

BADJI MOKHTAR UNIVERSITY
UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR



جامعة باجي مختار - عنابة

Faculté des Sciences

Département de Physique

Année 2018

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Thème

Etude quantique et classique des propriétés des satellites dans l'aile bleue du spectre d'absorption et d'émission des atomes alcalins perturbés par des gaz rares.

Option: Matière et rayonnement

Par

Fadila BOUHADJAR

Directeur de thèse: Kamel ALIOUA Professeur Université Chérif Messaidia, Souk-Ahras

Co-directeur: Med Tahar BOUAZZA Professeur Université Badji Mokhtar, Annaba

Devant le jury

Président: Moncef BOULEDROUA Professeur Université Badji Mokhtar, Annaba

Examineurs: Abdelmalek BOUMALI Professeur Université Chekh Elarbi Tebissi, Tebessa

Abdessalem BOUGUERRA M.C.A Université Chérif Messaidia, Souk-Ahras

Dédicaces

*A la mémoire de mes très chers parents, pour leurs soutien et tout les efforts qui m'ont
donné le long de mon parcours.*

A mon marie : Kamel ATTOUR.

A mes enfants : Mohamed Anes, Zaid Baraa Eddine.

*A mes chers frères et sœurs : Mohamed, Kamel, Faouzi, Chama, Farida, Sihem, Souria,
Souad, Leila.*

A tous mes amis.

A toutes personnes qui m'on aidé de près ou de loin dans la réalisation de ce travail.

Je dédie ce modeste travail ...

Remerciements

*Je tiens d'abord à remercier Monsieur **Kamel ALIOUA**, Professeur à l'Université Chérif Messaidia SoukAhras, qui m'a proposé le sujet de cette thèse. Il a su dirigé avec beaucoup de compétence, de patience et de disponibilité les travaux de cette thèse. J'ai beaucoup apprécié la richesse de ses idées scientifiques. Je le remercie sincèrement d'avoir accepté la direction de ma thèse de Doctorat.*

*Je remercie particulièrement Monsieur **Mohamed Tahar BOUAZZA**, Professeur à l'Université Badji Mokhtar d'Annaba, pour son aide et sa grande disponibilité. Je le remercie encore d'être parmi à mon co-encadreur.*

*Je tiens à remercier Monsieur **Moncef BOULEDROUA**, Professeur à Faculté de Médecine, l'Université Badji Mokhtar d'Annaba, qui m'a fait l'honneur de présider le Jury de ma thèse. Je lui exprime mes profonds respects et gratitude.*

*J'adresse aussi mes sincères remerciements à Monsieur **Abdelmalek BOUMALI**, Professeur à l'Université Chekh Elarbi Tebisi de Tebessa, d'avoir accepté d'honorer par sa présence mon Jury de thèse.*

*Je remercie également Monsieur **Abdesselam BOUGUERRA**, Maître de conférences A à l'Université Chérif Messaidia de Souk-Ahras, pour avoir accepté de participer au Jury de cette thèse. Qu'il trouve ici les sentiments les plus distingués.*

Enfin, ce travail a été réalisé dans le cadre des activités scientifiques du Laboratoire de Physique des Rayonnements, LPR, du Département de Physique de l'Université Badji Mokhtar d'Annaba. Je remercie tous ses membres pour leurs encouragements.

ملخص

نتم في هذه الأطروحة بالدراسة الكوانتية لتحديد التوسع الضغطي الناتج عن خطي D_1 و D_2 لذرة الريديوم المضطربة من طرف ذرات الهليوم. تحصلنا على منحنيات الطاقة الكامنة للحالات المنخفضة الممددة لجزيء RbHe و عزوم ثنائيات الأقطاب باستعمال نظرية *ab-initio* التي تعتمد على حسابات من نوع SA-CASSCF-MRCI و المتضمنة على تأثيرات سبين-مدار، كما تم حساب معاملات الامتصاص والانبعاث عند الأطوال الموجية الواقعة بين 650 و 950 نانومتر وعند درجات حرارة الممتدة من 100 إلى 3000 كلفين. يبين طيف الامتصاص ان الانتقالات من النوع حر-حر هي المهمة لكن طيف الانبعاث المشكل يتج من الانتقالات من النوع حر-حر و حر-مرتبطة. كما تم مقارنة النتائج المتحصل عليها و الموافقة لأطياف ا لجناح الأحمر و الأزرق مع الأعمال التجريبية و النظرية السابقة.

كلمات مفتاحية: صور الامتصاص، صور الانبعاث، توسع الضغط، منحنيات الطاقة الكامنة.

Résumé

Nous nous intéressons dans cette thèse à l'étude quantique du calculs de l'élargissement de pression qui résulte dans les ailes lointaines de la raie de résonance des raies spectrales D_1 et D_2 du rubidium perturbés par la présence d'atomes d'hélium. Les courbes de l'énergie potentielle des états moléculaires les plus bas de RbHe ainsi que les moments dipolaires de transition correspondants sont calculés théoriquement en utilisant les méthodes ab initio basées sur les calculs *SA CASSCF-MRCI* intervenants les effets spin-orbite. Les coefficients d'absorption et d'émission sont déterminés aux longueurs d'onde comprises entre 650 et 950 nm et à des températures allant de 100 à 3000 K. Le profil d'absorption révèle que les transitions de type libre-libre sont dominantes, alors que la forme du spectre d'émission provient des transitions libre- libre et lié-libre. Les profils résultants des ailes rouge et bleue sont comparés avec d'autres travaux expérimentaux et théoriques.

Mots clés : photoabsorption, photoémission, élargissement de la pression, courbes de potentiel.

Abstract

Full quantum calculations are performed to determine the spectral broadening of the rubidium D_1 and D_2 lines induced by collisions with helium perturbers. The potential curves of the low-lying RbHe molecular states, as well as the corresponding transition dipole moments, are generated theoretically with ab initio methods based on *SA-CASSCF-MRCI* calculations, including the spin-orbit effects. The absorption and emission coefficients at wavelengths lying between 650 and 950 nm and temperatures ranging from 100 to 3000 K are determined. The absorption profile reveals it is dominated by the free-free transitions, whereas the emission spectral shape arises from the free-free and bound-free transitions. The resulting red- and blue-wing profiles are compared with previous experimental and theoretical works.

Keywords : photoabsorption, photoemission, pressure broadening, potential curves.

Table des matières

Table des matières	vi
Table des figures	ix
Liste des tableaux	xi
Introduction générale	1
1 Méthodes de calcul ab initio	5
1.1 Introduction	5
1.2 Hamiltonien du système	5
1.3 Spin-orbitales	7
1.4 Equation d'onde radiale	9
1.5 Méthode de Hartree-Fock	12
1.6 Méthode de combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO)	14
1.7 Bases d'orbitales atomiques	15
1.7.1 Orbitales de type Slater (STO)	16
1.7.2 Orbitales de type Gaussiennes (GTO)	16
1.7.3 Classification des bases	17
1.8 Corrélation électronique : Méthodes Post-Hartree-Fock	22
1.9 Méthodes d'interaction de configurations (CI)	23
1.10 Méthodes multi-références	24
1.10.1 MCSCF (Mullti-configurational Self-consistent Field)	24
1.10.2 CASSCF (Complete Active Space Self Consistent field)	26

1.10.3	MRCI (Configuration d'interaction Multiréférence)	26
1.11	Correction de Davidson	27
1.12	Symétrie	27
1.13	Molpro	28
2	Profil des raies spectrales	29
2.1	Elargissement des raies spectrales	29
2.2	Coefficient d'absorption réduit	30
2.2.1	Probabilité de transition	31
2.2.2	Flux de photon incident	32
2.2.3	Densité d'état moléculaire	33
2.3	Différents types de transition	34
2.3.1	Absorption	35
2.3.2	Emission	36
3	Etude du système RbHe	38
3.1	Potentiels interatomiques	38
3.1.1	Intéractions à courte portée	39
3.1.2	Intéractions à grande portée	40
3.1.3	Intéractions à portée intermédiaire	40
3.1.4	Construction des potentiels	44
3.1.5	Différences des potentiels	47
3.2	Moments dipolaires de transition	49
3.3	Vérification du potentiel et des moments dipolaires de transition	51
3.3.1	Niveaux vibrationnels	51
3.3.2	Niveaux ro-vibrationnels	53
4	Elargissement de pression dans les ailes	56
4.1	Résultats et discussions	57
4.1.1	Détails de calcul numérique	57
4.1.2	Coefficient d'absorption réduit	57
4.1.3	Coefficient d'émission réduit	58

4.1.4	Profil de la raie d'absorption	58
4.1.5	Profil de la raie d'émission	64
4.1.6	Comparaison des résultats	69
	Conclusion générale	77
	A Publications et communications	79
A.1	Articles	79
	Bibliographie	80

Table des figures

3-1	Courbes d'énergies potentielles construites de l'état fondamental $X^2\Sigma_{1/2}^+$ et des états excités $A^2\Pi_{1/2}$, $A^2\Pi_{3/2}$ et $B^2\Sigma_{1/2}^+$ en fonction de la distance internucléaire R du système $RbHe$	44
3-2	Différences d'énergies potentielles $\Delta_{\Sigma_{1/2}-\Pi_{1/2}}$, $\Delta_{\Sigma_{1/2}-\Pi_{3/2}}$ et $\Delta_{\Sigma_{1/2}-\Sigma_{1/2}}$ en fonction de la distance internucléaire R du système $RbHe$	48
3-3	Moments dipolaires de transition $D_{\Sigma_{1/2}-\Sigma_{1/2}}$, $D_{\Sigma_{1/2}-\Pi_{1/2}}$ et $D_{\Sigma_{1/2}-\Pi_{3/2}}$ en fonction de la distance internucléaire R du système $RbHe$	51
4-1	Représentation des coefficients d'absorption réduits α_r de la raie de résonance D_1 en fonction de la longueur d'onde pour différentes températures du dimère $RbHe$	60
4-2	Représentation des courbes du coefficient d'absorption réduit α_r de la raie de résonance D_2 en fonction de la longueur d'onde λ du dimère $RbHe$	61
4-3	Coefficients d'absorption réduits des raies de résonance D_1 et D_2 en fonction de la longueur d'onde λ pour différentes températures du système $RbHe$	62
4-4	Représentation des coefficients d'absorption réduits α_r calculés quantiquement pour différentes températures $T = 100, 200, 320, 500, 1000, 2000$ et 3000 K du système $RbHe$	63
4-5	Représentation des coefficients d'émission réduits k_r en fonction de la longueur d'onde λ pour différentes températures de la raie de résonance D_1 du système $RbHe$	65

4-6	Représentation des coefficients d'émission réduits k_r en fonction de la longueur d'onde λ pour différentes températures de la raie de résonance D_2 du système $RbHe$	66
4-7	Représentation des coefficients d'émission réduits k_r en fonction de la longueur d'onde λ pour différentes températures des raies D_1 et D_2 du dimère $RbHe$	67
4-8	Représentation des coefficients d'émission réduits k_r pour différentes températures en fonction de la longueur d'onde λ du dimère $RbHe$	68
4-9	Comparaison entre les coefficients d'absorption réduits α_r de la raie de résonance D_1 à la température $T = 3000$ K du système $RbHe$ avec ceux obtenus par Allard et al [24].	71
4-10	Comparaison entre les coefficients d'absorption réduits α_r de la raie de résonance D_2 à la température $T = 3000$ K du système $RbHe$ avec ceux obtenus par Allard et al [24].	72
4-11	Comparaison entre les coefficients d'absorption réduits α_r des raies de résonance D_1 et D_2 à la température $T = 3000$ K du système $RbHe$ avec ceux obtenus par Allard et al. [24].	73
4-12	Coefficients d'émission réduits aux transitions libre-libre et lié-libre de la raie de résonance D_1 à la température $T = 2000$ K du système $RbHe$	74
4-13	Coefficients d'émission réduits partiels relatifs aux transitions libre-libre et lié-libre de la raie de résonance D_2 à la température $T = 3000$ K du système $RbHe$	75
4-14	Comparaison entre les coefficients d'émission réduits partiels relatifs aux transitions libre-libre et lié-libre de la raie de résonance D_1 à la température $T = 2000$ K et de la raie D_2 à la température $T = 3000$ K du dimère $RbHe$	76

Liste des tableaux

3.1	Les exposants GTOs des potentiels $V(R)$ calculés pour la base de l'atome He en utilisant les potentiels obtenus par Weigend .[76].	41
3.2	Les exposants GTOs des potentiels $V(R)$ calculés pour l'atome Rb en utilisant les potentiels obtenus par Lim.[74].	42
3.3	Quelques valeurs de l'énergie potentielle $V(R)$ calculées pour les états $X^2\Sigma_{1/2}^+, A^2\Pi_{1/2}$ et $A^2\Pi_{3/2}$ et $B^2\Sigma_{1/2}^+$ de diatome RbHe.	43
3.4	Distance d'équilibre et l'énergie de dissociation des potentiels $V(R)$ calculées pour l'état fondamental $X^2\Sigma_{1/2}^+$ du système RbHe et comparaison avec les résultats obtenus dans la littérature.	45
3.5	Distance d'équilibre et l'énergie de dissociation des potentiels $V(R)$ calculées pour l'état excité $A^2\Pi_{1/2}$ du système RbHe et comparaison avec les résultats obtenus dans la littérature.	46
3.6	Quelques valeurs de l'énergie de dissociation des potentiels $V(R)$ calculées pour l'état excité $A^2\Pi_{3/2}$ de dimère RbHe.	46
3.7	Distance d'équilibre et l'énergie de dissociation des potentiels $V(R)$ calculées pour l'état excité $B^2\Sigma_{1/2}^+$ du système RbHe et comparaison avec les potentiels obtenus par Blank et al.[34].	47
3.8	Quelques valeurs de l'énergie potentielle $V(R)$ calculées pour les états $X^2\Sigma_{1/2}^+, A^2\Pi_{1/2}$ et $A^2\Pi_{3/2}$ et $B^2\Sigma_{1/2}^+$ de diatome RbHe.	47
3.9	Quelques valeurs des <i>TDMs</i> calculés aux transitions $X^2\Sigma_{1/2}^+-A^2\Pi_{1/2}$ et $X^2\Sigma_{1/2}^+-A^2\Pi_{3/2}$ et $X^2\Sigma_{1/2}^+-B^2\Sigma_{1/2}^+$	50

3.10 Niveaux d'énergie vibratoires $E(v, J = 0)$ sans rotation en cm^{-1} , Pour $A^2\Pi_{1/2}$ et $A^2\Pi_{3/2}$ de symétrie moléculaire par rapport à ceux déterminées par Hirano et al [12].	55
3.11 Différences d'énergie potentielle entre deux niveaux vibratoires succesifs en cm^{-1} pour l'état moléculaire $A^2\Pi_{3/2}$ du système RbHe et obtenu théoriquement par Hirano et al [12] et Blank et al [34] et avec les mesures expérimentales de Mudrich et al [90].	55

Abréviations

HF : Hartree-Fock

SA-CASSCF : Les états moyennés du champ auto-cohérent de l'espace actif complet (State Averaged Complete Active Space Self Consistent Field)

MRCI : Interaction de configuration multi-référence (Multi-Reference Configuration Interaction)

BSSE : Erreur de superposition de base (Basis Set Superposition Error)

$V(R)$: Energie Potentielle

TDM : Moment Dipolaire de Transition (Transition Dipole Moment)

SCF : Champ auto-cohérent (Self Consistent Field)

CI : Interaction de Configurations (Configuration Interaction)

MBPT : Théorie de perturbation à plusieurs corps (Many Body Perturbation Theory)

MCSCF : Champ self consistant multi-configuration (Multi-Configuration Self Consistent Field)

H : Hamiltonien

LCAO : Combinaison linéaire d'orbitales atomiques (Linear Combination of Atomic Orbitals)

STO : Orbitales de Type Slater (Slater Type Orbitales)

GTO : Orbitales de Type Gaussiennes (Gaussiennes Type Orbitales)

MBS : Bases minimales (Minimal Basis Sets)

DZ : Double zeta

TZ : Triple zeta

SV : Valence séparé (Split Valence)

OA : Orbitale Atomique

OM : Orbitale Moléculaire

Aug-cc : Augmented correlation-consistent (basis set)

Aug-cc-pVNZ : Augmented Correlation Consistent Polarised Valence N-Zeta

CASSCF : Espace Active Complet du Champ auto-cohérent (Complete Active Space Self Consistent Field)

FCI : Interaction de configuration complète (Full Configuration Interaction)

CISD : Interaction de configuration simple et double (Configuration Interaction Single and Double)

CGTO : Orbitale de Type Gaussian Contractée (Contracted Gaussian Type Orbital)

PGTO : Orbitale de Type Gaussian Primitive (Primitive Gaussian Type Orbital)

$\alpha_r^{fb}(\nu)$: Coefficient d'absorption réduit libre-lié (free-bound. fb)

$\alpha_r^{ff}(\nu)$: Coefficient d'absorption réduit libre-libre (free-free. ff)

$k_r^{ff}(\nu)$: Coefficient d'émission réduit libre-libre (free-free. ff)

$k_r^{bf}(\nu)$: Coefficient d'émission réduit lié-libre (bound-free. bf)

Introduction générale

Le but de ce travail est de déterminer certaines caractéristiques intéressantes du système diatomique rubidium-hélium moyennement lourd, à savoir ses caractéristiques spectrales dans différentes gammes de longueur d'onde et de température. En effet le système diatomique RbHe a démontré son importance dans l'étude des propriétés physiques et chimiques de l'atmosphère des naines brunes et des planètes extrasolaires [1, 2, 3, 4] ainsi que dans les domaines de conception et de construction de nouveaux types de lasers [5, 6, 7, 8, 9, 10], et l'étude des nanogouttes d'hélium [11, 12, 13, 14, 15, 16, 17]. L'importance de ces molécules de Van der Waals dans les domaines de l'astrophysique, les lasers exciplexes et le refroidissement des nanogouttes ont fait de ces quasimolécules un sujet d'intérêt particulier. Plus précisément, l'élargissement spectral des raies de résonance d'atomes alcalins $D_1(np\ ^2P_{1/2} - ns\ ^2S_{1/2})$ et $D_2(np\ ^2P_{3/2} - ns\ ^2S_{1/2})$, induit par les interactions atome-atome, présente un intérêt pour la communauté astrophysique comme outil de diagnostic des atmosphères des naines brunes et des planètes géantes extrasolaire, ces derniers présentent les caractéristiques d'absorption des raies principales de métaux alcalins élargies par les collisions avec les atomes d'hélium et des molécules d'hydrogène [18]. Ces spectres sont d'une grande valeur car ils sont des outils très puissants pour scruter les environnements de ces objets astrophysiques. Ils sont même capables d'identifier les différentes composantes chimiques de leurs atmosphères et de préciser leurs propriétés physiques [1, 2, 3, 4]. En plus, l'élargissement spectral des raies D_1 et D_2 d'atomes alcalins induit par collisions a suscité un grand intérêt parmi les spécialistes des lasers. Ils ont particulièrement prêté attention aux systèmes de laser alcalin à pompage optique (*OPAL*) en fournissant un mécanisme grâce auquel la raie alcaline D_2 peut être élargie pour correspondre plus étroitement à la bande passante de la raie de pompage optique

[5, 6]. D'autre part au lieu de pomper la raie D_2 , les systèmes laser alcalins à pompage exciplexe (*XPAL*) pompent le satellite bleue induit par collision [7, 8]. L'importance des quasimolécules d'alcalin gaz rare, choisie dans le domaine, des lasers alcalins à pompage exciplexe, est solidement liée à leur structure moléculaire qui présente des niveaux liés et non liés des états excités. Par conséquent, la compréhension des mécanismes de formation des exciplexes est principalement basée sur les courbes d'énergie potentielle précises associées à l'état fondamental et aux premiers états excités. Par la suite, les expérimentateurs [7, 8] et les théoriciens [9, 10] ont investi dans la détermination des potentiels de certains systèmes formés de métaux alcalins et de gaz rares dans le but de faire sortir des caractéristiques intéressantes. En outre, ils ont rigoureusement utilisé les spectres des nanogouttes d'exciplexe des alcalin-gaz rare dépendant de la température pour traiter la dynamique de la formation des exciplexes [11, 12, 13, 14, 15, 16, 17].

Des mesures expérimentales et des études théoriques de l'élargissement spectrale de raie dans le cœur [19, 20, 21, 22, 23] et dans les ailes [24, 25, 26, 27] des systèmes formées par les atomes alcalin et les atomes de gaz rares, ont été menées intensivement par beaucoup d'auteurs au cours des dernières années [28, 29, 30, 31, 32, 33]. Ce qui nous intéresse dans ce travail, est la détermination par des méthodes quantiques des profils des raies de résonance D_1 et D_2 dans les ailes des atomes Rb perturbé par la présence d'atome He dans les deux phénomènes d'absorption et d'émission. Dans ce cadre, l'approximation des densités faibles est prise en compte, de sorte que seules les collisions binaires entre Rb et He seront considérées. A cet effet, nous avons choisi d'utiliser les courbes d'énergie potentielle (*PECs*) et les moments dipolaires de transition (*TDMs*) de la quasimolécule RbHe que nous avons générée par des calculs ab-initio, où nous avons adopté *SA-CASSCF* (*les états moyennés du champ auto-cohérent de l'espace actif complet*) avec méthode *MRCI* (*Multi Reference Configuration Interaction*) (*Configuration d'interaction Multiréférence*) y compris, les effets de couplage spin-orbite (*SO*). Par la suite, nous allons déterminer les courbes d'énergie potentielle des états moléculaires $Rb(5S^2) - He(1S^2)$ et $Rb(5P) - He(1S^2)$ puis préciser la position des satellites dans les ailes, et spécifier le type et l'origine des transitions radiatives à partir des lesquelles les satellites peuvent survenir. Enfin, nous allons comparer les spectres calculés avec des travaux théoriques et expérimentaux

antérieurs.

Dans le premier chapitre, nous présenterons tout d'abord des généralités quant au traitement quantique non relativiste d'un système diatomique. Puis nous aborderons le calcul quantique. on commence par la méthode *Hartree-Fock* en se basant sur l'approximation de Born-oppenheimer qui consiste à séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons. Nous montrons ensuite que les méthodes post *Hartree-Fock* qui contiennent généralement la méthode des états moyennés du champ auto-cohérent de l'espace actif complet (*SA-CASSAF*) et la méthode de l'interaction de configuration multi-référence (*MRCI*). L'intérêt de ces derniers s'est d'optimiser l'énergie d'interaction. Pour améliorer d'avantage les résultats de calcul on fait appel aux corrections de Davidson et la correction *BSSE* "Erreur de superposition de base".

Nous exposons au chapitre 2, les méthodes de calcul quantique relatif à l'élargissement de pression dans les ailes lointaines des spectres de photoabsorption et de photoémission. Nous exposons les formules qui explicitent les notions de collision binaire élastique ensuite nous présentons les différents type de transition libre-libre (free-free) et les transitions de type libre-lié (free-bound) et lié-libre (bound-free) des deux phénomènes à savoir l'absorption et l'émission.

Le troisième chapitre sera consacré au calcul d'énergie potentielle électronique $V(R)$ des états de symétries moléculaires $X^2\Sigma_{1/2}^+$, $A^2\Pi_{1/2}$ et $A^2\Pi_{3/2}$, $B^2\Sigma_{1/2}^+$ et de même que les moments dipolaires de transition (*TDMs*) entre les états moléculaire $X_{1/2} \leftrightarrow A_{1/2}$, $X_{1/2} \leftrightarrow A_{3/2}$ et $X_{1/2} \leftrightarrow B_{1/2}$ dans les deux cas d'absorption et d'émission des raies de résonance D_1 et D_2 . Les courbes d'énergie potentielle du système RbHe seront déterminées par le calcul ab-initio en utilisant les méthodes présentées aux 1^{er} chapitre. Nous allons ensuite calculer les profondeurs des puits; la distance à l'équilibre et les niveaux ro-vibrationnels correspondant aux différents états moléculaires. Nous déterminerons la position des satellites puis nous les comparerons avec d'autres résultats.

