecules, (D. van Nostrand Co., Princeton, 1963).
- [38] D. R. Hartree, Proc. Cambridge. Philos. Soc., 24, 88-132 (1928).
- [39] V. Fock, Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems, Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, 61 (1930) 126-148.
- [40] Slater, J.C. Phys. Rev. 1930, 48, 35. (b) Slater, J.C. Adv. Quantum Chem. 1972, 6, 1
- [41] Hirst, D.M. A computational Approach to Chemistry, Blackwell Scientific Publications, John P. Simons Ed. 1990
- [42] Mulliken, R.S. Phys. Rev. 1928, 32, 186 ; Mulliken, R.S. Phys. Rev. 1928, 32, 761 ; Mulliken, R.S. Phys. Rev. 1929, 33, 730
- [43] Roothan, C.C.J. Rev. Mod. Phys. 1951, 23, 69
- [44] J.C. Slater, Atomic shielding constants, Physical Review, 36 (1930) 57.
- [45] (a) Boys, S.F. Proc. Roy. Soc. (London), 1950, A200, 542. (b) Boys, S.F. ; Bernardi, F. Molec. Phys. 1970, 19, 553.2
- [46] L. Landau, E. Lifschitz, Physique théorique ("Landau-Lifchitz"), Tome III : Mécanique quantique. Théorie non relativiste, Éditions Mir, Moscow, (1967).
- [47] Boys, S. F. and F. d. Bernardi (1970). "The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors." Molecular Physics 19(4) : 553-566.
- [48] B. Podolsky, Quantum-mechanically correct form of Hamiltonian function for conservative systems, Physical Review, 32 (1928) 812.
- [49] H.J. Werner, E.A. Reinsch, The self-consistent electron pairs method for multiconfiguration reference state functions, The Journal of Chemical Physics, 76 (1982) 3144-3156.

- [50] H.J. Werner, P.J. Knowles, A second order multiconfiguration SCF procedure with optimum convergence, *The Journal of Chemical Physics*, 82 (1985) 5053-5063.
- [51] P.J. Knowles, H.-J. Werner, An efficient second-order MC SCF method for long configuration expansions, *Chemical physics letters*, 115 (1985) 259-267.
- [52] H.J. Werner, P.J. Knowles, An efficient internally contracted multiconfiguration–reference configuration interaction method, *The Journal of Chemical Physics*, 89 (1988) 5803-5814.
- [53] P.J. Knowles, H.-J. Werner, An efficient method for the evaluation of coupling coefficients in configuration interaction calculations, *Chemical physics letters*, 145 (1988) 514-522.
- [54] D.E. Woon, T.H. Dunning Jr, Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. IV. Calculation of static electrical response properties, *The Journal of Chemical Physics*, 100 (1994) 2975-2988.
- [55] E.R. Davidson, D.W. Silver, Size consistency in the dilute helium gas electronic structure, *Chemical physics letters*, 52 (1977) 403-406.
- [56] H.-J. Werner, P.J. Knowles, R. Lindh, F.R. Manby, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, G. Rauhut, R.D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D.L. Cooper, M.J.O. Deegan, A.J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, G. Hetzer, A.W. Lloyd, S.J. McNicholas, W. Meyer, M.E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, R. Pitzer, U. Schumann, H. Stoll, A.J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, molpro, version 2002.6, a package of ab initio programs.
- [57] S. Bouchoucha, K. Alioua, M. Bouledroua, Pressure-broadened atomic Li(2s-2p) line perturbed by ground neon atoms in the spectral wings and core, *Chinese Physics B*, 26 (2017) 073202.
- [58] J. Mitroy, J.-Y. Zhang, Long-range dispersion interactions. II. Alkali-metal and rare-gas atoms, *Physical Review A*, 76 (2007) 032706.
- [59] R.B. Bernstein, *Atom-Molecule Collision Theory*, (Plenum Press, New York, 1979).
- [60] P. Dehmer, L. Wharton, Absolute Total Scattering Cross Sections for ${}^7\text{Li}$ on He, Ne, Kr, and Xe, *The Journal of Chemical Physics*, 57 (1972) 4821-4835.

- [61] E. Czuchaj, F. Rebentrost, H. Stoll, H. Preuss, Semi-local pseudopotential calculations for the adiabatic potentials of alkali-neon systems, *Chemical physics*, 136 (1989) 79-94.
- [62] I.S. Kerkines, A. Mavridis, An Accurate Description of the LiNe X 2sigma, A 2pi, and B 2sigma States, *The Journal of Physical Chemistry A*, 105 (2001) 1983-1987.
- [63] C. Lee, M. Havey, Laser spectroscopy of the 3s 2-2p 2pi transition in LiNe, *Physical Review A*, 43 (1991) 6066.
- [64] J. Szudy, W.E. Baylis, Profiles of line wings and rainbow satellites associated with optical and radiative collisions, *Physics reports*, 266 (1996) 127-227.
- [65] X. Chu, A. Dalgarno, Molecular transition moments at large internuclear distances, *Physical Review A*, 66 (2002) 024701.
- [66] B. Numerov, *Publs. observatoire central astrophys, Russ*, 2 (1933) 188.
- [67] J. Quiroz González, D. Thompson, Getting started with Numerov's method, *Computers in Physics*, 11 (1997) 514-515.
- [68] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, *Numerical recipes*, cambridge University Press, cambridge, 1989.
- [69] P. Herman, K. Sando, Theoretical study of wings of resonance lines of lithium and sodium perturbed by rare gases, *The Journal of Chemical Physics*, 68 (1978) 1153-1160.
- [70] K. Sando, The emission of radiation near 600 Å by helium, *Molecular Physics*, 21 (1971) 439-447.
- [71] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, J. Chipperfield, *Numerical recipes : the art of scientific computing* : Cambridge University Press, Cambridge, 1986 (ISBN 0-521-30811-9). xx+ 818 pp. Price £ 25.00, in, Elsevier, 1987.
- [72] M. Baranger, Simplified quantum-mechanical theory of pressure broadening, *Physical Review*, 111 (1958) 481.
- [73] J. Szudy, W. Baylis, Unified Franck-Condon treatment of pressure broadening of spectral lines, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 15 (1975) 641-668.

- [74] A. Gallagher, Noble-gas broadening of the Li resonance line, *Physical Review A*, 12 (1975) 133.
- [75] J.F. Kielkopf, Predicted alkali collision broadening by noble gases based on semiempirical potentials, *Journal of Physics B : Atomic and Molecular Physics*, 9 (1976) L547.
- [76] N. Lwin, D. McCartan, E. Lewis, The determination of collision damping constants, *The Astrophysical Journal*, 213 (1977) 599-606.
- [77] M. Harris, N. Lwin, D. McCartan, The shift of the atomic resonance lines of lithium by noble gases, *Journal of Physics B : Atomic and Molecular Physics*, 15 (1982) L831.