Le chapitre 4 exposera l'analyse des spectres de photoabsorption et photoémission à des température différentes ($T = 100, 320, 500, 1000, 2000$ et 3000 K) autour de la longueur d'onde $\lambda_{D_1} = 794.8$ nm correspond la transition $X^2\Sigma_{1/2}^+ \leftrightarrow A^2\Pi_{1/2}$ et $\lambda_{D_2} = 780.0$ nm correspondant aux transitions $X^2\Sigma_{1/2}^+ \leftrightarrow A^2\Pi_{3/2}$ et $X^2\Sigma_{1/2}^+ \leftrightarrow B^2\Sigma_{1/2}^+$. Ces tran-

sitions sont de type libre-libre (free-free), libre-lié (free-boud) pour l'absorption, de type libre-libre (free-free) et lié- libre (boud-free) pour l'émission. Nous déterminerons ensuite les positions des satellites et nous avons fait une comparaison entre les spectres d'absorption et d'émission du système RbHe obtenus théoriquement et expérimentalement par différents travaux théorique obtenus. Nous montrerons l'accord acceptable avec d'autres résultats théoriques par Bruhl et al [11] et expérimentalement par Blank et al [34] et nous terminerons ce travail par une conclusion générale.

Chapitre 1

Méthodes de calcul ab initio

1.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les méthodes de chimie quantique et les approximations utilisées dans la suite de ce manuscrit. La principale difficulté des codes des calculs électroniques tel que *MOLPRO* réside dans le sens physique à donner aux résultats obtenus. Il faut donc être vigilant quant au choix de la méthode la plus adaptée à un problème donné. Ces derniers utilisent divers formalismes mathématiques afin de résoudre les équations fondamentales de la mécanique quantique décrite dans la partie suivante. On rappelle tout d'abord les généralités qui concernent le traitement quantique non relativiste d'un système composé de molécule RbHe puis nous aborderons les deux méthodes de calculs quantiques : l'approximation de Hartree-Fock d'une part, et le traitement de la corrélation électronique : méthode post-Hartree-Fock d'autre part. Les calculs ab initio sont très coûteux en temps lorsque le nombre d'électrons augmente. Les différentes méthodes que nous avons utilisé et adapté a nos besoins sont également présentées.

1.2 Hamiltonien du système

On considère une molécule isolée constituée de N électrons et de n noyaux. L'Hamiltonien non relativiste est décrit par une fonction d'onde Ψ satisfaisant à l'équation de Schrodinger [35] :

$$H\Psi(R, r) = E\Psi(R, r) \quad (1.1)$$

Où Ψ représente la fonction d'onde du système considéré, E sont les valeurs propres de H , R et r correspondent respectivement à la position des électrons et des noyaux.

L'hamiltonien H total est donné par la somme des termes d'énergie cinétique de chaque particule et de l'interaction coulombienne entre porteurs de charge :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M_n} \sum_{K=1}^n \nabla_K^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^n \frac{Z_K e^2}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_{K=1}^N \sum_{K<l}^n \frac{Z_K Z_l e^2}{r_{Kl}} \quad (1.2)$$

où m_e est la masse de l'électron et M_n c'est la masse de noyau.

Les deux premiers termes dans l'équation (1.2) correspondent aux opérateurs d'énergies cinétiques associées respectivement aux noyaux et aux électrons. Le terme suivant est associée à l'interaction entre noyaux et les deux derniers termes sont dans l'ordre, les interactions noyaux-électron et entre électron.

Les mouvements respectifs des noyaux et des électrons peuvent être découplés. L'approximation de Born Oppenheimer [36] repose sur le fait que la masse d'un électron est beaucoup plus petite que la masse d'un noyau. Alors les mouvements des noyaux sont beaucoup plus lents que les mouvements des électrons. Pour le traitement de mouvement électronique pour une configuration fixe de noyaux, on peut considérer que les électrons s'adaptent instantanément au mouvement des noyaux. Dans le cadre non relativiste, il en résulte que l'hamiltonien total de l'équation (1.2) peut s'écrire sous la forme d'une somme d'un Hamiltonien électronique H_e et d'un Hamiltonien nucléaire H_N :

$$H = H_e + H_N = T_e + V_{ne} + V_{ee} \quad (1.3)$$

Dans laquelle l'Hamiltonien H_e est appelé Hamiltonien électronique.

$$H = \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^n \frac{Z_K e^2}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1.4)$$

1.3 Spin-orbitales

Le Hamiltonien électronique de l'équation 1.4 dépend des coordonnées spatiales des électrons sont définie par deux valeurs : spin $+\frac{1}{2}$, spin $-\frac{1}{2}$, auxquelles on associé respectivement les fonctions de spin $\alpha(\omega)$ et $\beta(\omega)$, qui possèdent les propriétés suivantes :

$$\int \alpha(\omega)\alpha^*(\omega)d\omega = \langle \alpha | \alpha \rangle = 1, \quad (1.5)$$

$$\int \beta(\omega)\beta^*(\omega)d\omega = \langle \beta | \beta \rangle = 1, \quad (1.6)$$

et

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0 \quad (1.7)$$

La fonction d'onde spatiale pour un seul électron on appelle orbitale moléculaire ou orbitale atomique du système considéré est décrit comme $\Psi_i(r)$. donc le spin orbitale est définie par :

$$\phi(x) = \Psi(r)\alpha(\omega), \quad (1.8)$$

$$\phi(x) = \Psi(r)\beta(\omega), \quad (1.9)$$

où x est définie comme :

$$x = \{r, \omega\} \quad (1.10)$$

Les spin-orbitales sont orthonormées

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (1.11)$$

Pour l'interprétation du spectre électronique du système aux mouvement de deux atomes A et B en collision élastique, on exprime donc l'hamiltonien comme suit :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_A} \nabla_{r_A}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_B} \nabla_{r_B}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_{r_i}^2 + V(r_A, r_B, r_i) \quad (1.12)$$

Où m_A , m_B représentent les masses des noyaux A et B , r_i repérés par les vecteurs position respective r_A et r_B , et V est le pontiel d'interaction électrostatique du système. Cette équation peut être écrite d'une autre façon dans le système de centre de masse de deux noyaux donc l'hamiltonien du systèm devient :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_{r_i}^2 - \frac{\hbar^2}{2(m_A + m_B)} \sum_{i=1}^N \nabla_{r_i} \nabla_{r_j} + V(R, r) \quad (1.13)$$

avec

$$\mu_{AB} = \frac{m_A \times m_B}{m_A + m_B} \quad (1.14)$$

et

$$R = r_A - r_B \quad (1.15)$$

où μ représente la masse réduite et R le vecteur relative des deux noyaux.

1.4 Equation d'onde radiale

La solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel de Coulombien $V(R)$ est central existe dans tous les livres de la mécanique quantique et on présente ici seulement un bref aperçu. L'équation de Schrödinger pour un électron de masse m_e s'écrit sous la forme suivante

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V(R) \right) \Psi = E\Psi \quad (1.16)$$

Cette dernière est exprimée par la somme des deux énergies cinétique et potentielle. Dans les coordonnées sphériques, on a :

$$\nabla^2 = \frac{1}{R^2} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) - \frac{1}{R} I^2 \quad (1.17)$$

où I^2 : est un opérateur qui contient les termes dépendant de θ et φ , c à d

$$I^2 = - \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \quad (1.18)$$

avec $\hbar^2 I^2$: est l'opérateur du moment orbitale angulaire carré. Selon la procédure habituelle de résolution des équations différentielles partielle, on s'intéresse à une solution sous la forme d'un produit de deux fonctions :

$$\Psi = R(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (1.19)$$

L'équation est séparée en deux parties radiales (en fonction de r) et angulaires (en fonction des angles θ *polaire* et φ *azimutal*) comme suit [37] :

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) - \frac{2m_e r^2}{\hbar^2} (V(R) - E) = \frac{1}{Y_{l,m}(\theta, \varphi)} \mathbf{J}^2 Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (1.20)$$

Chaque terme dépend des différentes variables et donc l'équation est seulement satisfaite si chaque membre est égale à une constante qu'on appelle $J(J+1)$. Ainsi

$$\mathbf{J}^2 Y_{l,m}(\theta, \varphi) = J(J+1) Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (1.21)$$

$$J_z Y_{l,m}(\theta, \varphi) = m\hbar Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (1.22)$$

où J_z est le projection du moment cinétique orbital \mathbf{J} sur l'axe des z . L'équation (1.21) est une équation à valeur propre de nombre quantique J que peut prendre toutes les valeurs entières possible et $J \geq 0$ ont doit utiliser la théorie du moment angulaire quantique pour déterminer les fonctions propres $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$, alors que m est le nombre quantique magnétique et défini par $-J \leq m \leq +J$. Une équation par $R(r)$ est obtenue en posant l'équation (1.19) égale à une constante $J(J+1)$ et on le met dans le potentiel coulombien :

$$V(R) = -e^2/4\pi\epsilon_0 R \quad (1.23)$$

Ainsi, il peut s'écrire dans une forme approprié en substituant

$$g(R) = rR(r) \quad (1.24)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2 g(R)}{dR^2} + \left(\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{J(J+1)}{R^2} - \frac{e^2/4\pi\epsilon_0}{R} - E \right) g(R) = 0 \quad (1.25)$$

Le terme proportionnel à $(J(J+1)/R^2)$ est l'énergie cinétique associée au degré de liberté angulaire. Il apparaît dans cette équation radiale comme un potentiel effectif qui tend à maintenir les fonctions d'onde avec $J \neq 0$ loin de l'origine. En remplace dans cette équation par l'équation de $V(R)$ et l'expression de la masse réduite μ du système considérée et en divisant par $(-\frac{2m_e}{\hbar^2})$ on obtient

$$\frac{d^2 g(R)}{dR^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E - V(R) - \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} \right) g(R) = 0 \quad (1.26)$$

Ainsi, pour simplifié de cette équation en divisant par $E = -|E|$ (une quantité négative du fait que $E < 0$ pour un état lié et on leur associe les fonctions d'onde sous la forme

$$\Phi_J(R) = \Phi_{v,J,\Lambda}(R) \quad (1.27)$$

Cette équation est définie par les nombres quantiques vibrationnel v , rotationnel J et la projection sur l'axe internucléaire de vecteur du moment cinétique orbital Λ du système des deux atomes et en faisant la substitution

$$\int_0^\infty \Phi_{v,J,\Lambda}^*(R) \Phi_{v',J',\Lambda'}(R) dR = \delta_{vv'} \delta_{JJ'} \quad (1.28)$$

où δ est le Kronecker, pour $E > 0$, l'état quantique libre et prendre un continuum d'énergie $E = \varepsilon$ qui correspondant à la fonction d'onde suivante $\Phi_J(R) = \Phi_{\varepsilon,J,\Lambda}(R)$ et normalisée par rapport à l'énergie selon la relation [38]

$$\int_0^\infty \Phi_{\varepsilon,J,\Lambda}^*(R) \Phi_{\varepsilon',J,\Lambda}(R) dR = \frac{\pi}{2} \delta(\varepsilon - \varepsilon') \quad (1.29)$$

où δ est représentée la fonction de Dirac [39] en faisant la substitution

$$\rho^2 = \frac{2\mu |E| R^2}{\hbar^2} \quad (1.30)$$

Ce qui réduit l'équation à la forme adimensionnée suivante

$$\frac{d^2 g(R)}{d\rho^2} + \left(-\frac{J(J+1)}{\rho^2} + \frac{\lambda}{\rho} - 1 \right) g(R) = 0 \quad (1.31)$$

La constante qui caractérise d'interaction Coulombienne est

$$\lambda = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2 |E|}} \quad (1.32)$$

1.5 Méthode de Hartree-Fock

La méthode Hartree-Fock (*HF*) est basée sur la considération de l'indépendance du mouvement d'un électron par rapport au mouvement de ses voisins. Ainsi, lors de cette approximation, il n'est pas tenu compte de la corrélation électronique dynamique résultant de l'influence du mouvement des électrons environnants sur l'électron de référence. Cette première approximation permet d'écrire la fonction d'onde du système comme un déterminant de Slater [43] suivant :

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = \frac{1}{(n!)^{1/2}} | \varphi(1)_1 \bar{\varphi}_1(2) \dots \varphi_m(2m-1) \bar{\varphi}_m(2m) | \quad (1.33)$$

avec $\frac{1}{(n!)^{1/2}}$ est le facteur de normalisation.

Hartree et Fock [40, 42] ont généralisé veut maintenant déterminer un jeu de spin-orbitale afin de construire le déterminant de Slater décrivant au mieux le système étudié. L'Hamiltonien électronique total s'écrit sous la forme :

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{1}{2} \Delta_i + V_{Ni} \right) + \sum_{i=1}^n \sum_{j>1}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.34)$$

où le premier terme est un opérateur monoélectronique appelée Hamiltonien de cœur $\hat{H}^c(i)$ qui est rassemblant l'énergies cinétique des électrons et du potentiel dû au noyaux V_{Ni} et le deuxième terme est un opérateur bi-électronique correspond à la répulsion électronique.

L'énergie associée au déterminant de Slater ci-dessus peut donc s'écrire en notation de Dirac :

$$E_0 = \sum_{i=1}^{occ} \langle \phi_i(1) | H^c(1) | \phi_i(1) \rangle + \sum_{i=1}^{occ} \sum_{j>1}^{occ} \left[\begin{aligned} & \langle \phi_i(1)\phi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_i(1)\phi_j(2) \rangle \\ & - \langle \phi_i(1)\phi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_j(1)\phi_i(2) \rangle \end{aligned} \right] \quad (1.35)$$

Sachant que le condition de l'orthogonale des spinorbitales qu'ont note :

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (1.36)$$

où δ_{ij} est l'indice de Kronecker tel que $\delta_{ij} = 1$ si $i = j$ et $\delta_{ij} = 0$ si $i \neq j$

Suivant la considération de principe variationnel qu'une variation infinitésimale d'une spinorbitale ne doit pas changer l'énergie du système la meilleure fonction d'onde doit correspondre à un minimum de l'énergie en fonction des spinorbitales. On écrit l'équation de Hartree-Fock comme suit :

$$\hat{F} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (1.37)$$

avec \hat{F} est un opérateur de Fock on appelé opérateur monoélectronique. Les ε_i sont les valeurs propres de l'opérateur de Fock qui se décompose comme suit [42] :

$$\varepsilon_i = \langle \phi_i | \hat{F} | \phi_i \rangle = H_i^c(1) + \sum_i^n (\hat{J}_i(1) - \hat{K}_i(1)) \quad (1.38)$$

$$\hat{F} = H_i^c(1) + \sum_i^n (\hat{J}_i(1) - \hat{K}_i(1)) \quad (1.39)$$

où \hat{J}_i est un opérateur coulombien défini par :

$$\hat{J}_i(1) = \int_2 \varphi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(2) d\tau_2 \quad (1.40)$$

et \hat{K}_i est un opérateur d'échange qui se définit par :

$$\hat{K}_i(1)\varphi_i(1) = \varphi_i(1) \int_2 \varphi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j(2) d\tau_2 \quad (1.41)$$

L'intégration se faisant sur les coordonnées de l'électron 2.

La méthode de Hartree-Fock présente l'avantage de ne faire intervenir que des opérateurs monoélectroniques. Cependant, les opérateurs $\hat{J}_i(1)$ et $\hat{K}_i(1)$ requièrent la connaissance préalable des spinorbitales que cette méthode est sensée fournir. La résolution d'un tel système d'équations doit donc passer par une méthode itérative dite du champ auto-cohérent désignée par *SCF* (*Self Consistent Field*).

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

La résolution des équations Hartree-Fock de l'équation (1.37) dans presque tous les calculs d'orbitales moléculaires, sont exprimés comme une combinaison linéaire des orbi-

tales atomiques en utilisant l'approximation (LCAO-MO), proposée par Roothaan *et al* [44] sous la forme suivante :

$$\phi_i(1) = \sum_{\mu=1}^n C_{\mu i} f_{\mu}(1) \quad i = 1, 2, \dots, k \quad (1.42)$$

Dans cette équation, les fonctions ϕ_i sont les orbitales moléculaires, f_i sont les orbitales atomiques, et $C_{\mu i}$ sont des coefficients numériques. Il est à noter que les orbitales moléculaires (*OM*) et atomiques (*OA*) sont des fonctions des coordonnées de l'électron. Le "1" après la fonction f_i correspond aux coordonnées x_1, y_1, z_1 .

Le nombre total des fonctions orbitales atomiques (également connu en tant que fonctions de base). k est comme il est indiqué par la sommation dans cette équation. Il s'avère que principe variationnel, si le nombre des fonctions de base utilisées dans le calcul est augmenté, les baisses d'énergie électronique (se rapprochant du résultat exact), et la fonction d'onde devient également plus proche du résultat exact. Ainsi, l'augmentation du nombre des fonctions de base dans un calcul améliore l'approximation de Jean [45].

1.7 Bases d'orbitales atomiques

La méthode Hartree-Fock fait appel à l'utilisation d'orbitales moléculaires (*OM*), développées sur une base d'orbitales atomiques selon l'approximation de *LCAO*. Le choix de la base d'orbitales atomiques, à partir de laquelle on va construire les *OA* et les *OM*, porte une forte influence sur les ressources de calcul numérique utilisées, à la fois de la base sera petite, moins les ressources nécessaires pour calculer seront important. Dans le cas contraire sera précise décrire les *OM*, plus la précision des résultats obtenus sera mauvais donc le choix de la base d'orbitales est primordial. Nous présentons ici deux types de fonctions de base principalement utilisées dans les calculs de structures électroniques : les Orbitales de Type Slater (*STO*) [46] et celles de Type Gaussiennes (*GTO*).

1.7.1 Orbitales de type Slater (STO)

Les orbitales de type Slater (*STO*) sont des fonctions utilisées comme orbitales atomiques dans les méthodes de combinaison linéaire d'orbitales atomiques. Elles se distinguent par la forme de leur composante radiale, donnée par :

$$\chi_{n,l,m,\zeta}^G(r, \theta, \varphi) = Cr^{n-1}e^{-\zeta r}Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (1.43)$$

où n joue le rôle du nombre quantique principal, $n = 1, 2, \dots$, et C est une constante de normalisation, r est la distance de l'électron au noyau atomique, et ζ est une constante liée à la charge effective du noyau, souvent estimée à l'aide des règles empiriques proposées par Slater. $Y_{l,m}$ est l'harmonique sphérique.

La dépendance en r permet d'écrire correctement le comportement des orbitales lorsque $r \rightarrow 0$, le calcul des intégrales bi-électroniques n'est pas possible analytiquement.

1.7.2 Orbitales de type Gaussiennes (GTO)

Une alternative aux orbitales de Slater est l'utilisation de gaussiennes, qui s'écrivent dans le système de coordonnées cartésiennes sous la forme :

$$\chi_{L,\alpha}^G(r) = Cx^l y^m z^n e^{-\alpha|r|^2} \quad (1.44)$$

où le réel C est le coefficient de normalisation de la fonction $\chi_{L,\alpha}^G$, et α est le diamètre du support de la fonction de base (c'est-à-dire la largeur de la diffusion), prenant un ensemble de valeur discret. Pour α fixé, le paramètre $L = l + m + n$ permet de classer ces fonctions de base en différentes symétries :

- $L = 0$, une fonction de symétrie sphérique \rightarrow elle décrit bien les orbitales de type s .
- $L = 1$, trois fonctions, antisymétriques selon les trois axes \rightarrow elles correspondent aux fonctions de symétrie p .
- $L = 2$, 6 fonctions en tout, soit 5 fonctions de type d , et une fonction de type s .

En fait, parmi les $\frac{(L+1)(L+2)}{2}$ fonctions de la famille $L > 1$ apparaissent des symétries déjà représentées dans les fonctions $L \leq 1$: on obtient alors une redondance de l'infor-

mation physique. Cependant, ces fonctions permettent un calcul efficace des coefficients de l'hamiltonien où figurent l'interaction de quatre fonctions de base avec un potentiel coulombien. De plus, à partir d'un ensemble $\{\chi_{L,\alpha}^G\}$, apparaissent d'autres fonctions de cette famille. Ainsi, si l'on utilise la fonction $\{\chi_{O,\alpha}^G\}$ pour exprimer l'orbitale de l'hydrogène, apparaissent trois autres fonctions, issues de la projection du Laplacien sur cette fonction : $\chi_{2,\alpha}^G$ (avec l ou m ou n égale 2).

Le calcul de la matrice de masse Φ et des intégrales de l'équation de Schrödinger est analytique dans cette famille de représentation. Cependant le comportement de ces fonctions n'est pas fidèle à celui des orbitales. En effet, ce sont des fonctions possédant une dérivée continue en zéro, alors que les orbitales n'en ont pas, et la décroissance est trop rapide quand $r \rightarrow \infty$.

Les orbitales de type Gaussienne sont employées de manière préférentielle par rapport aux orbitales de type Slater car elles facilitent grandement le calcul des intégrales électroniques dans les méthodes ab-initio. Ainsi, différents types des bases ont été mises au point dans la littérature [48, 49, 50, 51, 52, 53]. Parmi elles, on trouve :

1.7.3 Classification des bases

Base minimale (MBS)/STO-nG

Un ensemble de base minimal (*MBS*) est construit en utilisant une fonction de base de chaque type de celui occupé dans les atomes séparés qui composent une molécule. Si au moins l'un de type p ou de type d orbital est occupé à l'atome, alors l'ensemble complet (3 de type p ou 5 de type d) de fonctions doit être inclus dans le jeu de base.

Par exemple, considérons l'atome de carbone (C). Dans l'atome, la configuration d'électron est $1s^2 2s^2 2p^2$. Ainsi, une base minimale ensemble un atome de carbone consisterait à $1s$, $2s$ et $2px$, $2py$ et orbitales $2pz$, un total de 5 fonctions de base. Plutôt que d'écrire les 3 orbitales $2p$ explicitement chaque fois, cet ensemble est souvent notée $2p(3)$.

Les bases minimales les plus utilisées sont celles développées par le groupe de Pople2 [54]. Elles sont nommées *STO-nG*, où n représente le nombre de gaussiennes primitives ajustées à une orbitale de type Slater (*STO*) :

$$\varphi_{STO-nG} = \sum_i^n a_i \chi_i \quad (1.45)$$

Les bases minimales *STO-nG* permettent de décrire correctement des atomes neutres. Elles ont été optimisées des calculs de trois zones d'une séparation de l'espace telque : zone interne, zone de valence et zone diffuse.

Double Zeta

Etant donné que l'énergie électronique d'une molécule diminue et se rapproche de la valeur exacte de plus près que le nombre de fonctions de base est augmentée, dans un calcul en raison du principe variationnel, il est souvent utile de construire des ensembles de base qui emploient plus que le nombre minimal de fonctions de base. Le jeu Double zeta (*DZ*) de base fait en utilisant deux fonctions de base de chaque type trouvé dans les atomes séparés. Pour l'atome de carbone (*C*), un jeu de base double zeta serait composé de deux 1, deux 2 et deux de chaque $2px$, $2py$, et orbitales $2pz$, pour un total de 10 fonctions de base. Les deux 1 orbitales utilisées dans le jeu de base ne sont pas identiques. Au contraire, ils ont différents exposants. D'orbitale et de même pour les $2s$ et $2p$ orbitales. Le jeu des fonctions de base double zeta sont notés $1s$, $1s$, $2s$, $2s$, $2p(3)$, et $2p(3)$.

Triple Zeta

Le *Triple Zeta (TZ)* jeu de base va encore plus loin en augmentant la taille de l'ensemble de base (dans un effort pour se rapprocher encore plus de l'énergie électronique exacte). Dans ce cas, l'ensemble de base la triple zeta emploie trois fonctions de base de chaque type de celui occupé dans les atomes séparés.

Pour l'atome de carbone (*C*), un ensemble de base triple zeta serait composé de trois $1s$, $2s$, trois et trois de chaque $2px$, $2py$, et les orbitales $2pz$, pour un total de 15 fonctions de base. Les trois fonctions de base de chaque type utilisé dans le jeu de base ont tous différents exposants orbitaux. Les fonctions de l'ensemble de base de la triple zeta sont désignées $1s$, $1s$, $1s''$, $2s$, $2s$, $2s''$, $2p(3)$, $2p(3)$ et $2p''(3)$.

De la même manière que *DZ*, Triple Zeta (*TZ*), il existe des bases Quadruple Zeta (*QZ*) et Quintuple Zeta (*5Z*). Ces bases ont été améliorée par Dunning3 *et al* [55], qui

ont créé les bases dites corrélation consistant, qui sont obtenues en ajoutant des couches de fonctions à un ensemble de fonctions Hartree-Fock.

Base à valence séparée

Le groupe de John Pople à présenté un intermédiaire entre les bases minimales et bases VXZ (avec $X = D, T, Q, 5$) : les bases à valence séparée (*split valence basis set*). Elles sont double zeta uniquement pour les orbitales de valence.

L'écriture générale de ces bases est $X - YZG (6 - 31G)$, à présenté par le groupe de Pople2 [54], avec X le nombre de gaussienne primitives comprenant chaque fonction de base d'orbitale atomique de cœur, Y représente les orbitales de valence sont composée d'une combinaison linéaire de Y fonctions gaussiennes primitives, et Z indique les orbitales de valence sont composées d'une combinaison linéaire de Z fonctions gaussiennes primitives.

Pour l'atome de carbone (C), une fraction de valence à double zeta ensemble de base consisterait en un seul $1s$ orbitales, avec deux $2s$ et deux de chaque $2px$, $2py$, et orbitales $2pz$, pour un total de 9 fonctions de base. Les fonctions de base dans une double division de valence ensemble de base zeta sont désignés $1s$, $2s$, $2s$, $2p(3)$, et $2p (3)$.

Bases d'orbitales atomiques naturelles

Les bases d'orbitales atomique naturelle [56] sont basées sur des calculs de Hatree-Fock de la corrélation électronique nécessite des bases contenant beaucoup plus des fonctions réalisés sur des atomes. Ces orbitales naturelles seront canoniques correspond au nombre d'électron d'occupation orbitélaire pourra varier entre 0 et 2, leur orbitales possédant les plus grands coefficients constituent des orbitales de type Gaussien primitives ($PGTO$) en des orbitales de types Gaussien contractées ($CGTO$).

Fonctions de polarisation

Les fonctions de polarisation peuvent également être ajoutées à des ensembles de base de type bien connu. Il existe deux méthodes courantes pour désigner que les fonctions de polarisation sont inclus dans un ensemble de base. La première méthode consiste à utiliser

* ou ** après la base ensemble Pople désigner, par exemple, la $6 - 31G^*$ ou $6 - 31G^{**}$. L'unique * signifie qu'un ensemble de fonctions de polarisation de type D est ajouté à chaque atome non-hydrogène dans la molécule. La double ** signifie qu'un ensemble de fonctions de polarisation de type D est ajouté de non-hydrogènes et un ensemble de fonctions de polarisation de type p est ajouté à des atomes d'hydrogène.

La deuxième méthode y compris les fonctions de polarisation dans la désignation du jeu de base est plus générale. Il est indiqué par la notation (L_1, L_2) qui suit le Pople nom de l'ensemble de base, par exemple, la $6 - 31G(d)$ ou $6 - 31G(d, p)$. La première étiquette indique les fonctions ajoutées à des atomes non-hydrogène dans la molécule de polarisation. Les notations $6 - 31G(d)$ et $6 - 31G(d, p)$ signifie qu'un ensemble de fonctions de polarisation de type D est ajouté à tous les non-hydrogènes. La notation $6 - 311(2df)$ signifie que les deux ensembles de type D et un ensemble de fonctions de polarisation de type f sont ajoutés à des non-hydrogènes. le second marquer, dans la notation (L_1, L_2) indique les fonctions de polarisation ajoutées à des atomes d'hydrogène. L'ensemble de base $6 - 31G(d)$ a pas de fonctions de polarisation ajoutée à l'hydrogène, tandis que la base $6 - 31G(d, p)$ a un jeu de type p polarisation fonctions ajoutées à des atomes d'hydrogène. La base de la série $6 - 311G(2df, 2PD)$ comporte deux ensembles de type P et un ensemble de type D les fonctions de polarisation ajoutées à des atomes d'hydrogène.

Fonctions diffuses

L'utilisation de fonctions diffuses dans un ensemble de base du Pople est indiquée par la notation + ou ++. La notation +, comme en $6 - 31 + G(d)$ signifie qu'un ensemble de base de fonctions diffuse de type **sp** est ajouté à des atomes différents de l'hydrogène (4 fonctions diffuse de base par l'atome). On prend exemple les systèmes à liaison hydrogène d'un coté le proton donneur et le proton accepteur sont à grande distance l'un de l'autre et d'autre part un électron est très faiblement lié au noyau par la force de coulomb. La notation ++, comme en $31.6 ++G(d)$, signifie qu'un ensemble de fonctions diffuses de type **sp** est ajouté à chaque atome non-hydrogène et d'une fonction de type diffus **s** est ajouté à des atomes d'hydrogène.

Récemment développée par Dunning1, Dunning2 [51, 52], la base notée *aug - cc -*

pVNZ (ou *AVNZ* en notation simplifiée) comme corrélation augmentée cohérente valence polarisée *N-zeta* comporte N orbitales atomiques de chaque type et un jeu de fonction de polarisation, augmentées par l'ajout de fonction de diffusion. On trouve plusieurs types de fonction de base dans la bibliothèque EMSL [57] pour ne citer que celle ci. La quantité E_{HF} est nécessairement supérieure à l'énergie exacte de l'état fondamental, donc la différence entre les résultats obtenus en *HF* et ceux issus de la solution exacte de l'équation de Schrödinger est appelée énergie de corrélation, définie par :

$$E_{corr} = E_0 - E_{HF} < 0 \quad (1.46)$$

Où E_{corr} est une mesure de l'erreur introduite par méthode *HF* et elle est principalement due à la répulsion quasi instantanée des électrons dont ne tient pas compte le potentiel effectif *HF*, V_{eff} . Dans ce cas, on peut considérer que les électrons sont souvent proches les uns des autres car l'interaction électrostatique n'est traitée que par des termes moyennés. Le terme de répulsion interélectronique est donc trop grand et l'énergie E_{HF} c'est plus grande que l'énergie exacte E_0 .

Ces méthodes permettent de traiter les effets de corrélation qui ne sont pas pris en compte dans une approche de type *HF*. Elles se partagent en deux catégories : les méthodes perturbatrices et les méthodes multi-configurationnelles. Selon la méthode, une partie plus ou moins grande de la corrélation pourra être atteinte. Ces méthodes font appel à une fonction d'onde corrélée, solution du problème à N électrons, qui est décrite sous la forme d'une combinaison linéaire des déterminants de Slater.

Erreur de superposition de base (BSSE)

L'erreur de superposition de base provient du fait que les bases atomiques sont incomplètes. Pour un atome A isolé, il existe une différence dans le calcul de son énergie interne, entre la base incomplète et la base complète. Maintenant, prenons un système de deux atomes A et B , chacun portant notre base. Nous les considérons totalement indépendants, c'est-à-dire qu'ils n'interagissent pas l'un avec l'autre. A priori, l'énergie du système doit être égale à la somme des énergies de chaque atome isolé. Cependant, au fur à mesure que la distance internucléaire se réduit, il apparaît un recouvrement des deux bases atomiques

de plus en plus important. Ainsi, une partie des fonctions de l'atome B sert au calcul de l'énergie interne de l'atome A , et inversement. L'énergie totale du système s'abaisse en même temps que les atomes se rapprochent, puisque leur base se complète, c'est l'erreur de superposition de bases ou *BSSE*. Dans le cas moléculaire où les atomes interagissent entre eux, il n'est plus possible de savoir si l'abaissement de l'énergie est dû à la liaison chimique ou à la *BSSE*. Dans le cas des molécules de *Van der Waals*, où le puits de potentiel est très faible, les contributions de chacune peuvent être du même ordre. Pour se remédier à ce problème, Boys et Bernardi [48] ont proposé la «*counterpoise method*», utilisée dans tous nos calculs et labélisée courbe de potentiel. Elle consiste simplement à calculer l'énergie de la molécule AB , de lui retrancher l'énergie de A puis de B , le tout en présence des deux bases et en fonction de la distance, ce qui s'écrit ou *BSSE* [59].

$$\Delta E_{AB}^{BSSE} = E_{AB}^{baseA,B}(R) - E_A^{baseA,B}(R) - E_B^{baseA,B}(R) \quad (1.47)$$

où $E_A(R)$ et $E_B(R)$ sont les énergies des molécules A et B calculées avec la base utilisée pour le calcul du complexe AB . Cette méthode donne une limite supérieure de l'erreur de superposition des bases. En effet, lors de l'évaluation de l'énergie d'un seul atome en présence des deux bases, son nuage électronique s'étend au maximum sur la base de l'autre atome. Or, dans le calcul moléculaire, il se trouve amputé d'une partie de l'espace, déjà occupé par les électrons de l'autre atome qui le repousse. Ce phénomène n'étant pas inclus dans la correction, nous obtenons une légère sur estimation de la *BSSE*.

1.8 Corrélation électronique : Méthodes Post-Hartree-Fock

Ces méthodes permettent de traiter les effets de corrélation qui ne sont pas pris en compte dans une approche de type Hartree-Fock (*HF*). Nous pouvons citer la méthode d'Interaction de Configurations ou *CI* (*Configuration Interaction*) et *MCSCF* (*Multi-Configuration Self-Consistent Field*). L'interaction de configuration multiréférence *MRCI*

(*Multi Reference Configuration Interaction*). On appelle énergie de corrélation la différence entre l'énergie du meilleur calcul Hartree-Fock (la limite de Hartree-Fock) et l'énergie exacte. L'énergie de corrélation d'un système est donnée par la relation :

$$E_{corr} = E_{exact} - E_{HF} \quad (1.48)$$

1.9 Méthodes d'interaction de configurations (CI)

La méthode la plus complète pour décrire la corrélation électronique est l'interaction de configuration. Elle est basée sur le principe variationnel. Dans cette approche, la fonction d'onde est décrite comme une combinaison linéaire de plusieurs déterminants et les coefficients de cette combinaison sont obtenus en minimisant l'énergie.

$$\Psi_{CI} = C_0 \Psi_0 + \sum_{i,a} C_i^a \Phi_i^a + \sum_{i,j} \sum_{a,b} C_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} + \dots \quad (1.49)$$

Où Φ_0 est une fonction de référence de Hartree-Fock dans laquelle la fonction complète peut inclure une excitation simple, double et de plus haut degré du déterminant de *Slater/CFS* (configuration state functions) : Φ_i^a , Φ_{ij}^{ab} , Φ_{ijk}^{abc} ..., où $(ijk\dots)$ correspondant aux orbitales occupées et (a, b, c, \dots) correspondant aux orbitales virtuelles. Pour trouver la plus basse énergie électronique, on optimise par méthode variationnelle les coefficients C_i^a , C_{ij}^{ab} ,.... Si la base est infinie, on parle de l'énergie d'interaction de configuration complète (*Full Configuration Interaction FCI*), E_{FCI} . Cette énergie est la meilleure approximation de l'énergie exacte que l'on puisse obtenir dans la base choisie. Mais la diagonalisation complète est très coûteuse pour les systèmes contenant un grand nombre d'électrons. Très souvent, on est obligé de tronquer la base et de ne considérer que les excitations d'ordre inférieur à un certain seuil. Les méthodes d'interaction de configurations tronquées les plus utilisées sont celles dans lesquelles on ne garde que les simples et les doubles excitations (*CISD*) (*Configuration Interaction Single and Double*). Le désavantage principal

des d'interactions des configurations tronquées est qu'elles ne sont pas "*size-consistent*". Il existe une catégorie de méthodes post-Hartree-Fock construites sur la base du principe de l'interaction de configurations, qui peuvent être (*size-consistent*). Il s'agit des méthodes *MCSCF* (*Multi-configuration Self Consistent Field*) couplées aux calculs *MRCI* (*Multi-reference Conguration Interaction*).

1.10 Méthodes multi-références

Les méthodes multi-références déterminée, pour une base donnée, utilisent la fonction d'onde *HF* comme point de départ sous la forme générale suivant :

$$\Psi = \Psi_0 + \sum_{i \neq 0} a_i \Psi_i \quad (1.50)$$

Où a_i sont les coefficients du système et proches de 1 si ($i = 0$).

Ψ_i , a_i étant déterminé par les conditions de normalisation.

1.10.1 MCSCF (Multi-configurational Self-consistent Field)

La méthode Hartree-Fock est une généralisation à plusieurs configurations du modèle Hartree-Fock :

$$\Psi_{MCSCF} = C_0 \phi_0 + \sum_{\mu > 0} C_\mu \phi_\mu \quad (1.51)$$

L'énergie est optimisée sur l'ensemble des coefficients C_μ des différents déterminants mais les fonctions monoélectroniques qui composent ces derniers sont également pris en compte. La fonction d'onde est ainsi développée sur le déterminant de référence ϕ_0 optimisé par la méthode *HF*, mais également sur les déterminants de Slater excités par rapport à ce déterminant de référence, qui sont construits en remplaçant une ou plusieurs orbitales

moléculaires occupées du déterminant de Slater de référence par des orbitales vacantes :

$$\Psi = a_0\phi_0 + \sum_d c_d\phi_d + \sum_s c_s\phi_s + \sum_t c_t\phi_t + \dots = \sum_{\mu} c_{\mu}\phi_{\mu} \quad (1.52)$$

Les méthodes *MCSCF* sont assimilables à des interactions de configuration dans lesquelles, les coefficients pondérant les déterminants tout comme les OM_s sont optimisés par le principe variationnel. Pour pouvoir appliquer ce type de méthode, il faut effectuer une sélection rigoureuse des déterminants à prendre en compte afin de restreindre efficacement le nombre et avoir, par là même, une bonne connaissance de la structure électronique du système ainsi étudié. La méthode *MCSCF* la plus utilisée est la méthode *CASSCF* (Complete Active Space Self-Consistent Field). Celle-ci consiste à diagonaliser l'hamiltonien dans un espace de déterminants couramment appelés *CAS*. Cet espace contient toutes les configurations, qui respectent la symétrie et le spin de l'état recherché, issues de la partition suivante des orbitales moléculaires OM_s :

- *Les orbitales inactives* : ces orbitales sont toujours doublement occupées.
- *Les orbitales actives* : leur occupation varie d'une configuration à l'autre (0, 1 ou 2 électrons par orbitale).
- *Les orbitales virtuelles* : ces orbitales ne contiennent jamais d'électrons dans la fonction d'onde *CASSCF*.

La fonction d'onde *CAS* est donc construite comme une combinaison linéaire de toutes les configurations électroniques obtenues par permutation des électrons actifs entre les orbitales actives choisies. Il s'agit d'une méthode développée à partir du modèle *RHF* qui permet d'obtenir une bonne approximation de la fonction d'onde d'ordre 0 dans le cas de systèmes possédant des niveaux énergétiques quasi-dégénérés. Il est à noter que cette approche n'introduit que les effets de corrélation électronique statique et ne permet pas de décrire les effets de corrélation dynamique, dans nos calculs à savoir les états des symétries moléculaires $X \ ^2\Sigma^+$, $B \ ^2\Sigma^+$ et $A \ ^2\Pi$.

1.10.2 CASSCF (Complete Active Space Self Consistent field)

Le modèle *CASSCF* est défini pour la configuration de quelques les électrons sont distribués de toutes les façons possibles dans les orbitales moléculaires actives de valence et leur nombre d'occupation varie : 0, 1 ou bien 2 électrons. La méthode *CASSCF* optimise s fonction d'onde en recherchant les meilleurs coefficients pondérant les divers déterminants de Slater pour obtenir la fonction d'onde électronique totale de plus basse énergie. Mais n'est pas toujours nécessaire d'optimiser toutes les orbitales lors de la construction de sa fonction d'onde. En effets, au niveau de Hartree-Fock, les orbitales de cœur qui sont bien écrites, sont inchangées durant la période d'optimisation *CASSCF*.

Le choix des orbitales actives permet d'inclure dans l'espace actif toutes les orbitales de valence intervenant dans les petits systèmes en interaction. Pour la qualité du calcul réalisé elle est limitée par la taille du développement de la méthode *CI*. On considère que le nombre de configuration augmente avec le nombre d'orbitales actives, la fonction d'onde Ψ_{CASSCF} est donc développée sur l'ensemble des configurations de l'espace actif [58] :

$$\Psi_{CASSCF} = \sum_a C_a \phi_a \quad (1.53)$$

Sachant que C_a est le paramètre des orbitales moléculaires, et ϕ_a est la configuration de l'espace actif.

L'énergie totale du système est calculée selon le principe variationnel :

$$E_{CASSCF} = \frac{\langle \Psi_{CASSCF} | H_e | \Psi_{CASSCF} \rangle}{\langle \Psi_{CASSCF} | \Psi_{CASSCF} \rangle} \quad (1.54)$$

Avec H_e est l'hamiltonien de système considéré.

1.10.3 MRCI (Configuration d'interaction Multiréférence)

La méthode *MRCI* (Multi-Reference Configuration Interaction) conduit en général à des fonctions d'onde qui décrivent correctement les systèmes moléculaires. Cette méthode

utilise la fonction $MCSCF$ comme référence. On effectue des simples et doubles excitations qui mettent en jeu des excitations d'un ou de deux électrons sur tous les déterminants de la fonction $MCSCF$ et l'on n'optimise pas les fonctions. La fonction d'onde s'écrit :

$$\Psi_{MRCI} = \Psi_{MCSCF} + \sum_S \sum_a C_S^a \phi_S^a + \sum_D \sum_{ab} C_D^{ab} \phi_D^{ab} \quad (1.55)$$

Le problème qui se pose la méthode est qu'elle n'est pas cohérente en taille car on tronque le nombre d'excitations. La correction de Davidson peut aider car elle prend en compte les excitations quadruples à l'aide de l'approximation :

$$\Delta E_Q = (1 - a_0^2) \Delta E_{CISD} \quad (1.56)$$

Où E_{CISD} est la correction en énergie due aux simples et doubles excitations.

1.11 Correction de Davidson

La correction Davidson est une simple correction qui est souvent appliquée dans les calculs en utilisant la méthode d'interaction de configuration pour compenser le manque d'excitations quadruples. Elle a été introduite par Langhoff et Davidson [82]. Elle est donnée comme suivante :

$$E_{Davidson} = \frac{1 - c_0^2}{c_0^2} E_{CI} \quad (1.57)$$

Où C_0 est le poids de la fonction d'onde de référence (fixe) de la fonction d'onde de l'interaction de configuration CI .

1.12 Symétrie

Les molécules que nous allons traiter sont de dimère RbHe, et par conséquent linéaires. Elles appartiennent au groupe de symétrie C_{2v} . Cependant le logiciel Moplo ne prend pas en compte toutes les symétries. Nous nous limitons donc au groupe le plus rapprochant, le groupe C_{2v} , qui permet déjà de séparer l'hamiltonien par blocs. Grâce à cette séparation,

nous gagnons un temps précieux. Cela nous donne aussi la possibilité de calculer un des états excités de la molécule neutre, avec la méthode Hartree-Fock, puisqu'il est l'état le plus bas d'un sous groupe de symétrie.

1.13 Molpro

Molpro [60] est un système complet de programme ab initio pour le calcul de structure électronique des molécules. Il a été conçu par Werner et Knowles [61] et contient aussi les contributions de beaucoup d'autres auteurs. Il se distingue des autres programmes utilisés en chimie quantique pour sa flexibilité et son optimisation des calculs.

Chapitre 2

Profil des raies spectrales

2.1 Elargissement des raies spectrales

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'étude du phénomène de l'élargissement de pression de l'état fondamental de l'atome rubidium Rb ($5s - 5p$) perturbé par les atomes d'hélium He ($1s$). Tout phénomène d'émission et d'absorption de rayonnement par des molécules perturbés par des gaz rares correspond à une transition entre deux états moléculaires, caractérisée par deux niveaux d'énergie E_i et E_f distincts ($E_f > E_i$) et la fréquence ν_0 pour lequel se produit la transition de rotation-vibration telle que :

$$E_f - E_i = h\nu \quad (2.1)$$

L'étude de l'élargissement des raies d'émission peut donner accès à certains paramètres spectroscopiques. Par exemple, l'élargissement Doppler permet de déterminer la température cinétique. Les raies sont cependant simultanément élargies pour différentes raisons, notamment l'instrumentation. Il est donc nécessaire de bien établir les différentes causes d'élargissement et de les séparer. Les caractéristiques (densité des différentes espèces et températures) des plasmas induits par collision varient sur plusieurs ordres de grandeur sur quelques microsecondes. L'évolution de la forme de la raie est donc très dynamique et son étude nécessite une résolution temporelle. La pression du gaz absorbant influe sur la largeur de la raie. Dans le domaine des basses pressions, la raie possède un profil Doppler (profil de la raie gaussienne). A haute pression, on assiste à un élargissement dit collision-

nel, lié aux collisions entre les molécules et décrit par un profil de la raie est alors du type Lorentzien.

La stabilisation sur raie atomique ou moléculaire consiste à utiliser le fait que la transition entre deux états d'énergie E_i et E_f est discrète. Si une particule (atome ou molécule) dans un état d'énergie $E_f > E_i$ entre en collision avec un photon d'énergie $h\nu$ égale à la différence d'énergie entre ces deux niveaux, alors le photon va être absorbé et la particule va se retrouver au niveau E_f , c'est l'absorption. Si un autre photon de fréquence ν_0 sous forme :

$$\Delta E = h\nu_0 = E_f - E_i \quad (2.2)$$

Rentre en collision avec cette particule, elle va alors se désexciter vers le niveau E_i en émettant un photon à la même fréquence ν_0 .

2.2 Coefficient d'absorption réduit

Le coefficient d'absorption est défini comme étant le nombre de photons absorbés par unité de temps, par unité de volume et par unité de fréquence ν de l'atome radiateur dans l'interaction avec un atome perturbateur lorsque un photon dans un état initial $|i\rangle$ absorbe un continuum d'énergie E_i et passe d'un état supérieur $|f\rangle$ d'énergie E_f . La photoabsorption est caractérisé aussi par l'intensité de la radiation qui peut être mesurée expérimentalement en utilisant la loi de Beer-Lambert [62] :

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp[-\alpha(\nu)l] \quad (2.3)$$

où I est l'intensité de la radiation transmise, I_0 est l'intensité de la radiation incidente de fréquence ν , $\alpha(\nu)$ est le coefficient d'absorption dépendant de la fréquence de la radiation, et l est l'épaisseur de milieu absorbant considéré. Ce coefficient est une grandeur macroscopique qu'on mesure directement des grandeur I et I_0 , donc le coefficient d'absorption

$\alpha_{if}(\nu)$ s'exprime par la relation suivante :

$$\alpha_{if}(\nu) = P_{if} \frac{N_i}{F} \quad (2.4)$$

avec P_{if} étant la probabilité de transition d'un état initial $|i\rangle$ vers un état final $|f\rangle$ par unité moléculaire et par unité de temps et N_i représente la densité moléculaire. F est le flux des photons incidents sur la molécule considérée.