Annexe

Article publié

Dans cet Annexe, nous présentons l'article qui contient notre travail

Pressure-broadened atomic Li(2s-2p) line perturbed by ground neon atoms in the spectral wings and core

Sabri Bouchoucha^{1,†}, Kamel Alioua², and Moncef Bouledroua³

¹ Physics Department, Badji Mokhtar University, B. P. 12, Annaba 23000, Algeria

² Laboratoire de Physique de la Matière et du Rayonnement, Chérif Messaidia University, B. P. 1553, Souk-Ahras 41000, Algeria

³ Laboratoire de Physique des Rayonnements, Badji Mokhtar University, B. P. 12, Annaba 23000, Algeria

(Received 20 February 2017; revised manuscript received 31 March 2017; published online 27 May 2017)

Full quantum calculations are performed to investigate the broadening profiles of the atomic lithium Li(2s-2p) resonance line induced by interactions with ground Ne ($2s^2 2p^6$) perturbers in the spectral wings and core. The $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$, and $B^2\Sigma^+$ potential-energy curves of the two first low lying LiNe molecular states, as well as the corresponding transition dipole moments, are determined with *ab initio* methods based on the SA-CASSCF-MRCI calculations. The emission and absorption coefficients in the wavelength range 550–800 nm and the line-core width and shift are investigated theoretically for temperatures ranging from 130 K to 3000 K. Their temperature dependence is analyzed, and the obtained results are compared with the previous experimental measurements and theoretical works.

Keywords: pressure broadening, emission and absorption coefficients, linewidth, lineshift

PACS: 32.80.-t, 31.50.Bc, 31.50.Df, 32.70.Jz

DOI: [10.1088/1674-1056/26/7/073202](https://doi.org/10.1088/1674-1056/26/7/073202)

1. Introduction

Currently, the main properties of the brown-dwarf and extrasolar-planet atmospheres are mostly extracted from the resonance lines of the alkali-metal atoms broadened by collisions with rare-gas atoms.^[1–4] Information on the temperatures, densities, albedos, and composition of such atmospheres is contained in their observed spectral profiles. The interpretations of these profiles are based on models of the line pressure broadening.^[5–14] Detailed knowledge of the line profiles as a function of temperature can be obtained from semiclassical^[5–7] and full quantum^[8–14] calculations using accurate molecular potential-energy curves (PECs) and transition dipole moments (TDMs) for the alkali-rare gas systems. The temperature dependence of the broadened line shape can then be used as valuable diagnostics of the extrasolar objects.

There are various recent theoretical studies of the alkali lines broadened by rare gases. These studies have employed semiclassical^[5–7] and quantum^[8–14] theories over a limited temperature domain. There are also some laboratory measurements of the broadened alkali lines in the wings. Generally, in these experiments, the alkali vapor is maintained in a fluorescence cell containing a rare-gas buffer, and the temperature of the cell is varied while keeping the alkali density constant. The alkali atoms are excited to the 2P states by a continue-wave dye laser tuned to an appropriate wavelength close to the D lines. The fluorescence intensities of the alkali resonance lines induced by the buffer-gas in the wings are measured as a function of the wavelength and cell temperature. Various technical methods are used, namely, the laser

induced fluorescence,^[15–17] the two-step laser excitation,^[18] the Doppler free two-photon spectroscopy,^[19] the combination of the scattering and laser-spectroscopic measures,^[20] and the high resolution laser spectroscopy including rotational analysis.^[21]

In the present particular case, the quantal computations of the LiNe emission spectra made by Mason,^[22] based on PECs and TDMs computed by two different methods, namely, the model potential and pseudopotential, are in clear disagreement with the available experimental data measured at $T = 670$ K by Scheps *et al.*^[15] and at $T = 130$ K, 300 K, and 670 K by Havey *et al.*^[23]

In this paper, we perform full quantum-mechanical calculations of the far-wing emission and absorption coefficients and line-core width and shift of the Li(2p-2s) resonance spectral line. For these calculations, we have chosen to use the potential-energy curves and transition dipole moments of the LiNe quasimolecule generated with the *ab initio* methods, in which we adopt the state-averaged complete active space self-consistent field (SA-CASSCF) with the multireference configuration interaction (MRCI) procedures. We present the results for temperatures lying between 130 K and 3000 K and compare the obtained emission profiles with those measured by Scheps *et al.*^[15] and Havey *et al.*^[23] We further present the linewidth and shift results and compare them with the available theoretical and experimental data.

[†]Corresponding author. E-mail: bsa_ur@yahoo.fr

2. Pressure broadening

In the assumption of low densities, one may consider only binary collisions between lithium atoms evolving in a bath made of ground Ne atom. The study of the interaction between the atomic species of the gas mixture in thermal equilibrium is then reduced to the one of the temporarily formed LiNe quasi-molecules. For a given mixture, the spectra of the optical transitions of the lithium resonance line are broadened due to elastic collisions of Li(2p-2s) with Ne. This broadening phenomenon is reflected by the appearance of satellite structures in the far wings, which is generally accompanied by the width and shift of the line core.

In the following subsections, we are specifically interested in the emission and absorption profiles in the wings and the calculation of the linewidth and lineshift of the Lorentzian profile in the core.

2.1. In the wings

2.1.1. Emission profile

The Li(2s) Ne and Li(2p) Ne quasi-molecular systems have three molecular low-lying states, namely, the ground state $X^2\Sigma^+$ and the excited states $A^2\Pi$ and $B^2\Sigma^+$. As will be shown below, both X and B states are dominantly repulsive whereas the A state exhibits a shallow well. In such a case, one may consider at a given temperature T the free-free (ff) transitions between the $B \rightarrow X$ and $A \rightarrow X$ states and the bound-free (bf) transitions between the $A \rightarrow X$ states.