2.2.1 Probabilité de transition

Soit un système de dimère atomique passe de son état initial $|i\rangle$ vers un état final $|f\rangle$ sous l'effet d'une radiation électromagnétique par l'application du champ électrique E . La probabilité de transition est définie par unité de temps et par unité de densité de vecteur d'onde initiale est donnée selon *la règle d'or de Fermi* par [63, 38] :

$$P_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | W | i \rangle|^2 \rho_f(E_f) \quad (2.5)$$

où W est une énergie supplémentaire qui agit sur le moment dipolaire électronique p du dimère radiateur-perturbateur et joue le rôle d'une perturbation dépendante du temps exprimée dans l'approximation dipolaire par :

$$W = -pE \quad (2.6)$$

où

$$\mathbf{E} = \frac{E_0}{2} (e^{+2i\pi\nu t} + e^{-2i\pi\nu t}) \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r} \quad (2.7)$$

En substituant l'équation ci dessus dans l'équation P_{if} , on trouve

$$P_{if} = \frac{2\pi e^2}{\hbar} \left| \langle f | \frac{E_0}{2} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r} | i \rangle \right|^2 \rho_f(E_f) \quad (2.8)$$

où $\rho_f(E_f)$ est la densité d'état finals qui est remplacée par la fonction delta de Dirac Bransden and Joachim [64]

$$\rho_f(E_f) = \delta(h\nu - h\nu_{if}), \quad (2.9)$$

où ν_{if} est la fréquence de transition entre les états moléculaire considérés donnée par :

$$\nu_{if} = E_f - \varepsilon_i + h\nu_0 \quad (2.10)$$

et ν_0 est la fréquence de résonance atomique. En supposons la radiation incidente isotrope et non polarisée, l'orientation du vecteur unitaire sera en conséquence aléatoire. La moyenne $|\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r}|_{moy}^2$ est donc égale $\frac{1}{3} |r|^2$. Donc la probabilité de transition en fonction d'état $|i\rangle$ et d'état $|f\rangle$ en peut écrivons par :

$$P_{if} = \frac{\pi^2 E_0^2}{3h} |\langle f | r | i \rangle|^2 \delta(h\nu - h\nu_{if}) \quad (2.11)$$

2.2.2 Flux de photon incident

Le constituant élémentaire de la lumière étant le photon, qui servira d'introduction à la théorie quantique des champs et nous fournira un cadre adapté à l'étude des phénomènes collectifs ainsi qu'aux phénomènes absorption ou d'émission de photons. Armés de ce formalisme, nous verrons comment construire les champs électrique \mathbf{E} et magnétique B associés à l'onde électromagnétique sous la forme [65] :

$$\mathbf{E} = E_0 \cos(2\pi\nu t) \hat{\mathbf{e}} \quad (2.12)$$

$$\mathbf{B} = B_0 \cos(2\pi\nu t) \hat{\mathbf{e}}_1 \quad (2.13)$$

Les vecteurs \mathbf{E} et \mathbf{B} sont perpendiculaire entre eux et à la fois perpendiculaire à la direction de propagation. Leurs amplitudes E_0 et B_0 vérifiant la relation :

$$B_0 = \frac{E_0}{c} \quad (2.14)$$

Dans ces conditions, la densité d'énergie prend la forme :

$$U = \frac{1}{8\pi}(E_0^2 + c^2 B_0^2) \cos^2(2\pi\nu t) \quad (2.15)$$

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

$$\begin{aligned} U_{moy} &= \frac{1}{T} \int_0^T U dt \\ &= \frac{1}{8\pi} E_0^2 \end{aligned} \quad (2.16)$$

où $T = \frac{1}{\nu}$ étant la période. Le flux de photon incident n'est autre que la moyenne temporelle de la partie réelle du vecteur de Poynting divisée par l'énergie d'un photon $h\nu$

$$F = \frac{cE_0^2}{8\pi h\nu}. \quad (2.17)$$

2.2.3 Densité d'état moléculaire

On considère un système de deux atomes isolée A et B . La densité d'état moléculaire est le nombre de molécule par unité de volume. N_A , N_B et N_{AB} sont, respectivement les nombres d'atomes de type A et B et le nombre de molécule AB . A l'équilibre thermodynamique, nous pouvons écrire l'expression [65] :

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

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

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

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

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

où q_A , q_B et q_{AB} sont, respectivement, les fonctions de partition des degrés de liberté internes des atomes A et B et de la molécule AB , V est le volume dans lequel du système concerné. E_A , E_B et E_{AB} sont d'énergie de système (A , B et AB), et k_β est la constante de Boltzmann puis $m_{AB} = m_A + m_B$ est la masse totale. En remplaçant les équations précédentes dans la relation $\left(\frac{N_{AB}/V}{N_A N_B/V}\right)$, on obtient :

$$\frac{N_{AB}}{N_A N_B} = \frac{1}{V} \frac{q_{AB}}{q_A q_B} \left(\frac{h^2}{2\pi\mu k_\beta T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_\beta T}\right) \quad (2.22)$$

avec μ_{AB} la masse réduite du système deux atome A et B est

$$\mu_{AB} = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (2.23)$$

Sachant que le ε_i représente l'énergie des cinétique des noyaux telle que :

$$\varepsilon_i = E_{AB} - (E_A + E_B) = \frac{\hbar^2 K_i^2}{2\mu} \quad (2.24)$$

Où K_i est le vecteur d'onde relatif de la paire en collision dans un état initial i . Le rapport suivant est renferme les degrés de liberté internes de rotation électronique [66]

$$\omega_{AB}(J, \Lambda', \Lambda'') = \frac{q_{AB}}{q_A q_B} = \frac{2 - \delta_{0, \Lambda' + \Lambda''}}{2 - \delta_{0, \Lambda''}} \frac{(2S_{AB} + 1)}{(S_A + 1)(S_B + 1)} \quad (2.25)$$

avec S_A , S_B et S_{AB} étant, respectivement, la multiplicité du spin moléculaire du diatomée AB , de l'atome A et B , δ le symbole de Kronecker, le rapport $2 - \delta_{0, \Lambda' + \Lambda''} / 2 - \delta_{0, \Lambda''}$ représente la dégénérescence des états électronique [66]. Désignons $n_A = N_A/V$, $n_B = N_B/V$ et $n_{AB} = N_{AB}/V$, la densité d'états moléculaires $N_i = n_{AB}$ s'écrit alors [25]

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

2.3 Différents types de transition

Dans les deux phénomènes de l'absorption et l'émission qu'on a étudié, il y a deux types de transition de chaque cas dans lequel se trouve l'électron pour une transition d'état

électronique inférieur $|l\rangle$ vers un état électronique supérieur $|u\rangle$ qu'on l'absorption (pour une transition d'un niveau d'énergie supérieur l passe vers un niveau d'énergie inférieur u pour l'émission). Dépend la somme des coefficients d'absorption à savoir la transition de type libre-libre (free-free), libre-lié (free-bound) et la somme des coefficients d'émission pour les transitions de type libre-libre (free-free) et lié-libre (bound-free).

2.3.1 Absorption

Quant des atomes ou des molécules absorbent de la lumière, les photons incidents permettent d'exciter les particules à partir de leur niveau d'énergie fondamental E_u vers un des niveaux d'énergie plus haut E_l (dans ce processus l'énergie du photon doit être exactement égale à différence d'énergie entre les niveaux E_u et E_l).

a) Transition de type libre-libre (ff)

Le coefficient d'absorption réduit $\alpha_r^{ff}(\nu)$ pour les transitions libre-libre (ff) de l'état libre sont correspondant à des transitions de tous les niveaux d'énergie inférieure libre (l) vers tous les niveaux d'énergie supérieurs libre (u) des milieux continus, sont donnés à la température T par :

$$\alpha_r^{ff}(\nu) = \frac{8\pi^3\nu}{3c} \omega \left(\frac{h^2}{2\pi\mu k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty d\epsilon_u \sum_J (2J+1) \left| \langle g_u^{\epsilon_u J} | D(R) | g_l^{\epsilon_l J} \rangle \right|^2 \exp\left(-\frac{\epsilon_l}{k_B T}\right). \quad (2.27)$$

Les symboles c et $h = 2\pi\hbar$ ont leurs significations habituelles, k_β est le constant de Boltzmann, et μ est la masse réduite des atomes en interaction du système RbHe. Le continuum de niveaux d'énergie électronique ϵ_u et ϵ_l sont reliés les uns aux autres par la relation suivante :

$$\epsilon_l = h(\nu_0 - \nu) + \epsilon_u \quad (2.28)$$

Avec ν_0 étant la fréquence de la raie de résonance D_1 ou D_2 . La probabilité ω qu'une

transition a lieu vers un état final est $\omega = 1$ pour l'état $A \ ^2\Pi_{1/2}$,

$\omega = 1/3$ pour l'état $B \ ^2\Sigma_{1/2}^+$ et $\omega = 2/3$ pour l'état $A \ ^2\Pi_{3/2}$.

b) Transition de type libre-lié (fb)

Le coefficient d'absorption réduit $\alpha_r^{fb}(\nu)$ pour les transitions libre-lié (fb) de l'état lié dérivée pour les transitions de tous les niveaux d'énergie du continuum inférieurs libre à un ensemble de niveaux d'énergie consolidés supérieurs lié sont exprimés par :

$$\alpha_r^{fb}(\nu) = \frac{8\pi^3\nu}{3c} \omega \left(\frac{h^2}{2\pi\mu k_B T} \right)^{3/2} \sum_{vJ} (2J+1) \left| \langle g_u^{vJ} | D(R) | g_l^{\epsilon_l J} \rangle \right|^2 \exp\left(-\frac{\epsilon_l}{k_B T}\right), \quad (2.29)$$

où v est le nombre quantique vibrationnel.

Dans les équations ci-dessus, les états moléculaires pour les transitions permises sont liés par les moments dipolaires de transition $D(R)$ définies à chaque distance internucléaire R . Il faut mentionner ici que les nombres quantiques de rotation J impliqués dans les présents calculs sont généralement de grande taille. C'est donc raisonnable d'adopter le rapprochement $J_u \simeq J_l = J$.

2.3.2 Emission

Pour déterminer le profil de photoémission, nous considérons pour la raie de résonance D_1 les transitions libre-libre (f-f) et lié-libre (b-f) des états moléculaires $A \ ^2\Pi_{1/2} \rightarrow X \ ^2\Sigma_{1/2}^+$, pour la raie de résonance D_2 , nous prenons en compte les deux transitions libre-libre (f-f) et lié -libre (b-f) correspondant à $A \ ^2\Pi_{3/2} \rightarrow X \ ^2\Sigma_{1/2}^+$ et les seules transitions libre-libre (f-f) relatives à $B \ ^2\Sigma_{1/2}^+ \rightarrow X \ ^2\Sigma_{1/2}^+$.

Après avoir été promu au niveau d'énergie supérieur aussi appelé état excité l'électron excité se retrouve dans un état moins stable, et va donc rapidement émettre un photon pour se retrouver dans un état d'énergie plus faible, plus stable. Ce phénomène est appelé "relaxation" ou "désexcitation".

a) Transition de type libre-libre (ff)

De la même manière, le coefficient d'émission réduit $k_r^{ff}(\nu)$ pour les transitions libre-libre (ff) des états moléculaires $A \ ^2\Pi_{1/2} \rightarrow X \ ^2\Sigma_{1/2}^+$, $A \ ^2\Pi_{3/2} \rightarrow X \ ^2\Sigma_{1/2}^+$ et $B \ ^2\Sigma_{1/2}^+ - X \ ^2\Sigma_{1/2}^+$ sont donnés par [67, 68, 69] :

$$k_r^{ff}(\nu) = \frac{64\pi^4\nu^3}{3hc^3}\omega \left(\frac{\hbar^2}{2\pi\mu k_B T}\right)^{3/2} \int_0^\infty d\epsilon_u \sum_J (2J+1) \left| \langle g_u^{\epsilon_u J} | D(R) | g_l^{\epsilon_l J} \rangle \right|^2 \exp\left(-\frac{\epsilon_u}{k_B T}\right) \quad (2.30)$$

b) Transition de type lié-libre (bf)

Le coefficient d'émission réduit $k_r^{bf}(\nu)$ pour les transitions lié-libre (bf) des états $A \ ^2\Pi_{1/2} \rightarrow X \ ^2\Sigma_{1/2}^+$ et $A \ ^2\Pi_{3/2} \rightarrow X \ ^2\Sigma_{1/2}^+$ sont donnés par :

$$k_r^{bf}(\nu) = \frac{64\pi^4\nu^3}{3hc^3}\omega \left(\frac{\hbar^2}{2\pi\mu k_B T}\right)^{3/2} \sum_{vJ} (2J+1) \left| \langle g_u^{vJ} | D(R) | g_l^{\epsilon_l J} \rangle \right|^2 \exp\left(-\frac{\epsilon_u}{k_B T}\right). \quad (2.31)$$

Chapitre 3

Etude du système RbHe

Dans ce chapitre, nous présentons l'étude quantique du spectre d'absorption et d'émission à partir du calcul des potentiels d'interaction de la molécule du système RbHe en fonction de la distance internucléaire R correspondant aux quatre états $X \ ^2\Sigma_{1/2}^+$, $A \ ^2\Pi_{1/2}$, $A \ ^2\Pi_{3/2}$ et $B \ ^2\Sigma_{1/2}^+$. Ainsi, nous allons déterminer les moments dipolaires de transition $D_{\Sigma-\Pi_{1/2}}(R)$, $D_{\Sigma-\Pi_{3/2}}(R)$ et $D_{\Sigma-\Sigma}(R)$ entre les trois états excités $X \rightarrow A_{1/2}$, $X \rightarrow A_{3/2}$ et $X \rightarrow B$ respectivement. Pour obtenir ces éléments, on effectue un calcul ab-initio basé sur une procédure incluant la technique *MCSCF* (Multi Configuration Self Consistent Field) du code de calcul Molpro [70]. Nous avons utilisé la méthode des états moyennés du champ auto-cohérent de l'espace actif complet *SA-CASSCF*, les résultats obtenus sont améliorés par la méthode de l'Interaction de Configuration Multiréférence *MRCI*. Les énergies du *MRCI* sont corrigées avec les méthodes de correction de Davidson (*BSSE*). Les données ainsi obtenues nous permettent de déterminer plusieurs propriétés relatives à cette molécule notamment les niveaux vibrationnel, les niveaux ro-vibrationnelles des états excités $A \ ^2\Pi_{1/2}$, $A \ ^2\Pi_{3/2}$ et la position des satellites. Les résultats obtenus seront comparés à ceux obtenus théoriquement et expérimentalement.

3.1 Potentiels interatomiques

Les calculs ab initio donnent la valeur de l'énergie électronique sur une grille de points. Les potentiels sont des forces agissantes sur le Shell due à l'environnement local. Une fois

les bases de ce modèle définies, le calcul pratique de l'énergie dans un système tridimensionnel nécessite l'évaluation des interactions entre toutes les espèces. La distance intermoléculaire R joue un rôle privilégié dans tous les systèmes diatomiques. Une façon simple de procéder est de décomposer les constituants de l'énergie du réseau en trois classes :

- Courte portée qui correspond aux valeurs de la distance internucléaire R pour lesquelles $0 \leq R \leq R_s$.
- Porté intermédiaire pour lesquelles $R_s \leq R \leq R_l$.
- Longue portée pour laquelle $R_l \leq R \leq \infty$.

où R_s et R_l étant des bords la distance internucléaire les points de potentiel de la région intermédiaire.

3.1.1 Interactions à courte portée

Dans cette partie, les deux atomes sont très proches. Le potentiel d'interactions est considéré comme répulsif. Cela est dû aux effets d'échange et de recouvrement des nuages d'électroniques. Le potentiel à courte portée dominant est composé d'un terme répulsif exponentiel. Ce type de potentiel est connu sous le nom de Born [36]. Cette énergie potentielle peut également être mise sous la forme suivante, dans laquelle on a encore deux paramètres α et β :

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

où α et β sont deux paramètres ont deux paramètres ajustables par les formules suivantes :

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

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

La dérivée $\left(\frac{dV(R)}{dR} \right)$ en $R = R_s$ est déterminée en utilisant la méthode d'interpolation *cubic spline* [71] et R_S est la première distance de séparation de l'ensemble de données pris pour la construction de $V(R)$.

3.1.2 Interactions à grande portée

L'énergie électrostatique est le terme dominant dans une grande partie des molécules. Pour des systèmes de taille moyenne, l'interaction dans laquelle l'inverse de la distance est décrit comme étant sa transformée de Laplace et mise ensuite sous la forme de deux séries convergentes. Le potentiel résultant s'écrit comme un terme dispersion attractif sous la forme :

$$V(R) = - \sum \frac{C_n}{R^n} \quad (3.4)$$

$$V(R) = -\frac{C_6}{R^6} - \frac{C_8}{R^8} - \frac{C_{10}}{R^{10}} \quad (3.5)$$

où les coefficients constants C_n avec ($n = 6, 8$ et 10) sont appelés coefficients de dispersion. Les valeurs des coefficients de dispersion sont calculées très récemment par Mitroy et Bromley [72, 73].

3.1.3 Interactions à portée intermédiaire

Pour les valeurs intermédiaires $R_s \leq R \leq R_l$, les états discrets d'énergie positive existent et ils sont plus ou moins couplés à la continuité à travers la barrière centrifuge. Le potentiel $V(R)$ est déterminé avec précision des énergies potentielles correspondantes aux états $X \ ^2\Sigma_{1/2}^+$, $A \ ^2\Pi_{1/2}$, $A \ ^2\Pi_{3/2}$ et $B \ ^2\Sigma_{1/2}^+$. De plus, les moments dipolaires de transition $D_{\Sigma_{1/2}-\Pi_{1/2}}(R)$, $D_{\Sigma_{1/2}-\Pi_{3/2}}(R)$ et $D_{\Sigma-\Sigma}(R)$ correspondant à des transitions de l'état fondamental $X_{1/2}$ vers les états excités $A_{1/2}$, $A_{3/2}$ et $B_{1/2}$ impliqués dans l'interaction de l'état fondamental de l'atome d'hélium He avec l'atome de rubidium Rb, respectivement. Ceci à été fait en utilisant les calculs de spin-orbite de l'interaction de configuration multi-référence (*SO-MRCI*) contenue dans le package Molpro [70].

La partie la plus importante est la partie intermédiaire, appelée aussi partie des données expérimentales, à partir de laquelle nous pouvons construire les différentes courbes d'énergie potentielle et du moment dipolaire de transition dans toutes les régions.

Dans cette section, on discute la manière dont on a optimisé les bases de type gaussiennes présentes dans l'ensemble de base pour les atomes Rb et He. La procédure d'optimisation de la base s'appuie sur le principe suivant : dans l'état fondamental, lorsque l'on s'approche de la convergence de la base, puis nous avons choisi les exposants à ra-

jouter dans la base en optimisant variationnel l'énergie de l'état fondamental en ce point sur ECP_s (*energy-consistent pseudopotentials*) du groupe Stuttgart. Pour l'atome Rb, les 28 électrons internes sont modélisés par le potentiel de cœur $ECP28MDF$ [74]. Selon la nomenclature standard, les $ECPs$: (M) indiquent que l' ECP est obtenue par un ajustement multiélectrons, (DF) indique que l' ECP est construit en tenant compte des effets relativistes [75], et le correspondant optimisés l'ensemble de base de valence, avec une légère modification uniquement sur les exposants et les coefficients de la contraction sur s et p , qui sont largement suffisantes. Pour l'atome He, nous avons choisi l'ensemble de base de type $Def2-TZVPP$ proposé par Ahlrich et collaborateurs représentée dans le Tableau 3.1, que nous avons considérés comme suffisants [76]. Dans le but d'atteindre approximativement les valeurs expérimentales recommandées du Nist [77] respectivement de $12578.950 \text{ cm}^{-1}$ et $12816.545 \text{ cm}^{-1}$ des niveaux d'énergie $5^2p_{1/2}$ et $5^2p_{3/2}$ de l'atome de rubidium, nous avons introduit avec précaution quelques modifications sur les exposants de la contraction des couches s et p de base de l'atome Rb qui sont données dans le tableau 3.2 :

TAB. 3.1 – Les exposants GTOs des potentiels $V(R)$ calculés pour la base de l'atome He en utilisant les potentiels obtenus par Weigend .[76].

<i>He Def2 – TZVPP</i> [76]	
<i>s</i>	<i>p</i>
98.078321616	3.04400000
14.764404247	0.75800000
3.3185831473	
0.87413869551	
0.24459897208	

Leurs coefficients correspondants sont pris égaux à l'unité. Pour l'ensemble de base de la couche p , le changement est effectué sur les exposants donnés dans le tableau ci-dessus 3.2 laissant intactes leurs coefficients. Ces changement nous ont conduit aux valeurs 12561 cm^{-1} et 12739 cm^{-1} des niveaux atomiques $5^2P_{1/2}$ et $5^2P_{3/2}$ par rapport au niveau de l'état fondamental $5^2S_{1/2}$, respectivement. Il ne diffèrent pas de plus de 0.6 % d'après les données Nist ci-dessus [77].

Ensuite le procédé $SA-CASSCF$ [78, 79] à été utilisé en tenant compte de tous les quatre états précité avec des poids égaux. Les fonctions dérivées sont, par la suite, servir

TAB. 3.2 – Les exposants GTOs des potentiels $V(R)$ calculés pour l’atome Rb en utilisant les potentiels obtenus par Lim.[74].

<i>Rb ECP28MDF</i> [74]	
<i>s</i>	<i>p</i>
240.216 8	46.597 79
106.111 2	20.619 47
40.822 35	8.545 803
18.695 21	3.727 807
7.850 894	1.626 088
3.946 150	0.608 154
1.844 039	0.211 257
0.692 172	0.073 385
0.276 767	0.025 492
0.079 1	0.008 855
0.038 890	
0.019 632	
0.009 910	

de référence dans l’exécution des calculs *MRCI* [80, 81]. Correction de Davidson (*BSSE*) est introduit dans ces calculs *MRCI* pour estimer l’effet d’ordre supérieur excitations [82]. L’espace actif pour les deux méthodes *SA-CASCF* et *MRCI* sont formés par 9 orbitales distribués à longue distance, sur l’atome de Rb et de l’atome He comme suit : Rb ($4s$, $4p_0$, $4p_{\pm}$, $5s$, $5p_0$, $5p_{\pm}$) et He ($1s$) dans le groupe de symétrie C_1 . De cette manière, seuls les 11 électrons de valence de la quasi-molécule RbHe sont considérés comme actifs. A partir des énergies Davidson, les calculs spin-orbite sont effectués.

Les calculs des courbes de potentiel sont effectués sur l’intervalle $2 \leq R \leq 51$ Å. Pour tous les états électroniques considérés, mais les valeurs asymptotiques sont atteints à $R_{\infty} = 36$ Å. D’autre coté, nous représentons sur la Figure 3-1 les potentiels d’interaction $V(R)$ ainsi construits en fonction de la distance internucléaire R où les énergies sont calculées par rapport aux énergies de dissociation dont nous listons également les valeurs dans le Tableau 3.3. Nous pouvons remarquer que les courbes correspondantes aux deux états $A \ ^2\Pi_{1/2}$ et $A \ ^2\Pi_{3/2}$ présentent un puits peu profond, par contre les courbes associées aux potentiels des états $X \ ^2\Sigma_{1/2}^+$ et $B \ ^2\Sigma_{1/2}^+$ sont plutôt de nature répulsive. Ceci est justifié par les valeurs de la profondeur des puits qui sont pratiquement très faibles.

TAB. 3.3 – Quelques valeurs de l'énergie potentielle $V(R)$ calculées pour les états $X^2\Sigma_{1/2}^+, A^2\Pi_{1/2}$ et $A^2\Pi_{3/2}$ et $B^2\Sigma_{1/2}^+$ de diatome RbHe.