The free-free reduced emission coefficients $k_r^{ff}(\nu)$ at a frequency ν , corresponding to the transitions from the excited (e) to ground (g) continuum levels, at temperature T are given by [24–26]

$$k_r^{ff}(\nu) = \frac{64\pi^4\nu^3}{3hc^3}\omega \left(\frac{h^2}{2\pi\mu k_B T} \right)^{3/2} \times \int_0^\infty d\varepsilon_e \sum_J (2J+1) |\langle u_e^{\varepsilon J} | D(R) | u_g^{\varepsilon J} \rangle|^2 \times \exp\left(-\frac{\varepsilon_e}{k_B T}\right). \quad (1)$$

Moreover, the bound-free reduced emission coefficients $k_r^{bf}(\nu)$ derived for the transitions from a set of upper bound levels to all lower continuum levels are expressed by

$$k_r^{bf}(\nu) = \frac{64\pi^4\nu^3}{3hc^3}\omega \left(\frac{h^2}{2\pi\mu k_B T} \right)^{3/2} \times \sum_{vJ} (2J+1) |\langle u_e^{vJ} | D(R) | u_g^{\varepsilon J} \rangle|^2 \times \exp\left(-\frac{\varepsilon_e}{k_B T}\right). \quad (2)$$

The symbols c and h have their usual meanings; k_B is Boltzmann's constant, and μ is the reduced mass of the interacting

atoms. The integer numbers v and J are the vibrational and rotational quantum numbers, respectively. The transition energy is related to the energy levels of the upper ε_e and lower ε_g states by the relationship

$$\hbar\nu = \varepsilon_e - \varepsilon_g + h\nu_0, \quad (3)$$

with ν_0 being the resonance line frequency. The transition probabilities corresponding to the $A^2\Pi$ and $B^2\Sigma^+$ states are $\omega = 2/3$ and $\omega = 1/3$, respectively. The function $D(R)$, which depends on the internuclear separation R , represents the transition dipole moments. It assures the allowed transitions between the molecular states. We adopt here the approximation $J_u \simeq J_l = J$ justified by the involvement of large values of the rotational quantum numbers J . Moreover, the wavefunctions $u(R)$, appearing in both Eqs. (1) and (2), are the solutions of the radial wave equation

$$\frac{d^2u(R)}{dR^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[\varepsilon - V(R) - \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} \right] u(R) = 0, \quad (4)$$

where $V(R)$ is the electronic potential energy of the LiNe system at hand and ε is the energy of the relative motion. Note that the free wavefunctions $u(R) = u^{\varepsilon J}(R)$ are energy-normalized, while the bound wavefunctions $u(R) = u^{vJ}(R)$ are space-normalized, and both ε and $V(R)$ are measured with respect to the respective dissociation limits.

2.1.2. Absorption profile

To diagnose the absorption profiles, one has to consider the free-free and free-bound transitions between the molecular states $A^2\Pi \leftarrow X^2\Sigma^+$ and the free-free $B^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Sigma^+$ transitions.

The free-free reduced absorption coefficients $\alpha_r^{ff}(\nu)$ at temperature T are given by [10,12]

$$\alpha_r^{ff}(\nu) = \frac{8\pi^3\nu}{3c}\omega \left(\frac{h^2}{2\pi\mu k_B T} \right)^{3/2} \times \int_0^\infty d\varepsilon_e \sum_J (2J+1) |\langle u_e^{\varepsilon J} | D(R) | u_g^{\varepsilon J} \rangle|^2 \times \exp\left(-\frac{\varepsilon_e}{k_B T}\right), \quad (5)$$

and the free-bound reduced absorption coefficients $\alpha_r^{fb}(\nu)$ are expressed by

$$\alpha_r^{fb}(\nu) = \frac{8\pi^3\nu}{3c}\omega \left(\frac{h^2}{2\pi\mu k_B T} \right)^{3/2} \times \sum_{vJ} (2J+1) |\langle u_e^{vJ} | D(R) | u_g^{\varepsilon J} \rangle|^2 \times \exp\left(-\frac{\varepsilon_g}{k_B T}\right). \quad (6)$$

2.2. In the line core

Within the impact approximation, the elastic collisional broadening in the line core has been studied quantum mechanically by Baranger^[27] and, thereafter, by Szudy and Baylis^[28] and Allard and Kielkopf.^[29] According to the simplified Baranger model, the full width at half maximum w and the shift s of the line are both interrelated by the relationship^[28]

$$\frac{w}{2} + is = n \left\langle \frac{\pi \hbar}{\mu k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \{ 1 - \exp [2i(\eta_l^e - \eta_l^g)] \} \right\rangle_{av}, \quad (7)$$

where η_l^e and η_l^g are the elastic phase shifts corresponding to the upper and lower molecular states, respectively. They depend on the angular momentum l and wavenumber k , which is linked to the relative energy $E = (\hbar k)^2 / 2\mu$ of the colliding atoms. In the above expression, the symbol $\langle \dots \rangle_{av}$ means the average taken over a Maxwellian velocity distribution. It can easily be shown that both linewidth w and lineshift s depend on the number density n of the foreign Ne atoms and are usually expressed by their rates given by the integral forms in terms of the dimensionless ratio $x = E/k_B T$ ^[27,30]

$$\frac{w}{n} = +4 \sqrt{\frac{k_B T}{2\mu\pi}} \int_0^\infty x \sigma_w(x) \exp(-x) dx, \quad (8)$$

$$\frac{s}{n} = -4 \sqrt{\frac{k_B T}{2\mu\pi}} \int_0^\infty x \sigma_s(x) \exp(-x) dx, \quad (9)$$

where σ_w and σ_s are the linewidth and lineshift cross sections, respectively,

$$\sigma_w = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 (\eta_l^e - \eta_l^g), \quad (10)$$

$$\sigma_s = \frac{\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin [2(\eta_l^e - \eta_l^g)]. \quad (11)$$

The energy-dependent phase shifts $\eta_l = \eta_l(E)$ are obtained by solving the radial wave equation (4), with J being substituted by l and forcing the free wavefunctions $u(R)$ to behave asymptotically like

$$u(R) \sim \sin \left(kR - \frac{1}{2}l\pi + \eta_l \right). \quad (12)$$

In this case, the linewidth and lineshift cross sections $\sigma_{w,s}$ are evaluated as the weighted average cross sections

$$\sigma_{w,s} = \frac{1}{3} \sigma_{w,s}^{(B-X)} + \frac{2}{3} \sigma_{w,s}^{(A-X)}, \quad (13)$$

where $\sigma_{w,s}^{(B-X)}$ and $\sigma_{w,s}^{(A-X)}$ correspond to the allowed transitions $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ and $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$, respectively.

The line profiles in the wings and the Lorentzian profiles in the line core are significantly influenced by the electronic interaction potentials $V(R)$ and the transition dipole moments $D(R)$, which both should be carefully determined.

3. Potential-energy curves and transition dipole moments

The accuracy of the spectral profiles is strongly related to the quality of the LiNe potential-energy curves and transition dipole moments that will be determined below. When the Li atom, either in the ground ($2s$) 2S or the first excited ($2p$) 2P state, interacts with the ground $Ne(2s^2 2p^6 {}^1S)$ atom, they both approach each other along one of the molecular curves $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$, and $B^2\Sigma^+$.

In order to determine the potential-energy curves involved in the LiNe interactions and the corresponding transition dipole moments $D_{\Sigma-\Sigma}(R)$ and $D_{\Pi-\Sigma}(R)$, we have performed MRCI calculations^[31,32] using reference functions derived from the SA-CASSCF approach^[33,34] and the Dunning augmented correlation consistent polarized core/valence quadrupole zeta (AUG-CC-PCVQZ) basis on the Li and Ne atoms.^[35] Among the 13 electrons of the LiNe molecule, only two inner electrons from the Ne atom are frozen in the subsequent calculations, so 11 valence electrons are explicitly treated. The active space, at long range, contains the following orbitals: 5σ corresponding to $Li(1s, 2s, 2p_0)$, $Ne(2s, 2p_0)$ and 4π corresponding to $Li(2p_{\pm})$, $Ne(2p_{\pm})$. These 9 active orbitals are distributed among irreducible representations a_1 , b_1 , b_2 , and a_2 of the C_{2v} symmetry as follows: 6, 2, 2, 0. The Davidson correction is introduced to estimate the effect of the higher-order excitations.^[36] The basis-set superposition error (BSSE) has also been corrected via the counterpoise procedure.^[37] All the calculations are performed using the quantum-chemistry package MOLPRO.^[38] The computations of the potential curves and dipole moments are performed over the interval $1 \text{ \AA} \leq R \leq 21 \text{ \AA}$.

The computed potential data points for the $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$, and $B^2\Sigma^+$ states are smoothly connected to the long-range form

$$V(R) \sim -\frac{C_6}{R^6} - \frac{C_8}{R^8} - \frac{C_{10}}{R^{10}} \quad (14)$$

beyond $R \geq 21 \text{ \AA}$. In the above equation, the constant parameters C_6 , C_8 , and C_{10} are the well-known dispersion coefficients. For the construction of the three X, A, and B states in their long-range regions, the adopted values of the dispersion coefficients C_n ($n = 6, 8$, and 10) are those calculated by Mitroy and Zhang,^[39] which are listed in Table 1. The generated PECs are shown in Fig. 1. According to these curves, one may notice that both X and B states are mostly repulsive, whereas the A state exhibits a very shallow well.

Table 1. Adopted dispersion coefficients into the LiNe potential constructions. All the data are given in atomic units.

Dispersion coefficients	Molecular states		
	$X^2\Sigma^+$	$A^2\Pi$	$B^2\Sigma^+$
C_6	4.379×10^1	5.492×10^1	9.822×10^1
C_8	2.229	7.522×10^2	1.549×10^4
C_{10}	1.531×10^5	3.586×10^4	1.849×10^6

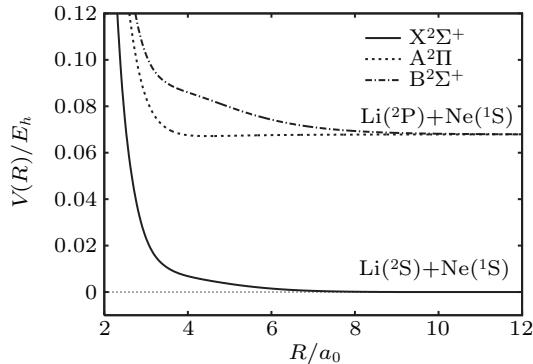


Fig. 1. The LiNe potentials $V(R)$ for the ground $X^2\Sigma^+$ and excited $A^2\Pi$ and $B^2\Sigma^+$ molecular states.

For the ground $X^2\Sigma^+$ state, we have found a well depth $D_e = 5.535 \text{ cm}^{-1}$ occurring at the equilibrium position $R_e = 5.398 \text{ \AA}$. From the measured absolute total scattering cross sections, Dehmer and Wharton^[40] fitted the obtained X-state curve to the Buckingham–Corner (6,8) potential and determined $D_e = 9.61 \pm 2.11 \text{ cm}^{-1}$ and $R_e = 4.979 \pm 0.217 \text{ \AA}$. However, using the extrapolated complete basis set limit, Kerkines and Mavridis^[41] calculated the values $D_e = 7.68 \text{ cm}^{-1}$ and $R_e = 5.2 \text{ \AA}$. This indicates that the obtained values are acceptable.

For the first excited state $A^2\Pi$, we have determined a binding energy $D_e = 190.87 \text{ cm}^{-1}$ around the position $R_e = 2.328 \text{ \AA}$. Both data can be compared with the measured values $D_e = 212 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ and $R_e = 2.307 \pm 0.011 \text{ \AA}$ of Lee and Havey^[42] and $D_e = 225 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$ and $R_e = 3.223 \text{ \AA}$ of Balling *et al.*^[17]

For the second excited molecular state $B^2\Sigma^+$, the potential parameters $D_e = 2.729 \text{ cm}^{-1}$ and $R_e = 7.303 \text{ \AA}$ demonstrate that the potential is very shallow and the values are quantitatively closer to those obtained theoretically by Kerkines and Mavridis,^[41] namely, $D_e = 3.7 \text{ cm}^{-1}$ and $R_e = 7.1 \text{ \AA}$. The corresponding data, $D_e = 3.2 \text{ cm}^{-1}$ and $R_e = 7.144 \text{ \AA}$, have also been determined by Czuchaj *et al.*^[43] Furthermore, the calculations reveal that the molecular states $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$, and $B^2\Sigma^+$ can hold 1, 6, and 1 bound vibrational levels, respectively. The rotationless vibrational energy levels are displayed in Table 2.

Table 2. Calculated rotationless vibrational energy levels $E(v, J=0)$, in units of cm^{-1} , relative to the $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$, and $B^2\Sigma^+$ LiNe quasi-molecule.

v	$X^2\Sigma^+$	$A^2\Pi$	$B^2\Sigma^+$
0	-2.141	-144.617	-0.944
1		-79.660	
2		-38.897	
3		-14.748	
4		-3.303	
5		-0.097	

One can exploit these potential curves to predict the number of satellite structures and their positions on the spectra by

adopting the classical rule that assumes satellites appear where the curves of the potential differences between the ground and excited states present extrema. The potential differences, converted to wavelengths, are plotted in Fig. 2 against the internuclear distance R . The difference $(V_A - V_X)$ exhibits a pronounced extremum around the wavelength 761 nm at the position near $3.41a_0$, whereas the difference $(V_B - V_X)$ shows another extremum close to the value 574 nm at the separation distance $3.6a_0$. From these differences, one may conclude that the potential short-range regions are expected to affect considerably the properties of the predicted satellites and reveal that the first and the second satellites originated from the A–X and B–X transitions in the red and blue wings, respectively.