$R(a_0)$	<i>Potentiels</i> $V(R)$ (E_h)			
	$X^2\Sigma_{1/2}^+$	$A^2\Pi_{1/2}$	$A^2\Pi_{3/2}$	$B^2\Sigma_{1/2}^+$
3.77	$+3.4487 \times 10^{-2}$	$+8.1904 \times 10^{-2}$	$+8.2457 \times 10^{-2}$	$+8.7949 \times 10^{-2}$
4.73	$+2.5223 \times 10^{-2}$	$+5.8905 \times 10^{-2}$	$+5.9448 \times 10^{-2}$	$+6.7805 \times 10^{-2}$
5.69	$+1.8803 \times 10^{-2}$	$+5.6694 \times 10^{-2}$	$+5.7236 \times 10^{-2}$	$+6.5970 \times 10^{-2}$
6.64	$+1.4349 \times 10^{-2}$	$+5.6820 \times 10^{-2}$	$+5.7366 \times 10^{-2}$	$+6.4821 \times 10^{-2}$
7.60	$+1.0320 \times 10^{-3}$	$+5.7019 \times 10^{-2}$	$+5.7573 \times 10^{-2}$	$+6.3083 \times 10^{-2}$
8.75	$+3.6026 \times 10^{-4}$	$+5.7155 \times 10^{-2}$	$+5.7725 \times 10^{-2}$	$+6.1070 \times 10^{-2}$
9.71	$+1.1117 \times 10^{-4}$	$+5.7202 \times 10^{-2}$	$+5.7792 \times 10^{-2}$	$+5.9823 \times 10^{-2}$
10.66	$+3.9640 \times 10^{-6}$	$+5.7212 \times 10^{-2}$	$+5.7832 \times 10^{-2}$	$+5.8990 \times 10^{-2}$
15.06	-2.4649×10^{-5}	$+5.7139 \times 10^{-2}$	$+5.7912 \times 10^{-2}$	$+5.7974 \times 10^{-2}$
17.55	-1.5081×10^{-5}	$+5.7130 \times 10^{-2}$	$+5.7922 \times 10^{-2}$	$+5.7935 \times 10^{-2}$
18.51	-1.2484×10^{-5}	$+5.7130 \times 10^{-2}$	$+5.7925 \times 10^{-2}$	$+5.7932 \times 10^{-2}$
19.84	-9.7961×10^{-6}	$+5.7131 \times 10^{-2}$	$+5.7927 \times 10^{-2}$	$+5.7930 \times 10^{-2}$
20.78	-8.4292×10^{-6}	$+5.7131 \times 10^{-2}$	$+5.7929 \times 10^{-2}$	$+5.7930 \times 10^{-2}$
25.51	-4.7841×10^{-6}	$+5.7134 \times 10^{-2}$	$+5.7932 \times 10^{-2}$	$+5.7932 \times 10^{-2}$
30.23	-2.4604×10^{-6}	$+5.7137 \times 10^{-2}$	$+5.7935 \times 10^{-2}$	$+5.7935 \times 10^{-2}$
34.95	-1.2302×10^{-6}	$+5.7138 \times 10^{-2}$	$+5.7936 \times 10^{-2}$	$+5.7936 \times 10^{-2}$
39.68	-9.9328×10^{-7}	$+5.7138 \times 10^{-2}$	$+5.7936 \times 10^{-2}$	$+5.7936 \times 10^{-2}$
45.35	-7.9735×10^{-7}	$+5.7138 \times 10^{-2}$	$+5.7936 \times 10^{-2}$	$+5.7936 \times 10^{-2}$
49.13	-5.7409×10^{-7}	$+5.7138 \times 10^{-2}$	$+5.7936 \times 10^{-2}$	$+5.7936 \times 10^{-2}$
54.80	-2.7383×10^{-7}	$+5.7139 \times 10^{-2}$	$+5.7937 \times 10^{-2}$	$+5.7936 \times 10^{-2}$
60.47	-1.0160×10^{-7}	$+5.7139 \times 10^{-2}$	$+5.7937 \times 10^{-2}$	$+5.7937 \times 10^{-2}$
64.25	-4.6930×10^{-8}	$+5.7139 \times 10^{-2}$	$+5.7937 \times 10^{-2}$	$+5.7937 \times 10^{-2}$
69.91	-1.2803×10^{-8}	$+5.7139 \times 10^{-2}$	$+5.7937 \times 10^{-2}$	$+5.7937 \times 10^{-2}$
75.58	-3.1985×10^{-9}	$+5.7139 \times 10^{-2}$	$+5.7937 \times 10^{-2}$	$+5.7937 \times 10^{-2}$
85.03	-2.9206×10^{-10}	$+5.7139 \times 10^{-2}$	$+5.7937 \times 10^{-2}$	$+5.7937 \times 10^{-2}$
90.70	-1.6129×10^{-10}	$+5.7139 \times 10^{-2}$	$+5.7937 \times 10^{-2}$	$+5.7937 \times 10^{-2}$
96.37	-4.4925×10^{-12}	$+5.7139 \times 10^{-2}$	$+5.7937 \times 10^{-2}$	$+5.7937 \times 10^{-2}$
188.97	0	$+5.7139 \times 10^{-2}$	$+5.7937 \times 10^{-2}$	$+5.7937 \times 10^{-2}$

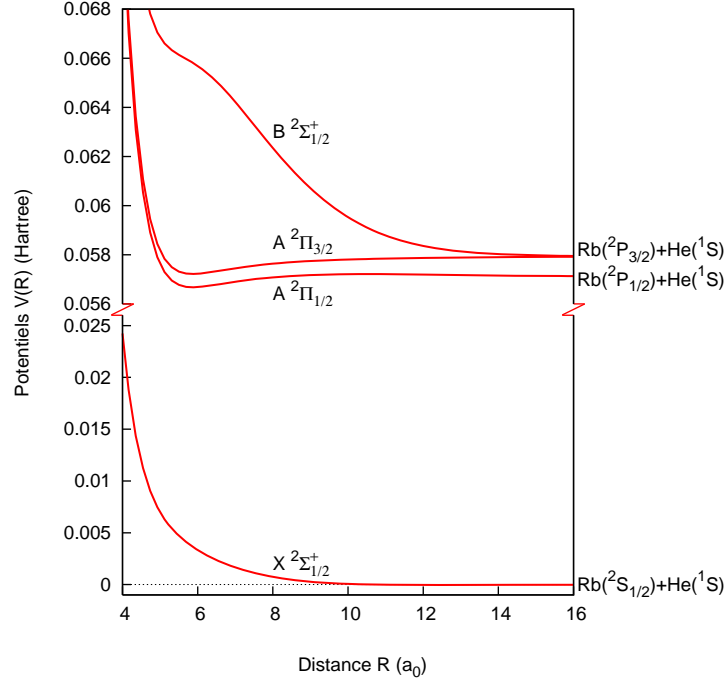


FIG. 3-1 – Courbes d'énergies potentielles construites de l'état fondamental $X^2\Sigma_{1/2}^+$ et des états excités $A^2\Pi_{1/2}$, $A^2\Pi_{3/2}$ et $B^2\Sigma_{1/2}^+$ en fonction de la distance internucléaire R du système $RbHe$.

3.1.4 Construction des potentiels

L'état moléculaire fondamental $X^2\Sigma_{1/2}^+$

Pour l'état fondamental $X^2\Sigma_{1/2}^+$, nous avons trouvé une profondeur de puits $D_e = 8.56$ cm^{-1} à la position d'équilibre $R_e = 6.56$ Å, en accord étroit avec $D_e = 8.7$ cm^{-1} à $R_e = 6.61$ Å de Blank *et al* [34]. Cependant, Chattopadhyay [10] a donnée les valeurs $D_e = 2.19$ cm^{-1} et $R_e = 7.67$ Å tandis que Hauser *et al* [83] calculé récemment $D_e = 0.918$ cm^{-1} et $R_e = 7.376$ Å et comparé leurs données avec $D_e = 0.983$ cm^{-1} et $R_e = 7.334$ Å de Patil [84]. Hirano *et al* [12], Zbiri et Daul [85], et Pascale [86], ont découvert que cette courbe est plutôt entièrement répulsive, ont nous listons également les valeurs dans le Tableau 3.4

TAB. 3.4 – Distance d'équilibre et l'énergie de dissociation des potentiels $V(R)$ calculées pour l'état fondamental $X^2\Sigma_{1/2}^+$ du système RbHe et comparaison avec les résultats obtenus dans la littérature.

$X^2\Sigma_{1/2}^+$		
R_e	D_e	Réfs.
6.56	8.56	Nos calculs
7.67	2.19	[10]
7.376	0.918	[83]
7.334	0.983	[84]
6.61	8.7	[34]

L'état moléculaire excité $A^2\Pi_{1/2}$

Pour le premier état excité $A^2\Pi_{1/2}$, nous avons déterminé une énergie de liaison $D_e = 101.1 \text{ cm}^{-1}$ à la position $R_e = 3.11 \text{ \AA}$. les données sont comparable à celles de Hirano *et al* [12], et Bruhl *et al* [11], qui à déterminé $D_e = 102.1 \text{ cm}^{-1}$ à $R_e = 3.21 \text{ \AA}$ et $D_e = 93 \text{ cm}^{-1}$ à $R_e = 3.37 \text{ \AA}$. Respectivement, Blank *et al* [34]. Ont également calculé les mêmes quantités et trouvé $D_e = 95.9 \text{ cm}^{-1}$ à $R_e = 3.12 \text{ \AA}$, alors Chattopadhyay et Pascale [10, 86] ont estime $D_e = 44 \text{ cm}^{-1}$ à $R_e = 3.38 \text{ \AA}$ et $D_e = 134 \text{ cm}^{-1}$ à $R_e = 3.3 \text{ \AA}$, respectivement. En outre, la même courbe présente une hauteur de barrière de 16.07 cm^{-1} dessus de la limite de dissociation localisée à la position 5.8 \AA . Ces valeurs barrière contrastent très bien avec 32.5 cm^{-1} à 5.5 \AA de Bruhl *et al* [11], 20 cm^{-1} au 5.5 \AA de Blank *et al* [34], 15 cm^{-1} à 5.43 \AA de Chattopadyay *et al* [10] et 26.5 cm^{-1} au 5.3 \AA de Hirano *et al* [12]. Nous rassemblons les résultats de nos calculs dans le Tableau 3.5, en outre, notre barrière est située entre le premier minimum de la profondeur 2.07 cm^{-1} autour 9.55 \AA . Blank *et al* [34], capable de détecter le second minimum de la profondeur et $D_e = 134 \text{ cm}^{-1}$, près de la position $R_e = 9.1 \text{ \AA}$.

L'état moléculaire excité $A^2\Pi_{3/2}$

Pour le deuxième état excité $A^2\Pi_{3/2}$, la courbe du potentiel présente un minimum de profondeur $D_e = 157.59 \text{ cm}^{-1}$ près $R_e = 3.10 \text{ \AA}$. Ces valeurs peuvent être comparées avec $D_e = 159.1 \text{ cm}^{-1}$ à $R_e = 3.12 \text{ \AA}$ a de Blank *et al* [34]. $D_e = 176.8 \text{ cm}^{-1}$ à $R_e = 3.21 \text{ \AA}$ de Hirano *et al* [12], $D_e = 134 \text{ cm}^{-1}$ à $R_e = 3.37 \text{ \AA}$ de Bruhl *et al* [11], et $D_e = 65.8$

TAB. 3.5 – Distance d’équilibre et l’énergie de dissociation des potentiels $V(R)$ calculées pour l’état excité $A\ ^2\Pi_{1/2}$ du système RbHe et comparaison avec les résultats obtenus dans la littérature.

$A\ ^2\Pi_{1/2}$		
R_e	D_e	Réfs.
3.11	101.1	Nos calculs
3.38	44	[10]
3.37	93	[11]
3.21	102.1	[12]
3.12	95.9	[34]
3.3	134	[86]

cm^{-1} à $R_e = 3.38\ \text{\AA}$ de Chattopadhyay [10]. Nous listons dans le Tableau 3.6

TAB. 3.6 – Quelques valeurs de l’énergie de dissociation des potentiels $V(R)$ calculées pour l’état excité $A^2\Pi_{3/2}$ de dimère RbHe.

$A\ ^2\Pi_{3/2}$		
R_e	D_e	Réfs.
3.10	157.59	Nos calculs
3.38	65.8	[10]
3.37	134	[11]
3.21	176.8	[12]
3.12	159.1	[34]

L'état moléculaire excité $B^2\Sigma_{1/2}^+$

Pour la troisième état excité $B^2\Sigma_{1/2}^+$, les données des potentiels, $D_e = 1.47 \text{ cm}^{-1}$ et $R_e = 3.12 \text{ \AA}$ du puits sont quantitativement similaire à ceux obtenu par Blank *et al* [34], à savoir, $D_e = 0.3 \text{ cm}^{-1}$ et $R_e = 10.48 \text{ \AA}$. Par conséquent cet état montre une très faibles activité locale confirmé par les courbes entièrement répulsives obtenus par Hirano *et al* [12]. Zbiri et Dual [85], et Pascale [86]. Nous listons dans le Tableau 3.7

Toute la distance d'équilibre ci-dessus et les énergies de liaison, par rapport aux données de travaux publiés sont rassemblés dans le tableau 3.8.

TAB. 3.7 – Distance d'équilibre et l'énergie de dissociation des potentiels $V(R)$ calculées pour l'état excité $B^2\Sigma_{1/2}^+$ du système RbHe et comparaison avec les potentiels obtenus par Blank et al.[34].

$B^2\Sigma_{1/2}^+$		
R_e	D_e	Réfs.
10.9	1.47	Nos calculs
10.48	0.3	[34]

TAB. 3.8 – Quelques valeurs de l'énergie potentielle $V(R)$ calculées pour les états $X^2\Sigma_{1/2}^+$, $A^2\Pi_{1/2}$ et $A^2\Pi_{3/2}$ et $B^2\Sigma_{1/2}^+$ de diatome RbHe.

$X^2\Sigma_{1/2}^+$		$A^2\Pi_{1/2}$		$A^2\Pi_{3/2}$		$B^2\Sigma_{1/2}^+$		Réfs.
R_e	D_e	R_e	D_e	R_e	D_e	R_e	D_e	
6.56	8.56	3.11	101.1	3.10	157.59	10.9	1.47	Nos calculs
7.67	2.19	3.38	44	3.38	65.8			[10]
		3.37	93	3.37	134			[11]
		3.21	102.1	3.21	176.8			[12]
6.61	8.7	3.12	95.9	3.12	159.1	10.48	0.3	[34]
7.376	0.918							[83]
7.334	0.983							[84]
		3.3	134					[86]

3.1.5 Différences des potentiels

A partir de ce travail, on peut prédire l'existence possible de satellite dans les ailes lointaines en adoptant le point de vue classique. En effet, les satellites peuvent apparaître lorsque les courbes des différences de potentiel $\Delta V_{A_{1/2}-X_{1/2}}(R) = V_{A_{1/2}}(R) - V_{X_{1/2}}(R)$,

$\Delta V_{A_{3/2}-X_{1/2}}(R) = V_{A_{3/2}}(R) - V_{X_{1/2}}(R)$ et $\Delta V_{B-X}(R) = V_B(R) - V_X(R)$ entre l'état fondamental $X \ ^2\Sigma_{1/2}^+$ et les trois états excités $A \ ^2\Pi_{1/2}$, $A \ ^2\Pi_{3/2}$ et $B \ ^2\Sigma_{1/2}^+$ extrema. En conséquence, nous affichons dans la figure 3-2, les différences d'énergies converties en longueur d'onde en fonction de la distance de l'interculéaire R pour les transitions verticales entre $X - A_{1/2}$, $X - A_{3/2}$ et $X - B$. Cela montre clairement la présence d'un éventuel satellite dans l'aile bleue de raie D_2 en raison des transitions $X - B$. Un satellite devrait se poser près $\lambda \simeq 721.5$ nm de longueurs d'onde de la part des variations de potentiel dans la région courte distance proche de $R \simeq 6.5 a_0$.

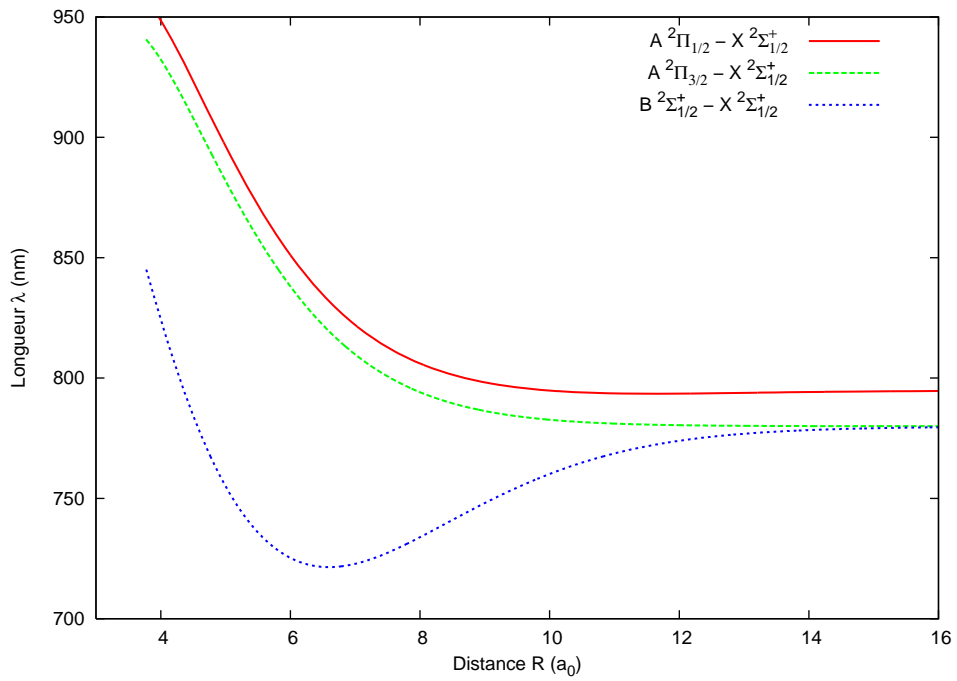


FIG. 3-2 – Différences d'énergies potentielles $\Delta_{\Sigma_{1/2}-\Pi_{1/2}}$, $\Delta_{\Sigma_{1/2}-\Pi_{3/2}}$ et $\Delta_{\Sigma_{1/2}-\Sigma_{1/2}}$ en fonction de la distance internucléaire R du système $RbHe$.

3.2 Moments dipolaires de transition

D'autre part, nous avons calculé les fonctions d'onde résultantes les méthodes ab initio contenues dans le package Molpro [70]. Nous avons effectué les calculs en se basant sur l'approche de l'interaction de configuration multi-référence *MRCI* [78, 79] résultats des courbes de potentiel du système RbHe, nous avons généré des moments dipolaires de transition $D_{\Sigma-\Pi_{1/2}}(R)$, $D_{\Sigma-\Pi_{3/2}}(R)$ et $D_{\Sigma-\Sigma}(R)$ entre les états $X_{1/2} - A_{1/2}$, $X_{1/2} - A_{3/2}$ et $X_{1/2} - B_{1/2}$, ou l'encart affiche leur comportement dans la région internucléaire $10 a_0 \leq R \leq 30 a_0$. Il convient de noter que pour la région à courte distance de la courbe de $D_{\Sigma-\Sigma}(R)$ et $D_{\Sigma-\Pi}(R)$ les moments dipolaires de transition ont la forme linéaire suivant :

$$D(R) = a + bR \quad (3.6)$$

Où a et b sont des paramètres constants déterminés à partir de la construction des moments dipolaires de transition. Pour la région à grande portée, la forme asymptotique des moments dipolaires de transition a la forme proposé par Chu et Dalgarno [87, 88].

$$D(R) \simeq D_\infty + AR^{-3} \quad (3.7)$$

Où A est une constante et D_∞ est la valeur à laquelle $D(R)$ converge lorsque $R \rightarrow \infty$, ici aussi qui devient affecter considérablement les propriétés du satellite prévu. Les trois courbes des moments dipolaires de transition tendent vers la limite commune $D_\infty = 3.20$ ($u a$). La figure 3-3 présente nos résultats des $D(R)$ ainsi construits et montre également les points des données que nous avons utilisés dans leurs constructions. Le Tableau 3.9 donne les moments dipolaires de transition dues à notre construction pour quelques valeurs de R .

TAB. 3.9 – Quelques valeurs des $TDMs$ calculés aux transitions $X^2\Sigma_{1/2}^+ - A^2\Pi_{1/2}$ et $X^2\Sigma_{1/2}^+ - A^2\Pi_{3/2}$ et $X^2\Sigma_{1/2}^+ - B^2\Sigma_{1/2}^+$.

$R(a_0)$	$D(R)(u.a)$		
	$X^2\Sigma_{1/2}^+ - A^2\Pi_{1/2}$	$X^2\Sigma_{1/2}^+ - A^2\Pi_{3/2}$	$X^2\Sigma_{1/2}^+ - B^2\Sigma_{1/2}^+$
3.77	3.437700	3.438567	2.900879
4.73	3.373769	3.374239	2.799504
5.69	3.320870	3.321383	2.805491
6.64	3.27593	3.276628	2.875454
7.60	3.241200	3.242184	2.967909
8.75	3.215606	3.217046	3.067017
9.71	3.205056	3.206882	3.125745
10.66	3.200568	3.202592	3.163501
15.06	3.203097	3.202552	3.203899
17.55	3.203741	3.203222	3.204309
18.51	3.203775	3.203341	3.204230
19.84	3.203771	3.203445	3.204104
20.78	3.203756	3.203492	3.204024
25.51	3.203707	3.203599	3.203815
30.23	3.203703	3.203640	3.203765
34.95	3.203703	3.203662	3.203744
39.68	3.203703	3.203675	3.203731
45.35	3.203703	3.203684	3.203722
49.13	3.203703	3.203688	3.203718
54.80	3.203703	3.203692	3.203714
60.47	3.203703	3.203695	3.203711
64.25	3.203703	3.203697	3.203709
69.91	3.203703	3.203699	3.203707
77.47	3.203703	3.203699	3.203707
85.03	3.203703	3.203700	3.203706
92.59	3.203703	3.203701	3.203705
96.37	3.203703	3.203702	3.203704
188.97	3.203703	3.203703	3.203703

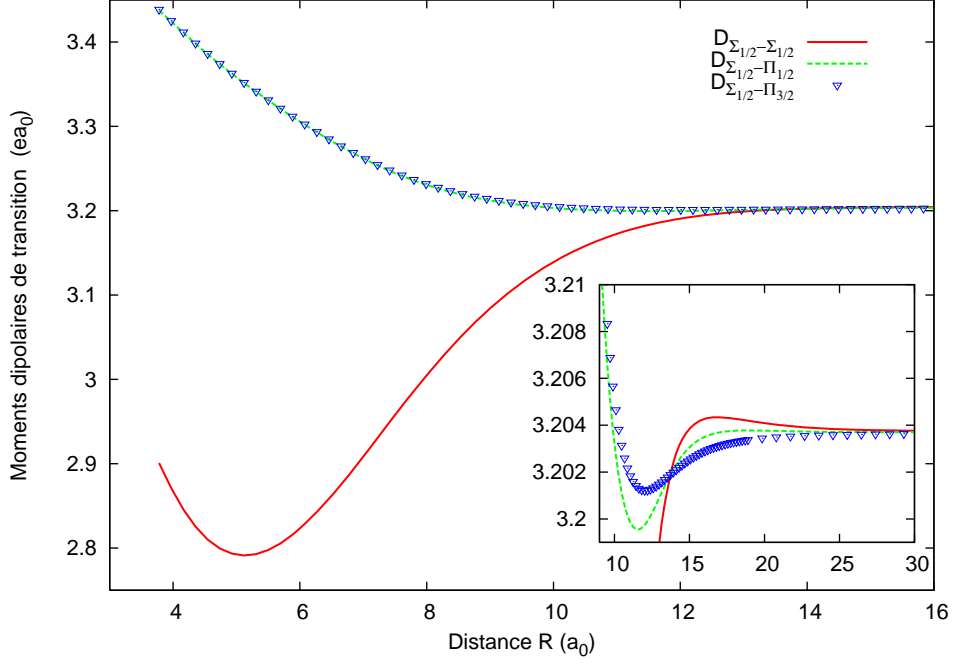


FIG. 3-3 – Moments dipolaires de transition $D_{\Sigma_{1/2}-\Sigma_{1/2}}$, $D_{\Sigma_{1/2}-\Pi_{1/2}}$ et $D_{\Sigma_{1/2}-\Pi_{3/2}}$ en fonction de la distance internucléaire R du système $RbHe$.