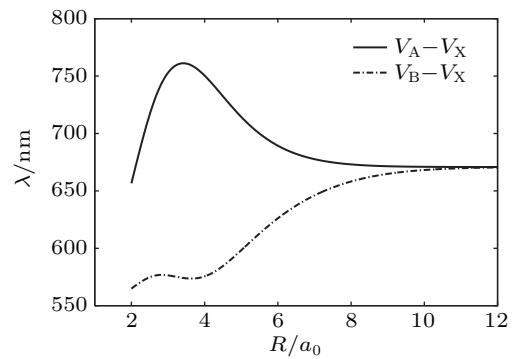


Fig. 2. The LiNe difference potentials in units of wavelengths as a function of the internuclear distance R .

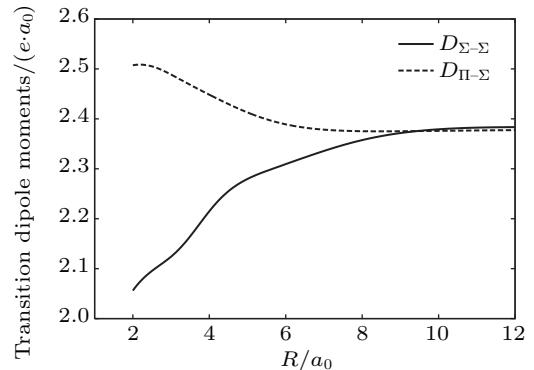


Fig. 3. Transition dipole moments $D_{\Sigma-\Sigma}(R)$ and $D_{\Pi-\Sigma}(R)$ as a function of the internuclear distance R .

On the other hand, the transition dipole moments $D_{\Sigma-\Sigma}(R)$ and $D_{\Pi-\Sigma}(R)$ are correlated to the transitions between the A and B excited states and the ground X state, respectively. They have been computed in this work by using the MRCI wavefunctions. In particular, as proposed by Chu and Dalgarno,^[44] the transition dipole moments behave at large distances like

$$D(R) \sim D_\infty (1 + \gamma/R^3). \quad (15)$$

The calculated TDM at infinity is $D_\infty = 2.38 \text{ a.u.}$, and the constant γ appearing in formula (15) is equal to $-\delta(v_0)$ for

the $\Pi-\Sigma$ transitions and $\gamma = +2\delta(v_0)$ for the $\Sigma-\Sigma$ transitions, with $\delta(v_0) = 2.68a_0^3$ being the dynamic polarizability of the dominant gas Ne at the resonance frequency v_0 of the alkali metal Li.^[44] The constructed LiNe transition dipole moments are displayed in Fig. 3.

4. Results and discussion

The potential-energy curves and transition dipole moments correctly built in the preceding section can now be used in the computation of the emission and absorption profiles and the linewidth and lineshift of the Lorentzian line core profile.

4.1. Computational details

The calculation of the reduced emission and absorption coefficients, including all the bound and quasi-bound levels, is carried out for all temperatures with a frequency step size $\Delta\nu = 10 \text{ cm}^{-1}$. The rotational quantum number J does not exceed the values 250 and 15 for the free-free and free-bound transitions, respectively. The mathematical integrals appearing in Eqs. (1) and (5) are evaluated with the Gauss–Laguerre quadrature in which 100 weighted points are used.^[45] The radial wave equation (4) is solved numerically with the Numerov algorithm,^[46] and the matrix elements are computed using the Simpson rule with equally spaced intervals $\Delta R = 0.01a_0$.

In addition, the possible values of the angular momentum l needed in the calculation of the cross sections, defined in Eqs. (10) and (11), vary from 0 to 1000. The very large values of the angular momentum l involved in these equations are treated semiclassically from some cutoff value l_c to be determined for each value of the colliding energy E . Consequently, the phase shifts can be approximated by^[47]

$$\eta_l(k) \simeq -\frac{\mu}{\hbar^2} \int_{R_0}^{\infty} \frac{V(R)}{\sqrt{(kR)^2 - l^2}} R dR, \quad (16)$$

with $R_0 \approx 1/k$. If the potential $V(R)$ is assumed to decrease rapidly in the field of large values of R , then the condition $V(R) \ll E$ is fulfilled in the interval of integration. For the LiNe molecule, the long-range potential is given by Eq. (14) for the ground and excited states, then the expression of the phase shift (16) is reduced to the sum of partial phase shifts

$$\eta_l \approx \eta_l^{(6)} + \eta_l^{(8)} + \eta_l^{(10)}, \quad (17)$$

with

$$\eta_l^{(n)}(k) \simeq +\frac{\mu C_n k^{n-2}}{\hbar^2 l^{n-1}} f(n), \quad (18)$$

where $f(6) = 3\pi/16$, $f(8) = 15\pi/96$, and $f(10) = 105\pi/768$.^[47]

4.2. Emission profiles

The full quantum-mechanical LiNe emission profiles around the wavelength $\lambda_0 = 670.8 \text{ nm}$ result from the $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$ and $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ transitions. Keeping in mind that the ground X and excited B molecular states are mostly repulsive, which is not the case of the excited A state, the most probable transitions are therefore of the free-free or bound-free type. The computed spectra, as displayed in Fig. 4, are particularly presented around the resonance line in the wavelength interval 550–800 nm at six different temperatures $T = 130 \text{ K}$, 300 K , 670 K , 1000 K , 2000 K , and 3000 K . Moreover, the calculations show that the red side comes from the contributions of the free-free and bound-free $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$ transitions, while the blue side of the resonance line arises exclusively from the free-free $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ transitions.

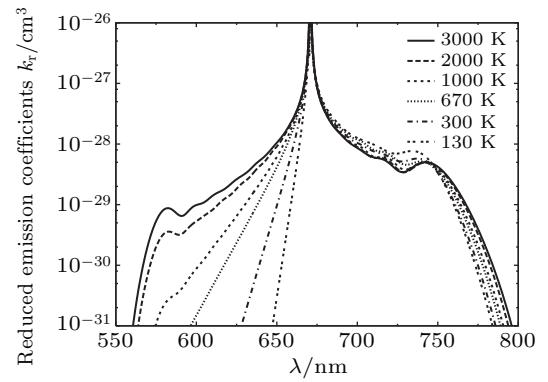


Fig. 4. The full quantum-mechanical reduced emission coefficients at different temperatures.

In building the red wings of the emission spectra, the calculations reveal that the bound-free contributions dominate the majority of the red wings at the lowest temperatures and decrease rapidly for higher wavelengths. On the other hand, the free-free contributions, though they complement the bound-free ones, dominate the red wings near the line center, but diminish quickly in importance as the wavelength increases. An immediate consequence of these considerations is that a significant increase of temperature generates the decrease of the relative importance due to bound-free and free-free contributions.