3.3 Vérification du potentiel et des moments dipolaires de transition

Pour vérifier la bonne qualité des potentiels et des moments dipolaires de transition obtenus dans le chapitre précédent, nous avons exprimé les notions de paramètre physique tel que les niveaux d'énergie des états vibrationnels et ro-vibrationnels pour l'état moléculaire excité $A^2\Pi_{1/2}$ et $A^2\Pi_{3/2}$.

3.3.1 Niveaux vibrationnels

Si l'on considère des petites variations de R par rapport à sa position d'équilibre R_e , qui est la position du minimum de la surface d'énergie potentielle, on est dans le cadre de *l'approximation harmonique*, et l'on approxime $V(R)$ sous la forme mathématique d'un développement limité :

$$V(R - R_e) = V(R_e) + \left(\frac{dV(R)}{dR} \right)_{R=R_e} (R - R_e) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2V(R)}{dR^2} \right)_{R=R_e} (R - R_e)^2 + \dots \quad (3.8)$$

Où l'indice $R - R_e$ signifié que les dérivées sont évaluées en $R - R_e$. Le développement limité est écrit ici à l'ordre 2, il existe des termes supplémentaires. $V(R_e)$ est l'énergie potentielle minimale pour $R - R_e$, c'est une constante, que l'on peut choisir arbitrairement égale à zéro. Par définition d'un minimum, $\left(\frac{dV(R)}{dR}\right)_{R=R_e} = 0$, et il reste :

$$V(R - R_e) = \frac{1}{2} \left(\frac{d^2V(R)}{dR^2} \right)_{R=R_e} (R - R_e)^2 + \dots \quad (3.9)$$

Dans *l'approximation harmonique*, il reste exactement :

$$V(R - R_e) = \frac{1}{2} \left(\frac{d^2V(R)}{dR^2} \right)_{R=R_e} (R - R_e)^2 = \frac{1}{2} k (R - R_e)^2 \quad (3.10)$$

On considère donc que les deux atomes de la molécule interagissent par l'intermédiaire d'un potentiel de ressort *harmonique*, de constante de raideur k qui est égale à $\left(\frac{d^2V(R)}{dR^2}\right)_{R=R_e}$. On se place dans le cas d'une énergie électronique sans rotation $E(v, J = 0)$ présentant un minimum à la distance R_e et d'une énergie totale E inférieure à la limite de dissociation D_e . Au voisinage de son minimum, la courbe d'énergie de potentiel peut être approchée par un potentiel *harmonique*. En mécanique quantique les énergies quantique comment s'écrit la solution de l'équation de Schrödinger d'un oscillateur *harmonique* quantique (à une dimension comme ici). L'énergie quantique *harmonique* est avec pour origine le minimum du potentiel, de la forme :

$$E(v) = hc\omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) \quad (3.11)$$

Où $\omega_e = \sqrt{k/\mu}$ où μ est la masse réduite de l'oscillateur, et v est un nombre entier appelé nombre quantique de vibration : $v = 0, 1, 2, 3, \dots$. Dans *l'approximation harmonique*, on remarque que la différence d'énergie entre deux niveaux vibrationnels successifs est constante et égale à $\hbar\omega_e$.

Le terme de vibration correspondant :

$$G(v) = \frac{E(v)}{hc} = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 \quad (3.12)$$

3.3.2 Niveaux ro-vibrationnels

Maintenant pour évaluer l'exactitude des potentiels obtenus nous avons calculées les états des niveaux rotationnels-vibrationnels liés ou quasi-lié. L'énergies ro-vibrationnels $E(v, J)$ du système considéré est défini par le nombre quantique de vibration v et le nombre quantique de rotation J . Cette énergie peut être écrite sous la forme de la somme de deux termes

$$E(v, J) = G(v, J = 0) + F_v(J) \quad (3.13)$$

avec $G(v, J = 0)$ est l'énergie de vibration son rotation $J = 0$ et $F_v(J)$ est l'énergie de rotation exprimée en puissance de $J (J + 1)$ est donnée par la relation :

$$F_v(J) = B_v J(J + 1) - D_e [J(J + 1)]^2 + H_v [J(J + 1)]^3 + \dots \quad (3.14)$$

où B_v est la constante de rotation et D_v, H_v, \dots sont les constantes de distorsion centrifuge, et $E(v, J) = E/hc$ exprime en cm^{-1} .

a) Résultats

Les états des niveaux rotationnels -vibrationnels pour chacun des états liés du dimère $\text{Rb } (5p - 5s) + \text{He } (1s)$ ont été obtenus à partir des courbes de potentiel une approche de calcul ab initio à été employé un code de calcul élaboré en *FORTRON* par LeRoy [89]. Nous avons introduit quelques modifications à l'algorithme *ALF* (*Automatic Level Finder*) du programme Level V.7.4 qui fait une recherche automatique des états ro-vibrationnels d'un potentiel donné. Les calculs pourraient encore révéler que les états $X \ ^2\Sigma_{1/2}^+$ et $B \ ^2\Sigma_{1/2}^+$ ne supportent pas tous les niveaux vibrationnels, et les états $A \ ^2\Pi_{1/2}$ et $A \ ^2\Pi_{3/2}$ déterminent respectivement 2 et 6 niveaux vibrationnels liés sans rotation $J = 0$ les niveaux d'énergie de vibration qui sont comparées avec les valeurs théoriques de Hirano *et al* [12] sont énumérés dans le tableau 3.10. Nous pouvons facilement voir qu'ils sont du même ordre de grandeur avec des écarts insignifiants. Une autre façon de tester les résultats est de comparer la différence d'énergie entre deux niveaux successifs. Les valeurs calculées de l'état $A \ ^2\Pi_{3/2}$, sont présentées dans le tableau 3.11. Elles sont comparées à

celles mesurées par Mudrich *et al* [90] et obtenu théoriquement par Hirano *et al* [12] et Blank *et al* [34]. Un accord très acceptable entre les différents résultats est démontré.

TAB. 3.10 – Niveaux d'énergie vibrationnaires $E(v, J = 0)$ sans rotation en cm^{-1} , Pour $A^2\Pi_{1/2}$ et $A^2\Pi_{3/2}$ de symétrie moléculaire par rapport à ceux déterminées par Hirano et al [12].

v	$A^2\Pi_{1/2}$		$A^2\Pi_{3/2}$	
	Nos calculs	[12]	Nos calculs	[12]
0	-64.67	-64.4	-120.31	-138.8
1	-11.57	-5.2	-65.73	-7.83
2			-32.47	-39.1
3			-14.80	-20.9
4			-5.19	-9.0
5			-1.49	-1.1

TAB. 3.11 – Différences d'énergie potentielle entre deux niveaux vibrationnaires succesifs en cm^{-1} pour l'état moléculaire $A^2\Pi_{3/2}$ du système RbHe et obtenu théoriquement par Hirano et al [12] et Blank et al [34] et avec les mesures expérimentales de Mudrich et al [90].

$v' - v''$	Nos calculs	[12]	[34]	[90]
1 - 0	54.57	60.5	55.47	68.8 ± 0.3
2 - 1	33.26	39.2	33.10	43.7 ± 0.2
3 - 2	17.67	18.2	17.72	23.2 ± 0.7
4 - 3	9.61	11.9	9.57	8.8 ± 0.7
5 - 4	3.70	7.9	4.47	

Chapitre 4

Elargissement de pression dans les ailes

L'interprétation des profils spectraux d'absorption et d'émission des atomes perturbateurs par des atomes gazeux, telle que l'influence des paramètres physiques (atmosphériques) (température, la densité ...), se base généralement sur l'étude des formes des profils de la raie spectrale qui est caractérisé par l'apparition des satellites qui applique la règle de sélection de différent type de transition d'un niveau d'énergie inférieur vers un niveau d'énergie supérieur.

Dans le cas d'interaction du système moléculaire RbHe, nous avons commencé ce travail par la construction des courbes d'énergie potentielle relatives et le calcul des coefficients d'absorption et d'émission réduits des types de transition libre-libre (free-free) et lié-libre (bound-free) et de transition libre-lié (free-bound) pour les transitions $X_{1/2} \leftrightarrow A_{1/2}$ et $X_{1/2} \leftrightarrow A_{3/2}$ et pour les transitions libre-libre (f-f) $X_{1/2} \leftrightarrow B_{1/2}$ sous l'influence de l'effet des différentes températures à savoir $T = 100, 320, 500, 1000, 2000$ et 3000 K dans l'intervalle de longueur d'onde $650 - 950$ nm. Nous allons également déterminer le spectre de photoabsorption et photoémission dû à l'élargissement de pression des raies de résonance $D_1(5p^2P_{1/2} - 5s^2S_{1/2})$ et $D_2(5p^2P_{3/2} - 5s^2S_{1/2})$ des atomes de rubidium lorsqu'ils sont perturbés dans un gaz par des atomes d'hélium He ($1s^2$). Les calculs montrent que les ailes bleue et rouges viennent transitions $X^2\Sigma_{1/2}^+ \leftrightarrow A^2\Pi_{3/2}$ et $X^2\Sigma_{1/2}^+ \leftrightarrow B^2\Sigma_{1/2}^+$ de type libre-libre (ff) et transitions $X_{1/2} \leftrightarrow A_{1/2}$, $X_{1/2} \leftrightarrow A_{3/2}$ de type lié-libre (bf) et libre-lié

(fb).

4.1 Résultats et discussions

4.1.1 Détails de calcul numérique

Le calcul des coefficients d'absorption et d'émission réduits dans les ailes comprennent tous les transitions entre les niveaux d'énergie considérés et quasi-lié du système RbHe et sont déterminés à partir de l'état moléculaire fondamental $X^2\Sigma_{1/2}^+$ vers tous les niveaux d'énergie des états excités de symétries moléculaires $A^2\Pi_{1/2}$, $A^2\Pi_{3/2}$ et $B^2\Sigma_{1/2}^+$ en réalisées avec une taille de pas de fréquence $\Delta\nu = 10 \text{ cm}^{-1}$ pour toutes les températures. Le nombre quantique de rotation J ne dépasse pas les valeurs $J_{\max} = 250$ et $J_{\max} = 20$ pour les transitions libre-libre (ff) et libre-lié (fb), respectivement.

Pour l'évaluation des intégrales qui figurent dans les équations (eq2 – 27 et eq2 – 30), nous avons utilisé la quadratique de *Gauss-Laguerre* avec 100 points pondérés [71]. Le problème de la divergence résultant des intégrants dans les éléments de matrice figurant dans les équations de Schrödinger précédentes dans le premier chapitre (équation 1.4), est surmontée par le procédé décrit dans [25]. L'équation d'onde radiale (1.26) (chapitre 1) est résolu numériquement avec l'algorithme Numerov [91] et les éléments de la matrice sont calculées en utilisant la règle Simpson avec des intervalles équidistants $\Delta R = 0.01 a_0$.

4.1.2 Coefficient d'absorption réduit

Dans le processus de photoabsorption considéré, la première ligne D_1 élargie de Rb par He correspond à des transitions de la quasi-molécule RbHe de l'état fondamental inférieure $X^2\Sigma_{1/2}^+$ à l'état excité supérieur $A^2\Pi_{1/2}$ considérant que, la deuxième ligne D_2 élargi correspond à des transitions de l'état fondamental $X^2\Sigma_{1/2}$ et aux états excités $A^2\Pi_{1/2}$. Contrairement aux deux états moléculaires $A^2\Pi_{1/2}$ et $A^2\Pi_{3/2}$, qui présentent des puits peu profonds, à la fois X et B sont les états répulsive dominante. Il est donc judicieux de considérer, dans un tel cas, seuls les deux transitions libre-libre (ff) et transitions libre-lié (fb) pour les calculs spectrales dépendant de la température T .

En outre, les coefficients d'absorption réduits $\alpha_r(\nu)$ libre-lié (fb) dérivés pour les transitions de tous les niveaux du continuum inférieurs à un ensemble de niveaux consolidés supérieurs sont exprimés par le profil de pression élargie du D_1 de rubidium ou de raie de résonance D_2 par des atomes He($1 S^2$) est déterminée par les bien connus de la mécanique quantique le coefficient d'absorption réduit $\alpha_r(\nu)$ en fonction à la fréquence ν .

4.1.3 Coefficient d'émission réduit

Pour déterminer le profil de photoémission, nous considérons pour la raie de résonance D_1 les transitions libres-libre (ff) et lié-libre (bf) de les états moléculaires $X \ ^2\Sigma_{1/2}^+ \leftarrow A \ ^2\Pi_{1/2}$. Pour la raie de résonance D_2 , on prend en compte les deux transitions libre-libre (f-f) et lié-libre (b-f) correspondant à $A \ ^2\Pi_{3/2} \rightarrow X \ ^2\Sigma_{1/2}^+$ et les seules transitions libre-libre (f-f) par rapport à $X \ ^2\Sigma_{1/2}^+ \leftarrow B \ ^2\Sigma_{1/2}^+$.

4.1.4 Profil de la raie d'absorption

Comme mentionné ci-dessus, les profils d'absorption se produisent autour de la longueur d'onde $\lambda_{D_1} = 794.8$ nm, pour les transitions $X \ ^2\Sigma_{1/2}^+ \rightarrow A \ ^2\Pi_{1/2}$ et autour de $\lambda_{D_2} = 780.0$ nm pour les transitions $X \ ^2\Sigma_{1/2}^+ \rightarrow A \ ^2\Pi_{3/2}$ et $X \ ^2\Sigma_{1/2}^+ \rightarrow B \ ^2\Sigma_{1/2}^+$. En outre, les états moléculaires fondamentaux et excités sont soit répulsive ou peu profonde. Les transitions sont donc de type libre-libre (f-f) ou libre-lié (free-bound).

Pour la raie de résonance $\lambda_{D_1} = 794.8$ nm, les coefficients d'absorption réduits $\alpha_r(\nu)$ sont exclusivement surgissent dans les ailes lointaines de la transition $X \ ^2\Sigma_{1/2}^+ \rightarrow A \ ^2\Pi_{1/2}$.

Il est à noter que les deux transitions libre-libre (f-f) et libre-lié (f-b) se produisent du fait que l'état fondamental $X \ ^2\Sigma_{1/2}^+$ est repoussant et l'état excité $A \ ^2\Pi_{1/2}$ est très peu profond. Pour la raie de résonance $\lambda_{D_2} = 780.0$ nm, les ailes lointaines proviennent des transitions $X \ ^2\Sigma_{1/2}^+ \rightarrow A \ ^2\Pi_{3/2}$ de type libre-libre (f-f) et libre-lié (f-b) et de la transition $X \ ^2\Sigma_{1/2}^+ \rightarrow B \ ^2\Sigma_{1/2}^+$ de type libre-libre (f-f) puisque, dans ce dernier cas, l'état $A \ ^2\Pi_{3/2}$ n'est pas assez profond assez et l'état $B \ ^2\Sigma_{1/2}^+$ est tout à fait répugnante.

Les profils d'absorption résultants des raies D_1 et D_2 élargies sont dominants par les transitions de type libre-libre (f-f) pour toutes les températures considérées du fait que les contributions des transitions libre-lié (f-b) sont négligeables par rapport à celles

résultantes des transitions libre-libre (f-f).

Nous présentons le profil de la ligne D_1 élargie dans la figure 4-1 dans la gamme de longueur d'onde allant de 700 à 950 nm pour quelques températures à savoir $T = 100, 320, 500, 1000, 2000$ et 3000 K. On peut facilement remarquer de cette figure que le profil disparaît rapidement dans l'aile bleue de raie D_1 . Dans l'aile rouge, il diminue en amplitude ce qui provoque à des températures plus élevées, des ondulations qui résultent du potentiel $A^2\Pi_{1/2}$ bien situé autour des courtes distances. Ces ondulations disparaissent aux basses températures.

Dans la figure 4-2, nous présentons dans le même intervalle de longueur d'onde, la forme générale de la ligne D_2 élargie aux températures mentionnées ci-dessus. Les calculs montrent que les ailes bleue et rouge viennent des transitions $X^2\Sigma_{1/2}^+ \rightarrow A^2\Pi_{3/2}$ et $X^2\Sigma_{1/2}^+ \rightarrow B^2\Sigma_{1/2}^+$ de type libre-libre (f-f), respectivement. De la ligne de résonance vers les ailes lointaines, les coefficients d'absorption réduits diminuent en intensité, et la forme donne lieu à *un satellite dans l'aile bleue et présente des ondulations dans l'aile rouge*. Il faut mentionner que la structure du satellite se pose autour de la position de la longueur d'onde 730 nm qui disparaît à basse température. Nous croyons que l'épaule du potentiel $B^2\Sigma_{1/2}^+$ se produisant autour de $R = 6 a_0$ pourrait avoir un rôle dans la formation du satellite induit. En outre, les faibles oscillations quantiques correspondent ici aussi, à des transitions de la région répulsive du potentiels $X^2\Sigma_{1/2}^+ \rightarrow A^2\Pi_{3/2}$ et à la région attractive du potentiel $A^2\Pi_{3/2}$. Par la suite, le profil d'absorption total des raies de résonance élargies de l'atome Rb , induite par l'atome He à des température déterminées, sont la somme des contributions partielles des raies D_1 et D_2 élargies comme il est montré dans la figure 4-3 et rassemblant dans la figure 4-4.

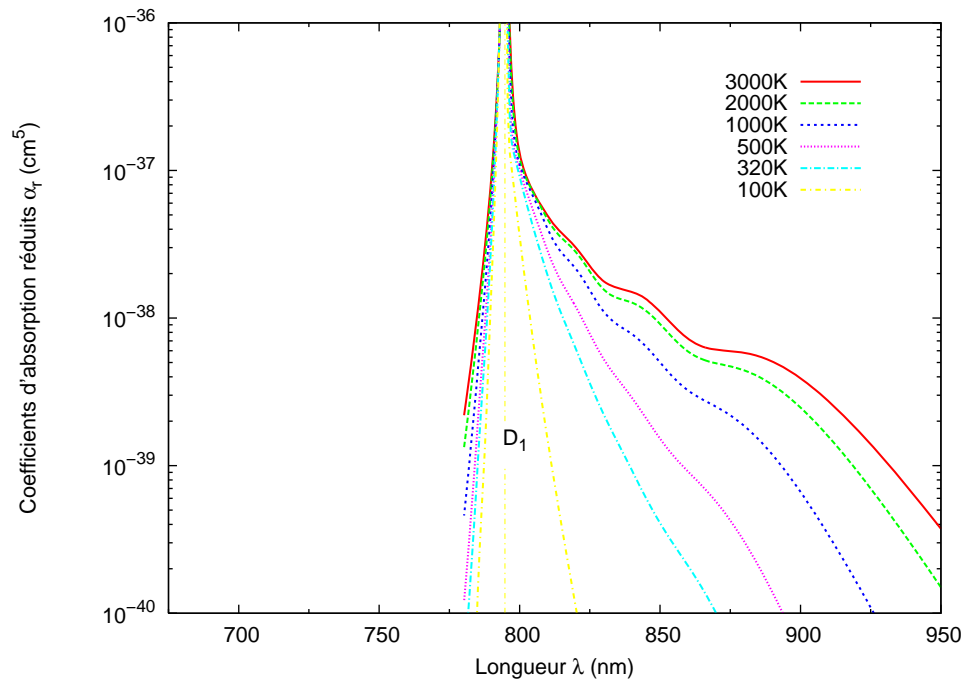


FIG. 4-1 – Représentation des coefficients d’absorption réduits α_r de la raie de résonance D_1 en fonction de la longueur d’onde pour différentes températures du dimère $RbHe$.

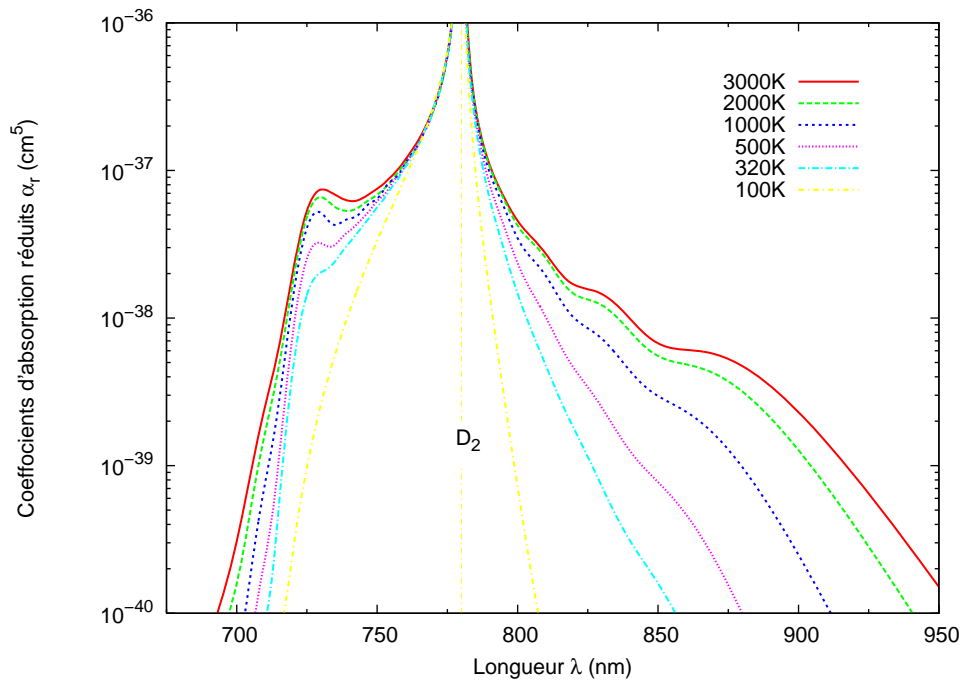


FIG. 4-2 – Représentation des courbes du coefficient d'absorption réduit α_r de la raie de résonance D_2 en fonction de la longueur d'onde λ du dimère $RbHe$.

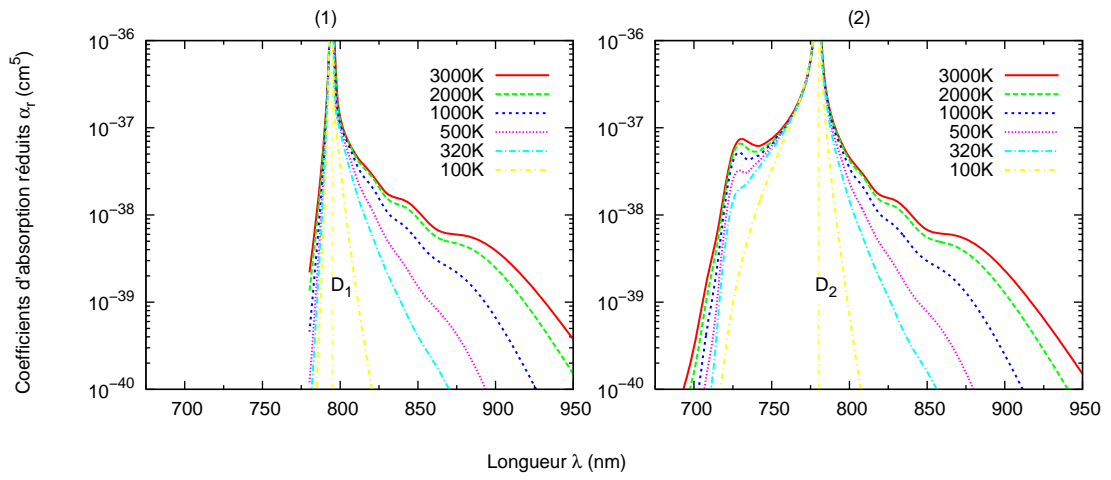


FIG. 4-3 – Coefficients d'absorption réduits des raies de résonance D_1 et D_2 en fonction de la longueur d'onde λ pour différentes températures du système $RbHe$.

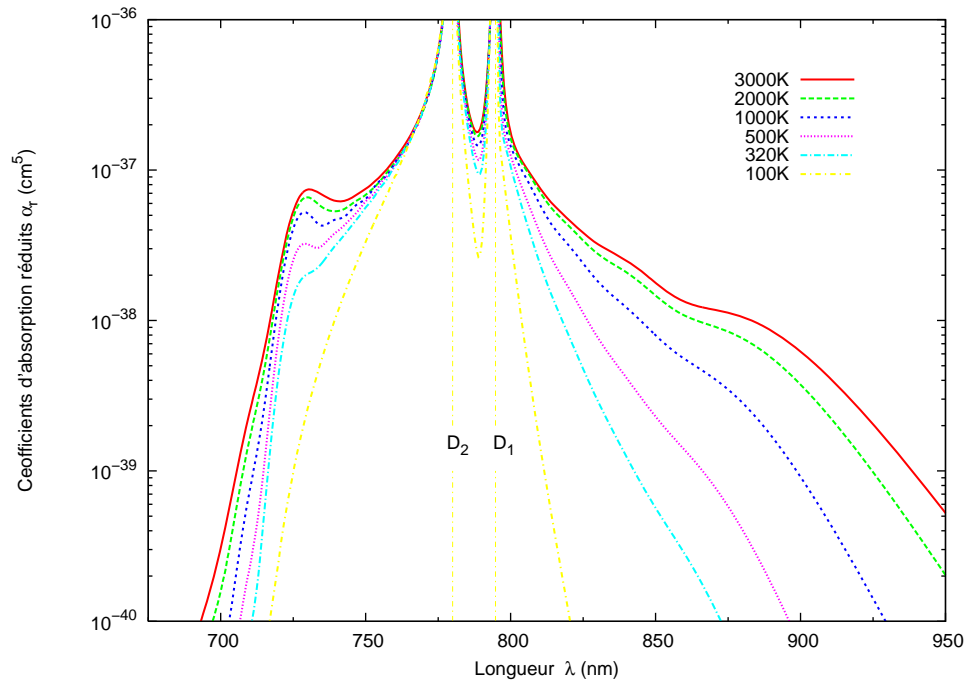


FIG. 4-4 – Représentation des coefficients d’absorption réduits α_r , calculés quantiquement pour différentes températures $T = 100, 200, 320, 500, 1000, 2000$ et 3000 K du système $RbHe$.

4.1.5 Profil de la raie d'émission

Tout d'abord, il faut souligner que, contrairement aux profils d'absorption des calculs de système diatomique RbHe, la borne libre et les transitions libre-libre (ff) contribuent également au renforcement des spectres d'émission des raies de résonance D_1 et D_2 . Ces spectres sont présentés en particulier aux températures $T = 100, 320, 500, 1000, 2000$ et 3000 K dans l'intervalle de longueur d'onde compris entre $650 - 950$ nm pour les deux raies de résonance D_1 et D_2 élargies.

La forme du profil d'émission correspondant à la raie de résonance D_1 par collision élargie est due aux transitions $X \ ^2\Sigma_{1/2}^+ \leftarrow A \ ^2\Pi_{1/2}$. Les ailes rouges présentent dans le spectre une bande diffuse près de 850 nm qui tend à se lisser à des températures plus élevées. En outre, un autre satellite apparaît dans les mêmes ailes proches de la longueur d'onde de 940 nm.

Pour étudier l'effet de la température sur l'intensité et la position des satellites, nous présentons sur la figure 4-7[(a) et (b)] le comportement des deux satellites avec la température quand celle-ci varie de 100 à 3000 K avec la forme du profil d'émission correspondant à la raie de résonance D_1 par collision élargie est due à transitions $X \ ^2\Sigma_{1/2}^+ \leftarrow A \ ^2\Pi_{1/2}$. Il convient de noter qu'à toutes les températures, les ailes bleues sont exclusivement formées à partir des transitions libre-libre (ff) comme nous voyons dans la figure 4-5, tandis que les ailes rouges proviennent principalement des transitions lié-libre (bf) et sur la figure 4-6 montre que la forme de la raie de résonance D_2 aux transitions $X \ ^2\Sigma_{1/2}^+ \leftarrow A \ ^2\Pi_{3/2}$ de type libre-libre et lié-libre et $X \ ^2\Sigma_{1/2}^+ \leftarrow B^2\Sigma_{1/2}^+$ de type libre-libre est la même forme que la raie de résonance D_1 . Enfin, il est utile de recueillir toute contribution pour les raies de résonance D_1 et D_2 élargies, qui forment les spectres d'émission totale sur la figure 4-8. Comme le montre la figure 4-7(a), les structures aile-bleue présentent des ondulations qui disparaissent pratiquement à basses températures.

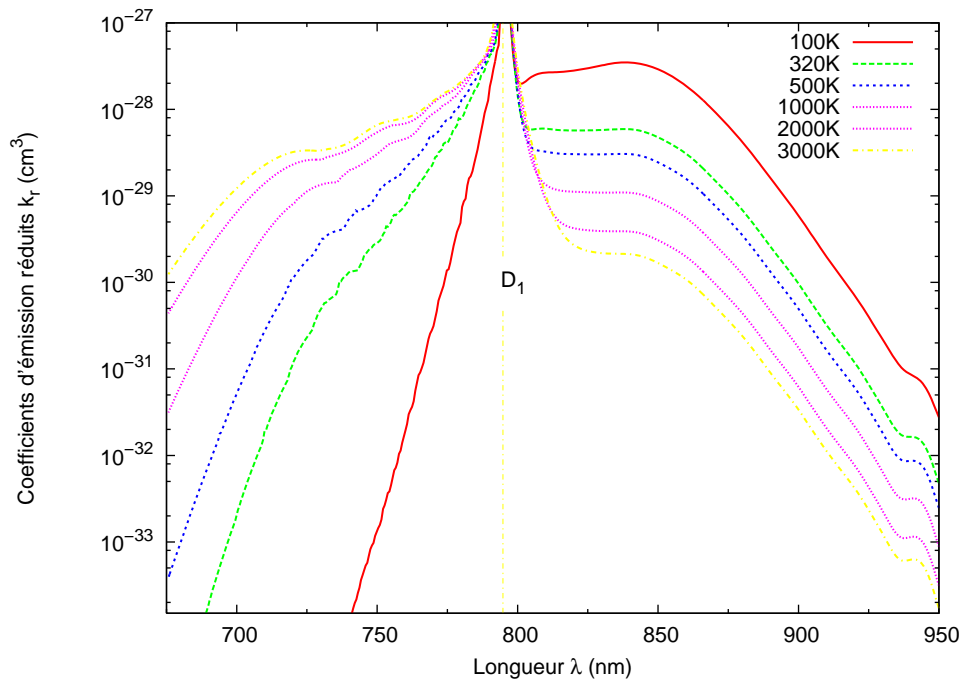


FIG. 4-5 – Représentation des coefficients d'émission réduits k_r en fonction de la longueur d'onde λ pour différentes températures de la raie de résonance D_1 du système $RbHe$.

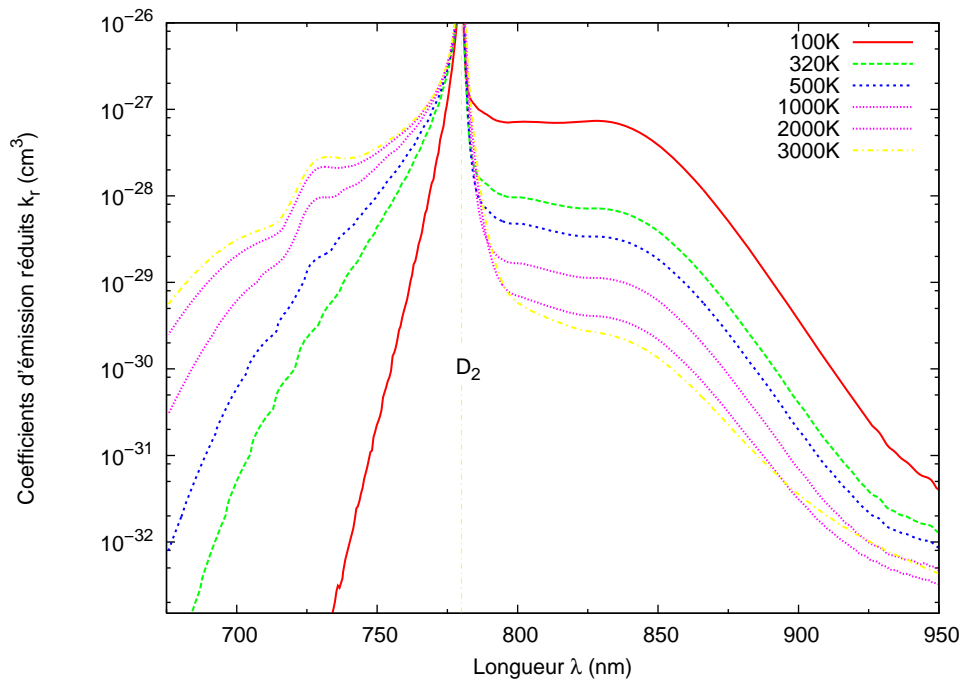


FIG. 4-6 – Représentation des coefficients d’émission réduits k_r en fonction de la longueur d’onde λ pour différentes températures de la raie de résonance D_2 du système $RbHe$.

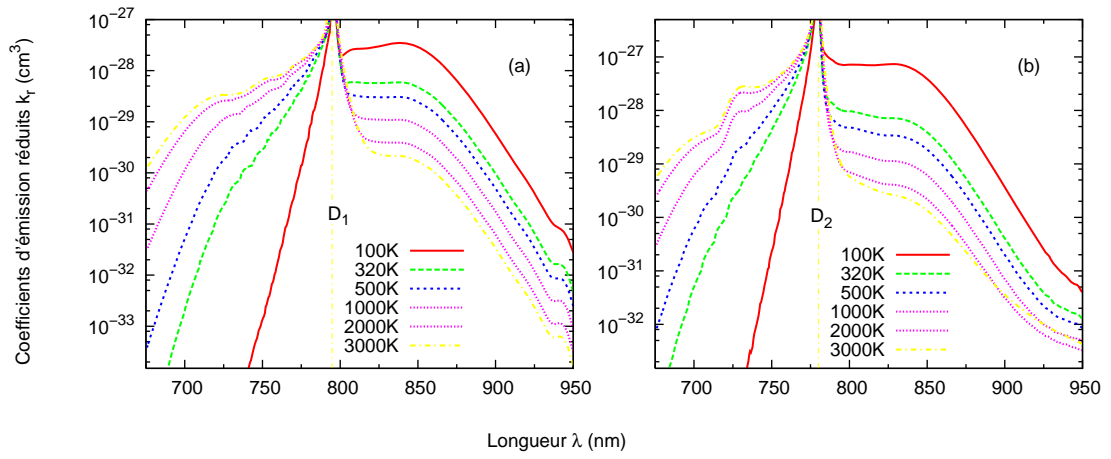


FIG. 4-7 – Représentation des coefficients d'émission réduits k_r en fonction de la longueur d'onde λ pour différentes températures des raies D_1 et D_2 du dimère $RbHe$.

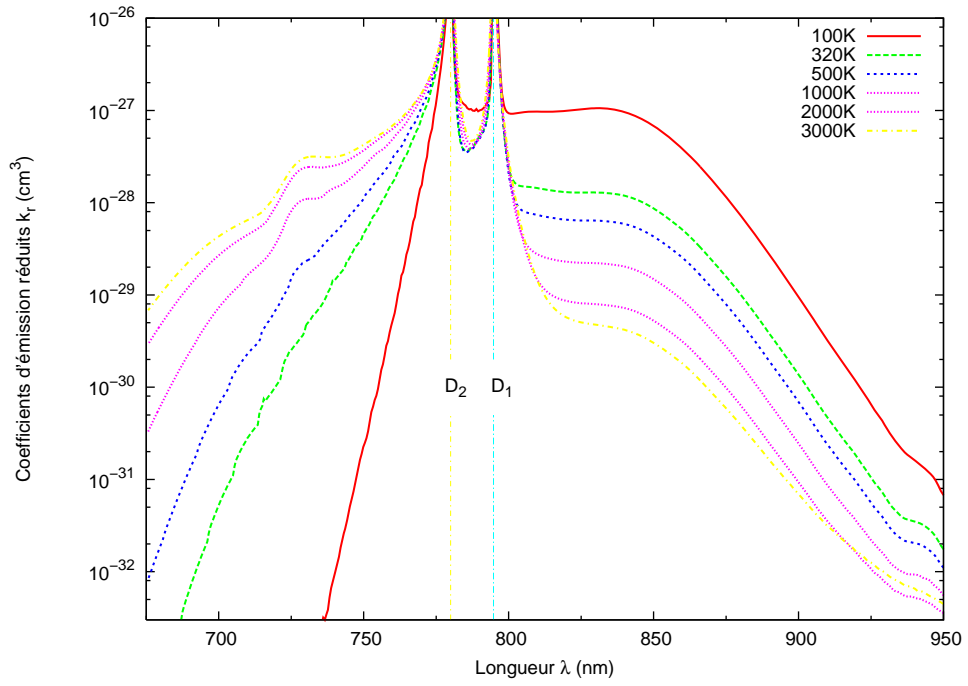


FIG. 4-8 – Représentatin des coefficients d'émission réduits k_r pour différentes températures en fonction de la longueur d'onde λ du dimère $RbHe$.

4.1.6 Comparaison des résultats

La figure 4-9 montre une comparaison entre les profils de la photoabsorption générée en corrélations avec les raies de résonance D_1 avec ceux obtenus théoriquement par *Allard et al* [24, 92] à $T = 3000$ K. On constate que nos résultats sont en parfait accord avec les résultats théoriques d'Allard et al.

Les profils de la photoabsorption générée en corrélations avec les raies de résonance D_2 sont comparés avec ceux obtenus théoriquement par Allard *et al* [24, 92] à $T = 3000$ K [voir la figure 4-10]. On remarque que les deux profils se coïncident aux longueurs d'onde supérieure à 730 nm. Cependant une légère déviation se présente aux longueurs d'onde inférieure à 730 nm.

On compare en outre sur la figure 4-11 $\{(a) \text{ et } (b)\}$ les profils de la photoabsorption générée en corrélations avec les raies de résonance D_1 et D_2 à $T = 3000$ K avec les spectres théoriques correspondants qui sont effectués récemment par Allard *et al* [24, 92]. Ces auteurs ont déterminé leurs spectres semi-classique dans le cadre de la théorie unifiée sur la base des potentiels de la molécule RbHe et des moments dipolaires calculés par Pascale *et al* [86]. Allard *et al* [24] ont rapporté que, à la même température $T = 3000$ K, les spectres montrent un satellite bleue : aile proche de la longueur d'onde 730 nm par satellite un paulement qu'ils ont interprété comme un satellite se produisant autour de 670 nm. Cependant, nos calculs basés sur la mécanique quantique ont été incapables de reproduire ce satellite.

Nous représentons sur la figure 4-12 les spectres d'émission des raies de résonance D_1 pour les contributions de deux types de transition libre-libre (ff) ou lié-libre (fb) pour une température égale à $T = 2000$ K. Nous remarquons qu'à cette température les intensités correspondantes aux transitions de type libre-libre apparaissent aux petites longueur d'onde situés au dessous de 700 nm.

En outre, les calculs montrent que les transitions $X \ ^2\Sigma_{1/2}^+ \leftarrow A \ ^2\Pi_{3/2}$ de type libre-libre (ff) à température $T = 3000$ K sont légèrement dominante dans l'aile bleue de la raie de résonance D_2 comme nous pouvons le voir sur la figure 4-13. Tandis que les transitions $X \ ^2\Sigma_{1/2}^+ \leftarrow A \ ^2\Pi_{3/2}$ de type lié-libre (fb) tenu sont nettement dominante dans l'aile rouge. Si nous inspectons la figure 4-13, nous sommes en mesure de faire remarquer que les ailes

bleues du spectre ont un profil décroissant de la ligne de résonance non perturbé et donne lieu à deux structures distinctes : un satellite situé à proximité de la longueur d'onde de 730 nm qui est précédé à des températures supérieures à $T \sim 500$ K, par un épaulement situé à environ 700 nm. Dans les ailes rouges loin de la raie de résonance, les courbes augmentent jusqu'à un maximum au voisinage de 850 nm et tombent aux grandes valeurs des longueurs d'onde.

Pour l'exploration de la fluorescence d'émission du système RbHe par excitation avec des longueurs d'onde spécifiques, Brühl *et al* [11] ont mesuré une fluorescence à large bande avec maximum à côté de la longueur d'onde 11870 cm^{-1} ce qui équivaut à $\lambda \sim 843$ nm. Il pourrait également modéliser le même large spectre d'émission théorique et établir que le groupe est originaire de la molécule RbHe. Les transitions $X \ ^2\Sigma_{1/2}^+ \leftarrow A \ ^2\Pi_{3/2}$ de type lié-libre (bf) et culmine à la même longueur d'onde $\lambda \sim 843$ nm. Enfin il est utile de recueillir toute contribution pour les raies de résonance D_1 et D_2 élargies, qui forment les spectres d'émission totale sur la figure 4-14. Dans cette figure 4-14 illustre ces conclusions à deux températures égales à 2000 et 3000 K autour des lignes D_1 et D_2 , respectivement.

Très récemment, Blank *et al* [34] ont utilisé l'approximation quasi-statique classique, basée sur le potentiel de différence de transition $X \ ^2\Sigma_{1/2}^+ - B \ ^2\Sigma_{1/2}^+$, pour estimer la position du pic satellite de la raie D_2 par collision élargie. En conséquence, ils ont calculé le satellite bleu décalé autour de 720.5 nm. Cependant, aucune donnée expérimentale n'a été trouvée pour la paire rubidium-hélium, mais suivant une procédure décrite par Blank *et al* [34], ils ont pu prédire la valeur expérimentale de la molécule RbHe. Ils prévoient la valeur 733 nm pour le pic satellite expérimental.

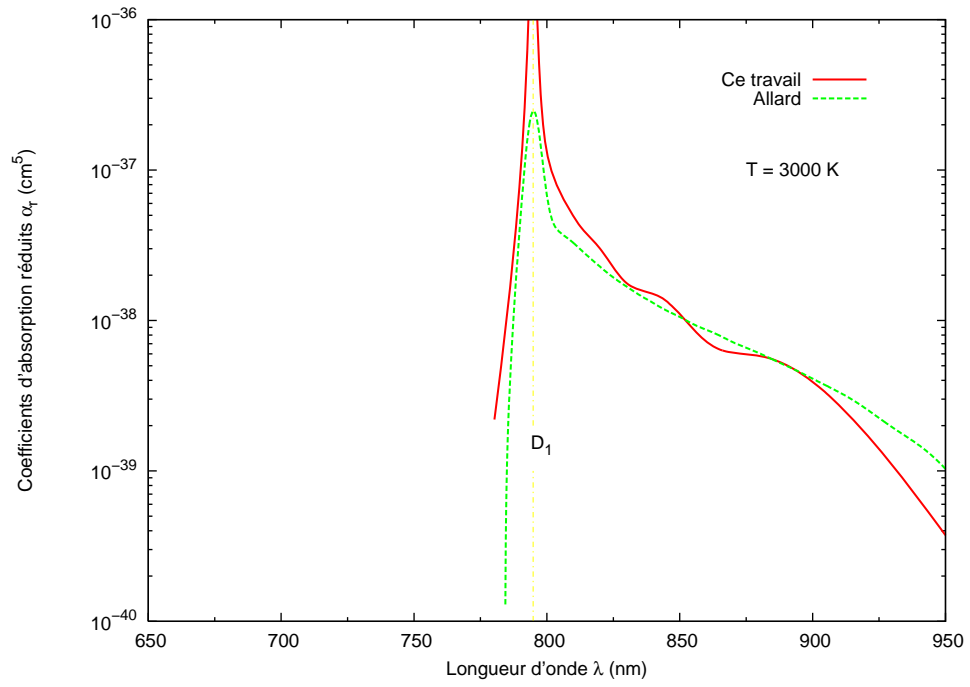


FIG. 4-9 – Comparaison entre les coefficients d’absorption réduits α_r de la raie de résonance D_1 à la température $T = 3000$ K du système $RbHe$ avec ceux obtenus par Allard et al [24].

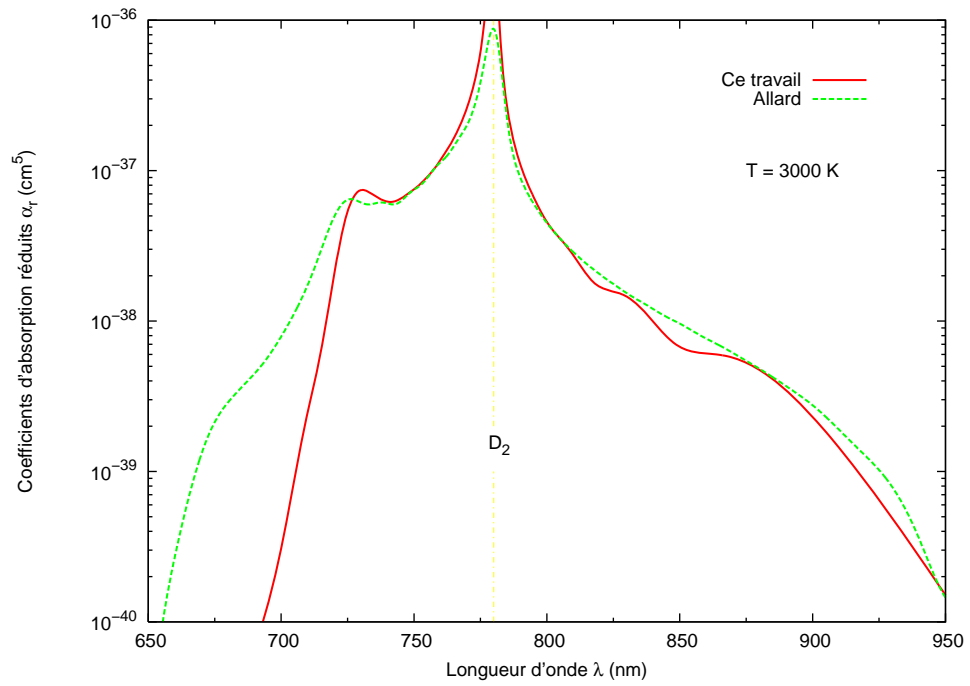


FIG. 4-10 – Comparaison entre les coefficients d’absorption réduits α_r de la raie de résonance D_2 à la température $T = 3000 \text{ K}$ du système $RbHe$ avec ceux obtenus par Allard et al [24].