A detailed analysis of Fig. 4 shows that the wings of the LiNe emission spectra have a decreasing allure from the unperturbed resonance line and fall to the extreme values of the wavelengths. The spectra exhibit satellite structures in both sides of the resonance line. They show in particular undulations at higher temperatures, which disappear practically in the blue wings as the temperature decreases.

The red wings spectra exhibit a satellite around the wavelength 743 nm, which moves slowly at low temperatures towards the line center. On the other hand, a satellite arises in the blue side in the vicinity of the wavelength 581 nm, which vanishes at lower temperatures below $T = 670 \text{ K}$.

The precision of the present calculations is checked by comparing the determined spectra at different temperatures with available experimental and theoretical results. Indeed, to the best of our knowledge, the only available experimental results of the LiNe emission profiles are those measured experimentally by Scheps *et al.*^[15] and Havey *et al.*^[23] Figure 5 compares their measured results with the present theoretical calculations. The spectra have also been obtained quantum mechanically by Mason^[22] at the temperatures $T = 130$ K, 300 K, and 670 K using two distinct interatomic potentials

based on model potential and pseudopotential methods. He compared his theoretical results with the experimental data at the same temperatures and noted clear discrepancies. One should point out that the measured profiles, given in arbitrary units by Scheps and Havey and their collaborators,^[15,23] have been rescaled here in order to match as closely as possible with our calculated profiles. It is easy to see from Fig. 5 that the overall shapes of the calculated profiles are in reasonable agreement with the measurements for all temperatures, excluding a slight deviation in the near wing at $T = 130$ K.

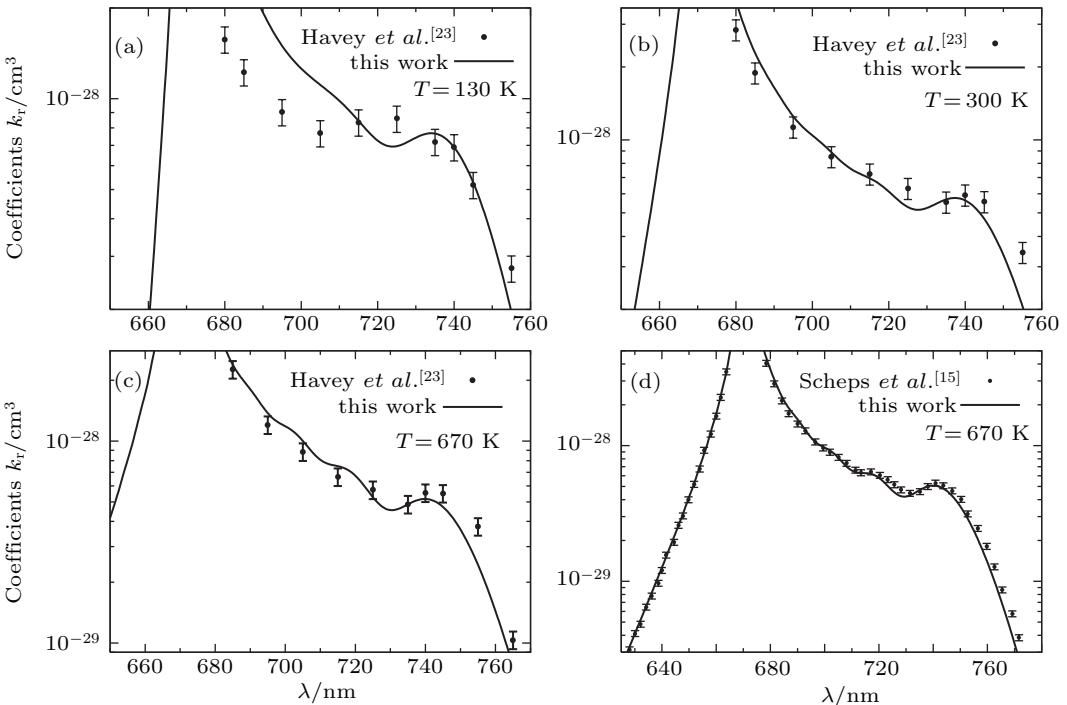


Fig. 5. Theoretical reduced emission coefficients computed at $T = 130$ K, 300 K, and 670 K. The present results are compared with those measured by Scheps *et al.*^[15] and Havey *et al.*^[23]

4.3. Absorption profiles

The LiNe absorption coefficients are resulting from the contributions of the free-free $A \leftarrow X$ and $B \leftarrow X$, and free-bound $A \leftarrow X$ transitions. More precisely, the shape of the LiNe spectra is basically determined by the free-free $B \leftarrow X$ transitions in the blue wings and by the free-free and free-bound $A \leftarrow X$ transitions in the red wings. Furthermore, in the red wings, the free-free transitions are dominant compared to the free-bound ones for all considered temperatures. Hence, in contrast with the emission phenomena, the free-free transitions for all temperatures dominate the LiNe absorption spectra.

As for the reduced emission coefficients, we illustrate in Fig. 6 the LiNe reduced absorption coefficients at the same temperatures, i.e., $T = 130\text{--}3000$ K. A close inspection of this figure shows that the profiles decrease rapidly from the resonance line passing by a plateau to fall with a high slope in the limit of the wavelength range. The spectra present undulations that end with two satellites in both wings at higher

temperatures, which disappear at lower temperatures. As one may see, the absorption profiles exhibit two satellite peaks beyond $T = 670$ K, one in the red wings close to 743 nm and the other in the blue wings around 581 nm. One may notice that the satellite positions in the absorption spectra are similar to those obtained with the emission profiles.

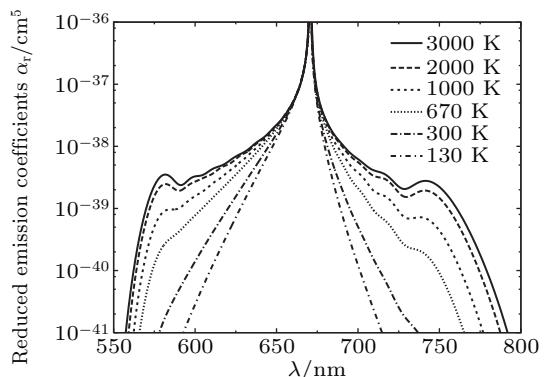


Fig. 6. The full quantum-mechanical reduced absorption coefficients at different temperatures.

4.4. Width and shift

For the calculation of the linewidth and the lineshift parameters related to the Li ($2p \rightarrow 2s$) atomic line perturbed by foreign Ne atoms, the simplified model of Baranger may be utilized, since the used buffer-gas temperatures allow us to assume occurrence essentially of elastic collisions and to neglect the degeneracy of the atomic states due to spin-orbit effects. To determine the phase shifts needed in the calculation of the linewidth and lineshift cross sections, the energy interval from 10^{-11} to $10^{-1} E_h$ Hartree is chosen, and the range of the adopted angular momentum l is 0–1000. The computed linewidth and shift cross sections from Eqs. (10) and (11) are given respectively in Figs. 7 and 8, where the average curves are determined with Eq. (13).

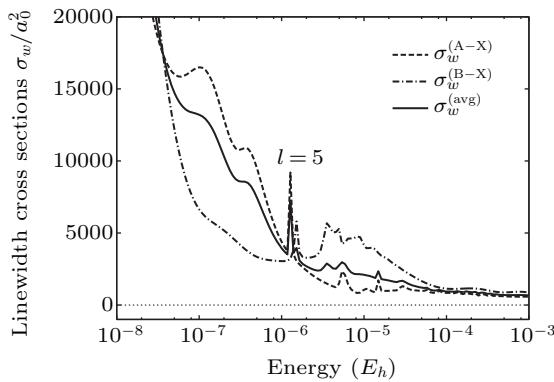


Fig. 7. Energy dependence of the linewidth cross sections for the A–X and B–X transitions and their weighted statistical average.

Figure 7 presents the curves of the linewidth cross sections in connection with the A–X and B–X transitions. The shapes of these curves have almost the same behavior. Between the two energy limits, the linewidth cross sections exhibit peaks arising from partial waves of order $l = 5$ and higher. Likewise, figure 8 displays the shapes of the lineshift

cross sections for the A–X and B–X transitions. The curves demonstrate the same behavior and present higher values at low energies. After a sudden decrease, they oscillate among the resonance extrema and become very small at large energies.

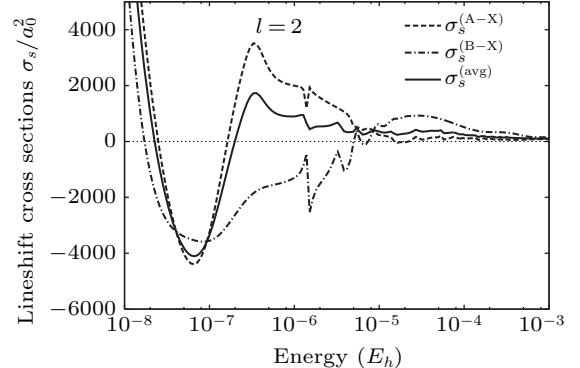


Fig. 8. Energy dependence of the lineshift cross sections for the A–X and B–X transitions and their weighted statistical average.

When evolving in a bath made of Ne atoms, the linewidth and lineshift rates, w/n and s/n , of the Li resonance line are calculated at a few temperatures, namely, $T = 400$ K, 500 K, 600 K, and 630 K. The obtained results are compared with those measured experimentally by Gallagher^[48] and Harris *et al.*^[49] and with those calculated by semiclassical methods by Kielkopf^[50] and Lwin *et al.*^[51] All the results are gathered in Table 3, which shows that the obtained linewidth rates are very close to the measured values in the limits of the experimental uncertainties. Discrepancies are shown for the lineshift at the temperatures $T = 400$ K, 600 K, and 630 K. Such discrepancies are probably due to the use of Baranger's simplified theoretical model, which is rather suitable for perturbers made of light atoms and radiators with non-degenerate atomic levels.^[27]

Table 3. Comparison of our calculated linewidth and lineshift rates with experimental measurements of Gallagher^[48] and Harris *et al.*^[49] with the previous theoretical calculations of Kielkopf^[50] and Lwin *et al.*^[51]

Temperature T/K	$w/n/(10^{-20} \text{ cm}^{-1}/\text{cm}^{-3})$		$s/n/(10^{-20} \text{ cm}^{-1}/\text{cm}^{-3})$	
	This work	Refs.	This work	Refs.
400	0.76	0.76 ± 0.04 [48]	-0.90	-0.30 ± 0.06 [48]
		0.79 [50]		-0.46 [50]
500	0.83	0.85 ± 0.34 [48]	-0.93	-0.49 ± 0.32 [48]
600	0.89	0.80 [51]	-0.97	-0.10 [51]
630	0.90		-0.98	-0.22 ± 0.07 [49]

Table 4. Fitting coefficients that appear in Eq. (19) for temperature dependence of the linewidth and shift rates. They are given in units of $10^{-20} \text{ cm}^{-1}/\text{cm}^{-3}$.

Rates	a	b	c	d	e
w/n	+0.359	+1.179	-0.608	+0.204	-0.027
s/n	-0.752	-0.332	-0.058	-0.006	+0.004

In order to find out the variation law of the linewidth and lineshift rates as a function of temperature T , we have de-

termined these rates in the temperature range $130 \text{ K} \leq T \leq 3000 \text{ K}$. The computed results of the rates demonstrate that they fit correctly the polynomial law of the form

$$\left. \begin{array}{l} w \\ s \\ n \end{array} \right\} = a + b\hat{T} + c\hat{T}^2 + d\hat{T}^3 + e\hat{T}^4, \quad (19)$$

where $\hat{T} = T/1000$. The fitting coefficients are gathered together in Table 4. The dependence of the w/n and s/n rates on temperature and their corresponding fitting curves are shown in Fig. 9. As a final note, the temperature dependence seems to vary in a decidedly systematic way.

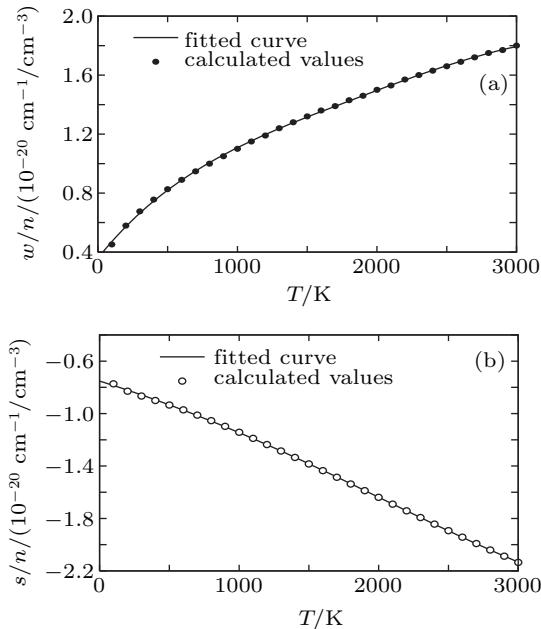


Fig. 9. Temperature dependence of (a) the linewidth rate w/n and (b) the lineshift rate s/n . The full lines represent the numerical fitting function (19).

5. Conclusion

Full quantum-mechanical calculations of the LiNe emission and absorption profiles have been performed in the wavelength range 550–800 nm, and their variations with temperature from 130 K to 3000 K have been examined. Within the Baranger impact approximation, the linewidth and shift have also been determined in the temperature interval $130 \text{ K} \leq T \leq 3000 \text{ K}$. Accurate LiNe ground $X^2\Sigma^+$ and excited $A^2\Pi$ and $B^2\Sigma^+$ interatomic potentials and transition dipole moments have been primarily computed with MOLPRO using the *ab initio* SA-CASSCF/MRCI methods, including the Davidson and BSSE corrections. As a result, both emission and absorption spectra show a blue satellite around the wavelength 581 nm, for $T \approx 1000\text{--}3000 \text{ K}$, and a red satellite near the wavelength 743 nm, for $T \approx 130\text{--}3000 \text{ K}$, in the emission spectra, and for $T \approx 1000\text{--}3000 \text{ K}$, in the absorption spectra. The emission coefficients and the linewidth and shift data show good agreements with the experiments.

References

- [1] Burrows A 2005 *Nature* **433** 261
- [2] Sharp C M and Burrows A 2007 *ApJS* **168** 140
- [3] Burgasser A J, Cushing M C, Kirkpatrick J D, et al. 2011 *ApJ* **735** 116
- [4] Leggett S K, Saumon D, Marley M S, et al. 2012 *ApJ* **748** 74
- [5] Allard N F 2014 *Adv. Space Res.* **54** 1285
- [6] Allard N F, Nakayama A, Stienkemeier F, Kielkopf J F, Guillon G and Viel A 2014 *Adv. Space Res.* **54** 1290
- [7] Blank L and Weeks D E 2014 *Phys. Rev. A* **90** 022510
- [8] Zhu C, Babb J F and Dalgarno A 2005 *Phys. Rev. A* **71** 052710
- [9] Zhu C, Babb J F and Dalgarno A 2006 *Phys. Rev. A* **73** 012506
- [10] Alioua K and Bouledroua M 2006 *Phys. Rev. A* **74** 032711
- [11] Mullamphy D F T, Peach G, Venturi V, Whittingham I B and Gibson S G 2007 *J. Phys. B* **40** 1141
- [12] Alioua K, Bouledroua M, Allouche A R and Aubert-Frécon M 2008 *J. Phys. B* **41** 175102
- [13] Boutarfa H, Alioua K, Bouledroua M, Allouche A R and Aubert-Frécon M 2012 *Phys. Rev. A* **86** 052504
- [14] Bouhadjar F, Alioua K, Bouazza M T and Bouledroua M 2014 *J. Phys. B* **47** 185201
- [15] Scheps R, Ottinger C, York G and Gallagher A 1975 *J. Chem. Phys.* **63** 2581
- [16] Havey M D, Frolking S E, Wright J J and Balling L C 1981 *Phys. Rev. A* **24** 3105
- [17] Balling L C, Wright J J and Havey M D 1982 *Phys. Rev.* **26** 1426
- [18] Behmenburg W, Kaiser A, Rebentrost F, Jungen M, Smith M, Luo M and Peach G 1998 *J. Phys. B* **31** 689
- [19] Rosenberry M A and Stewart B 2011 *J. Phys. B* **44** 055207
- [20] Grosser J, Hoffmann O, Rebentrost F and Tiemann E 2014 *J. Phys. B* **47** 165102
- [21] Hager G D, Lott G E, Archibald A J, Blank L, Weeks D E and Perram G P 2014 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **147** 261
- [22] Mason C R 1991 (Ph.D. Thesis) (London: University College of London)
- [23] Havey M D *Private Communication to Mason C R* [22]
- [24] Herman P S and Sando K M 1978 *J. Chem. Phys.* **68** 1153
- [25] Sando K M 1971 *Mol. Phys.* **21** 439
- [26] Woerdman J P 1985 *J. Phys. B* **18** 4205
- [27] Baranger M 1958 *Phys. Rev.* **111** 481
- [28] Szudy J and Baylis W E 1975 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **15** 641
- [29] Allard N F and Kielkopf J F 1982 *Rev. Mod. Phys.* **54** 1103
- [30] Reggami L, Bouledroua M, Allouche A R and Aubert-Frécon M 2009 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **110** 72
- [31] Werner H J and Knowles P J 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 5053
- [32] Knowles P J and Werner H J 1985 *Chem. Phys. Lett.* **115** 259
- [33] Werner H J and Knowles P J 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 5803
- [34] Knowles P J and Werner H J 1988 *Chem. Phys. Lett.* **145** 514
- [35] Woon D E and Dunning Jr T H 1994 *J. Chem. Phys.* **100** 2975
- [36] Davidson E R and Silver D W 1977 *Chem. Phys. Lett.* **53** 403
- [37] Boys S F and Bernardi F 1970 *Mol. Phys.* **19** 553
- [38] Werner H J, Knowles P J and Lind R 2008 *Package of ab initio programs Molpro version 2008.1*
- [39] Mitroy J and Zhang J Y 2007 *Phys. Rev. A* **76** 032706
- [40] Dehmer P and Wharton L 1972 *J. Chem. Phys.* **57** 4821
- [41] Kerkines I S K and Mavridis A 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 1983
- [42] Lee C J and Havey M D 1991 *Phys. Rev. A* **43** 6066
- [43] Czuchaj E, Rebentrost F, Stoll H and Preuss H 1989 *Chem. Phys.* **136** 79
- [44] Chu X and Dalgarno A 2002 *Phys. Rev. A* **66** 024701
- [45] Press W H , Flannery B P, Teukolsky S A and Vetterling W T 1987 *Numerical Recipes. The Art of Scientific Computing* (New York: Cambridge University Press)
- [46] Numerov B 1933 *Publ. Observatoire Central Astrophys. Russ.* **2** 188
- [47] Mott N F and Massey H S W 1965 *The Theory of Atomic Collisions* (Oxford: Oxford University Press)
- [48] Gallagher A 1975 *Phys. Rev. A* **12** 133
- [49] Harris M, Lwin N and McCartan D G 1982 *J. Phys. B* **15** L831
- [50] Kielkopf J F 1976 *J. Phys. B* **9** L547
- [51] Lwin N, McCartan D G and Lewis E L 1977 *ApJ* **213** 599