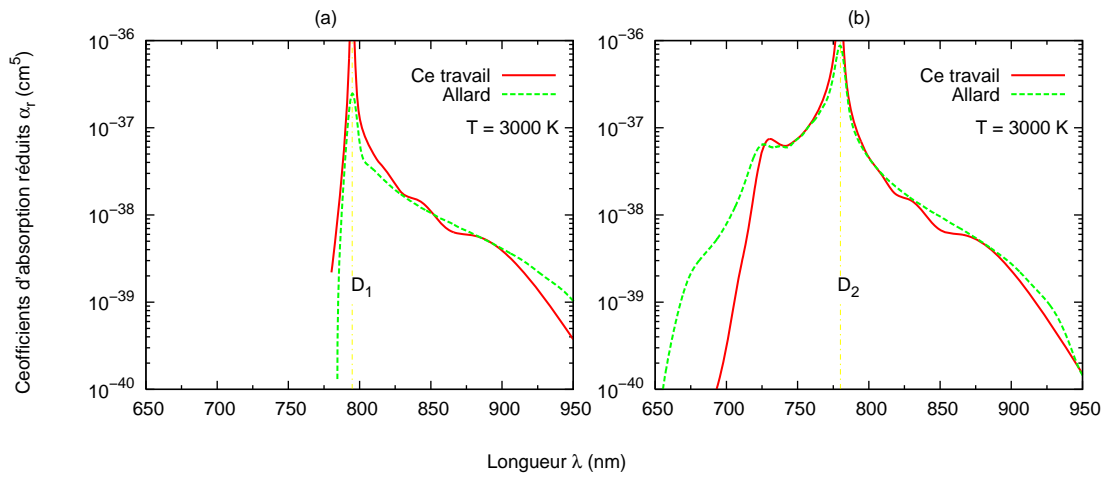


FIG. 4-11 – Comparaison entre les coefficients d’absorption réduits α_r des raies de résonance D_1 et D_2 à la température $T = 3000$ K du système $RbHe$ avec ceux obtenus par Allard et al. [24].

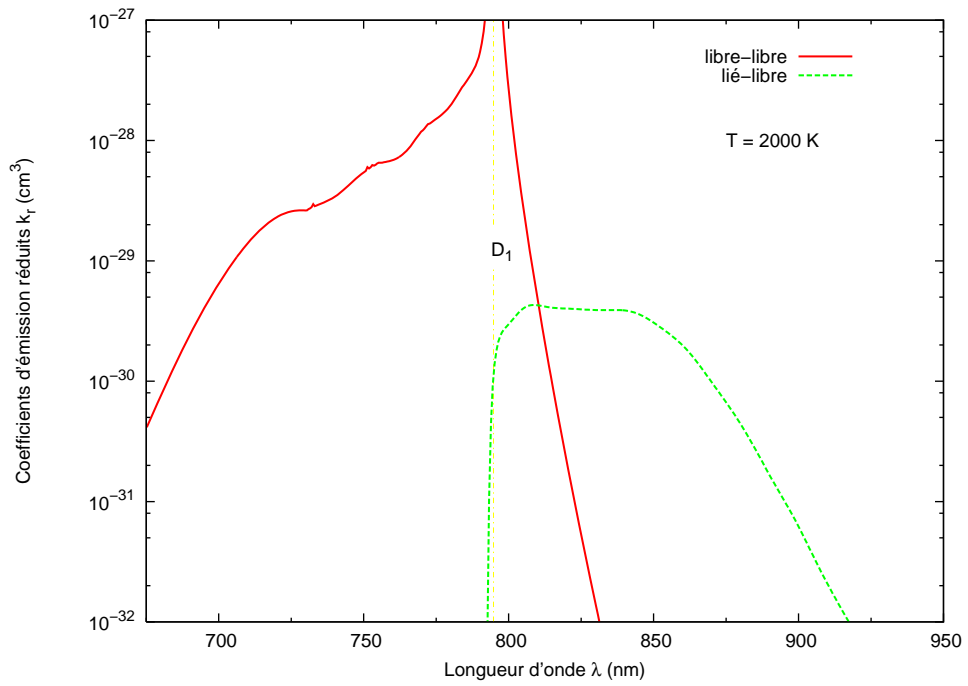


FIG. 4-12 – Coefficients d'émission réduits aux transitions libre-libre et lié-libre de la raie de résonance D_1 à la température $T = 2000$ K du système $RbHe$.

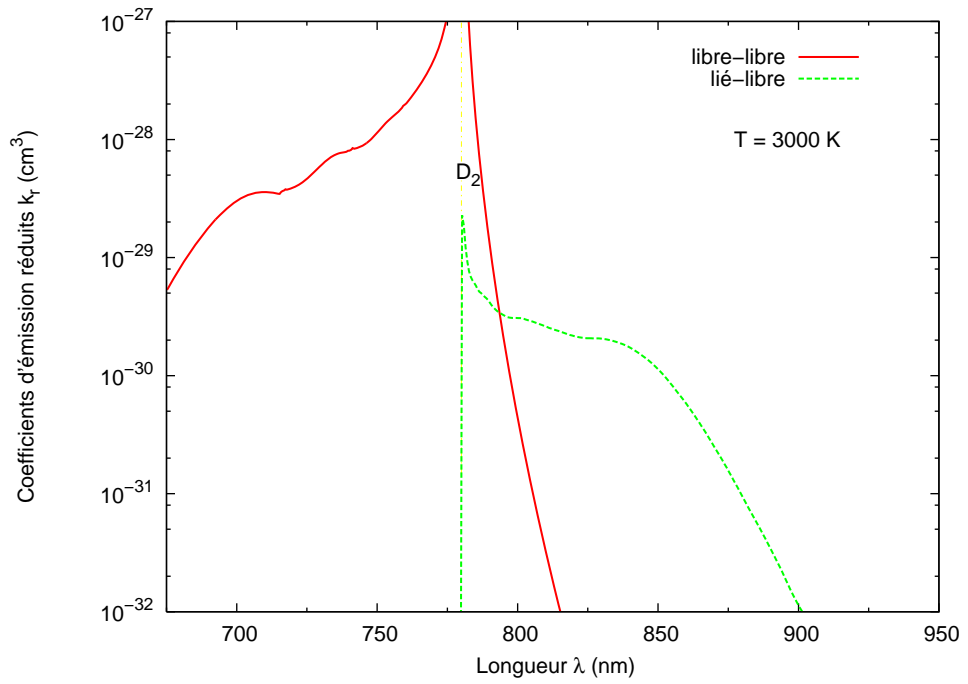


FIG. 4-13 – Coefficients d'émission réduits partiels relatifs aux transitions libre-libre et lié-libre de la raie de résonance D_2 à la température $T = 3000 \text{ K}$ du système $RbHe$.

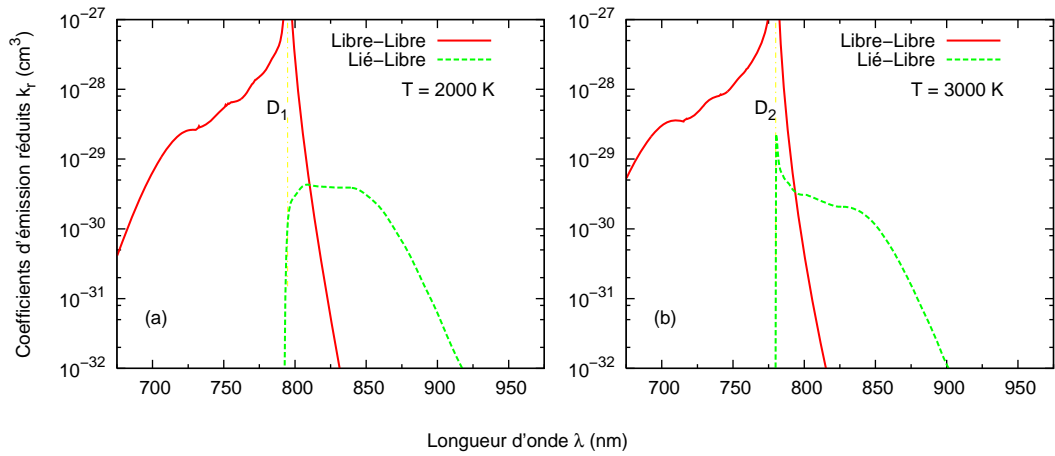


FIG. 4-14 – Comparaison entre les coefficients d'émission réduits partiels relatifs aux transitions libre-libre et lié-libre de la raie de résonance D_1 à la température $T = 2000 \text{ K}$ et de la raie D_2 à la température $T = 3000 \text{ K}$ du dimère $RbHe$.

Conclusion générale

Dans cette thèse, nous avons présenté une étude quantique des propriétés des satellites dans l'aile bleue du spectre d'absorption et d'émission des atomes Rb perturbés par la présence d'atomes d'hélium He. Nous nous sommes intéressés à la détermination des profils des raies dans les ailes lointaines générés par les raies de résonance de l'atome de rubidium D_1 ($5p\ ^2P_{1/2} - 5s\ ^2S_{1/2}$) et D_2 ($5p\ ^2P_{3/2} - 5s\ ^2S_{1/2}$) perturbées par la présence d'atome He ($1s^2$) dans les deux phénomènes d'absorption et d'émission dans les domaines de longueur d'onde 650 – 950 nm et pour les températures $T = 100, 320, 500, 1000, 2000$ et 3000 K. Avant ceci nous avons déterminé les courbes d'énergie potentielle électronique de l'état fondamental $X\ ^2\Sigma_{1/2}^+$ et les états excités $A\ ^2\Pi_{1/2}$, $A\ ^2\Pi_{3/2}$ et $B\ ^2\Sigma_{1/2}^+$ et les moments dipolaires de transition $D_{\Sigma_{1/2}-\Sigma_{1/2}}(R)$, $D_{\Sigma_{1/2}-A_{1/2}}(R)$ et $D_{\Sigma_{1/2}-A_{3/2}}(R)$ entre les états $X_{1/2} - A_{1/2}$, $X_{1/2} - A_{3/2}$ et $X_{1/2} - B_{1/2}$ en fonction de la distance internucléaire R . En effet, nous avons utilisé les méthodes de calcul *ab initio*, où nous avons adopté (*SA-CASSF*) et la *MRCI* en tenant compte de l'effet spin-orbite (*SO*). En suite, pour caractériser nos courbes d'énergie potentielle, nous avons calculé quelques paramètres spectroscopiques, tel que la position d'équilibre R_e et la profondeur du puits D_e , les niveaux ro-vibrationnels des états excités $A_{1/2}$ et $A_{3/2}$ après cela nous avons calculé les coefficients d'absorption et d'émission dans l'intervalle de longueur d'onde 650 – 950 nm à des différentes températures $T = 100, 320, 500, 1000, 2000$ et 3000 K. Nos résultats montrent l'influence de l'effet de la température sur la forme générale et les intensités des satellites. Nous avons trouvé un satellite dans l'aile bleue autour 730 nm du spectres d'absorption et d'émission qui résulte de transitions libre-libre entre les états $X_{1/2} - B_{1/2}$. Nous avons aussi localisé dans l'aile rouge du spectre d'émission une bande diffuse proche de 850 nm qui résulte des transitions lié-libre entre les états $X_{1/2} - A_{1/2}$. On trouve un bon accord

avec les résultats théoriques et expérimentaux antérieurs.

Annexe A

Publications et communications

Dans cet Annex, nous reproduisons l'article que contient le plus important de ce travail et les présentations dans des congrès nationaux et internationaux.

A.1 Articles

- • **F. Bouhadjar, K. Alioua, M T. Bouazza and M. Bouledroua**, Rubidium D_1 and D_2 atomic lines' pressure adened by ground-state helium atoms
Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics **IOP** (J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys). **47**, 185201 (2014).

Bibliographie

- [1] A. Burrows, in *Brown Dwarfs IAU Symposium*, Vol. **211**, edited by E. L. Martin (2003).
- [2] A. Burrows and M. Volobuyev, *Astrophys. J.* **583**, 985 (2003).
- [3] A. Burrows, *Nature* **433**, 261 (2005).
- [4] C. Sharp and A. Burrows *Astrophys, J. Suppl.* **168**, 140 (2007).
- [5] R. J. Beach, W. F Krupke, V. K Kanz and S. A Payne, *J. Opt. Sac. Am. B* **21**, 2151 (2004).
- [6] B. V. Zhdanov, J. Sell and R. J. Knize, *Electron. Lett.* **44**, 582 (2008).
- [7] J. D. Readle, C. J. Wagner, J. T Verdeyen, D. L. Carroll and J. G. Eden, *Electron. Lett.* **44**, 1466 (2008).
- [8] J. D Readle, C. J. Wagner, J. T. Verdeyen, T. M. Spinka, C. L Carroll and J. G Eden, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 25112 (2009).
- [9] A. Chattopadhyay, *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **44**, 165101 (2011).
- [10] A. Chattopadhyay, *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **45**, 035101 (2012).
- [11] F. R Bruhl, A. R. Trasca and W. E. Ernst, *J. Chem. Phys.* **115**, 10220 (2001).
- [12] K. Hirano, K. Enomoto, M. Kumakura, Y. Takahashi and T. Yabuzaki, *Phys. Rev. A* **68**, 012722 (2003).
- [13] K. Enomoto, K. Hirano, M. Kumakura, Y. Takahaski and T. Yabuzaki, *Phys. J. D* **68**, 012501 (2004).
- [14] M. Theisen, F. Lackner, F. Ancilotto, C. Callegari and W. E. Ernst, *Eur. Phys. J. D* **61**, 403 (2011).

- [15] C. Giese, T. Mullins, B. Gruner, M. Weidemuller, F. Stienkemeier and M. Mudruch. *J. Chem. Phys.* **137**, 244307 (2012).
- [16] L. Fechner, B. Grüner, A. Seige, C. Callegari, F. Ancilotto, F. Stienkemeier and M. Mudruch *J. Chem.Phys.* **14**, 383 (2012).
- [17] F. Lackner, G. Krois and W. E. Ernst *Mol. Phys.* **111**, 2118 (2013).
- [18] S. K. Leggett et al *J. Astrophys.* **748**, 74 (2012).
- [19] M. D. Rotondaro and G. P. Perram *J. Quant Spectrosc. Radiat. Transfer* **57**, 494 (1997).
- [20] P. A Mastromarino, C. R Otey, D. Pripstein and E. W. Hughes *Nucl. Instrum. Methods phys. Res. B.* **194**, 69 (2002).
- [21] N. F. Allard, J. F. Kielkopf and F. Allard *Eur. Phys. J. D.* **44**, 507 (2007).
- [22] N. D. Zamoski, G. D. Hager, W. Rudolph, C. J. Erickson and D. A. Hostuter *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **112**, 59 (2011).
- [23] K. A. Kluttz, T. D. Averett and B. A. Wolin *Phys. Rev. A* **87**, 032516 (2013).
- [24] N. F. Allard and F. Seigelman *Astron. Astrophys.* **452**, 351 (2006).
- [25] K. Alioua and M. Bouledroua, *Phys. Rev A* **74**, 032711 (2006).
- [26] K. Alioua and M. Bouledroua, A. R. Allouche and M. Aubert-Frécon, *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **41**, 175102 (2008).
- [27] H. Boutarfa, K. Alioua, M. Bouledroua, A-R Allouch and M. Aubert-Frécon *Phys. Rev. A* **86**, 052504 (2012).
- [28] D. L. Drummond and A. Gallgher, *J. Chem. Phys. Rev. A* **11**,18515 (1974).
- [29] C. Ottinger, R. Schep, G. W. York and A. Gallagher, *Phys. Rev. A* **11**, 18515 (1975).
- [30] M. Shurgalin, W. H. Parkinson, K. Yoshino, C. Schoene and W. P. Lapattovitch *Meas, Sci. Technol.* **11**,730 (2000).
- [31] R. J. Exton, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **69**, 723 (2001).
- [32] F. Shindo, J. F. Babb, K. Kirby and K. Yashino, *J. Phys. B : At. Mol. Opt. phys.* **40**, 2841 (2007).

- [33] J. Babb, *Pressure broadening of alkali-metal resonance lines in the presence of helium or molecular hydrogen* Talk present at the one Day Symp. On Laboratory at the Cf A (cambridg, M A, 20 September) <http://cfa.harvard.edu/events/Labastro>, (2010).
- [34] L. Blank, D. E. Weeks and G. S. Kedziora, *J. Chem. Phys.* **136**, 124315 (2012).
- [35] E. Schrödinger, *Ann. Physik.* **79**, 361,(1926).
- [36] M. Born and J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik.* **84**, 457-484, (1927).
- [37] C. J. Foot, *Atomic Physics, Oxford University Press* (2005).
- [38] H. Friedrich. *Theoretical Atomic Physics*, (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg), (1990).
- [39] K. M. Abramowitz and I. A. Stegun (Editors), *Handbook of Mathematical Functions*, (Dover Puplic., Inc., New York), (1972).
- [40] D. R, *Proc. Cambridg Phil. Soc.* **24**, **426**, (1928).
- [41] W. Pauli, Jr. *Z. Physik*, **31**, 765, (1925).
- [42] V. Fock, *Z. Physik.* **61**, 126, (1930)
- [43] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **36**, 57 (1930).
- [44] Roothaan, C. C, *J. Rev. Mod. Phys.* **23**, 69–89 (1951).
- [45] M. Jean, *Standard. Chemistry.* **380**, 37. 23 (2013).
- [46] E. R. Davidson and D. Feller, *basis set selection for molecular calculations.* *Chem. Rev.* **86** (4), 681-696, (1986).
- [47] J. Shavtt, *the history and evolution of Gaussian basis set, J. Chem.* **33**, 357 (1993)
- [48] S. Boys and F. Bernardi. *The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. some procedures with reduced errors.* *Mol. Phys.* **19**(4), 553–566 (1970).
- [49] W. J. Hehre, R. F. Steward and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **51**, 2657 (1969).
- [50] S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.* **42**, 1293 (195).
- [51] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [52] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **53**, 2823 (1970).

- [53] R. A. Kendall, T. H. Dunning and R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **96**, 6796 (1992).
- [54] J. A. Pople, J. Binkley, R. Seeger, *Int. J. Quantum. Chem. Symp.***10**, 1 (1976).
- [55] D. E. Woon and T.H. Dunning Jr. *J. Chem. Phys.* **100**, 2975 (1994).
- [56] J. Almlöf and P. R. Taylor, *J. Chem. Phys.* **86**, 4070 (1987).
- [57] <http://www.emsl.pnl.gov/forms/basisform.html>.
- [58] T. Florence, *Thèse de doctorat de l'université de Bordeaux1*. Etude théorique de collision inélastique atomique-diatome sous l'action d'un champ magnétique : application en Astrochimie et au domaine du refroidissement et du piégeage moléculaires, **4205**, (2010).
- [59] D. Zanuttini. *Simulation de moléculaire de métaux alcalins M_2^+ immergées dans agrégats de néon. Structure, propriétés spectroscopique, dynamiques non adiabatiques*. Thèse de doctorat de l'université de CEAN / Base-Normande. nov (2009).
- [60] W. S. Dams, *J. Ap.* **39**, 11 (1941).
- [61] H. J. Werner and P. J. Knowles, Molpro, a package of ab initio programme version, 6, (2002).
- [62] H. K. Chung, M. Shurgalin, and J. F. Babb, *AIP Conference Proceedings*. **645**, 211 (2002).
- [63] L. I. Schiff, *Quant Mechanics*, (McGraw-Hill, Singapor), (1968).
- [64] B. H. Bransden and C. J. Joachim, *Physics of Atoms and Molecules*, (Longman, New York, 1968).
- [65] F. Reif, *Fundamentals of statistaical and Thermal Physics* (McGrav-Hill Bookco, Newk York), (1965)
- [66] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. I : Spectra of Diatomic Molecules*, (D. Van Nostrand Co, Princeton), (1963).
- [67] P. S. Herman and K. M. Sando, *J. Chem. Phys.* **68**, 1153 (1978).
- [68] K. M. Sando and A. Dalgarno, *Mol. Phys.* **20**, 103 (1971).
- [69] J. P. Woerdman *et al* *J. Phys. B : At. Mol. Phys.* **18** 4205 (1985).

- [70] H. b. 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, a package of *ab initio* programs. version **6**, (2002).
- [71] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, and W. T. Vetterling, *Numerical Recipes. The Art of scientific computing*, (Compridg University Press, New York), (1987).
- [72] J. Mitroy and M. W. J. Bromley, Phys. Rev. A **68**, 062710 (2003).
- [73] J. Mitroy and M. W. J. Bromley, Phys. Rev. A **71**, 019903(E) (2005).
- [74] I. S. Lim, P. Schwerdtfeger, B. Metz and H. Stoll J. Chem. Phys. **122**, 104103 (2005).
- [75] M. Dolg. Part I., fundamentals, ch. 14., Elsevier,. Amsterdam, (2002).
- [76] F. Weigend and R. Ahlrichs Phys. Chem. Chem. Phys. **7**, 3297 (2005).
- [77] A. Kramida, Yu. Ralchenko, J. Reader, and NIST ASD Team. *NIST Atomic Spectra Database (ver. 5. 0)*. Available : <http://physics.nist.gov/asd> National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD (2012).
- [78] H. J. Werner and P. J. Knowles, J. Chem. Phys. **89**, 5803 (1988).
- [79] P. J. Knowles and H. J. Werner, Chem. Phys. Lett. **145**, 514 (1988).
- [80] H. J. Werner and P. J. Knowles, J. Chem. Phys. **82**, 5053 (1985).
- [81] P. J. Knowles and H. J. Werner, Chem. Phys. Lett. **115**, 259 (1985).
- [82] E. R. Davidson and D. W. Silver, Chem. Phys. Lett. **53**, 403 (1977).
- [83] A. W. Hauser, T. Gruber, M. Filatov and W. E. Ernst, Chem. Phys. **14**, 716 (2013).
- [84] S. H. Patil, J. Chem. Phys. **94**, 8089 (1991).
- [85] M. Zbiri and C. Daul, J. Chem. Phys. **121**, 11625 (2004).
- [86] J. Pascale, Phys. Rev A, 28 632 (1983).
- [87] X. Chu and A. Dalgarno, Phys. Rev. A. **66**, 024701 (2002).

- [88] A. Dalgarno and W. D. Davidson, *A dv. Atom. Mol. Phys.* **2**, 1 (1966).
- [89] R. J. LeRoy, Fortran, *Level 7.4 program, University of Waterloo, Chemical Physcs Research Report* (2001).
- [90] M. Mudrich, F. Strienkemeier, G. Droppelmann, P. Claas and C. P. Schuz *Phys. Rev. Lett.* **100**, 023401 (2008).
- [91] B. Numerov, *Publ. Observ. Central Astrophys. Russ.* **2**, 188 (1933).
- [92] [http ://mygepi. obspm. fr/~allard/alkalitable.html](http://mygepi.obspm.fr/~allard/alkalitable.html).

Rubidium D_1 and D_2 atomic lines' pressure broadened by ground-state helium atoms

F Bouhadjar¹, K Alioua^{2,3}, M T Bouazza,¹ and M Bouledroua³

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

²Chérif Messaïdia University and LPMR, B.P. 1553, Souk-Ahras 41000, Algeria

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

E-mail: fbouhadjar@aol.com

Received 5 June 2014

Accepted for publication 28 July 2014

Published 28 August 2014

Abstract

Full quantum calculations are performed to determine the spectral broadening of the rubidium D_1 and D_2 lines induced by collisions with helium perturbers. The potential curves of the low-lying RbHe molecular states, as well as the corresponding transition dipole moments, are generated theoretically with *ab initio* methods based on SA-CASSCF-MRCI calculations, including the *spin-orbit* effects. The *absorption* and *emission* coefficients at wavelengths lying between 650 and 950 nm and temperatures ranging from 100 to 3000 K are determined. The absorption profile reveals it is dominated by the *free-free* transitions, whereas the emission spectral shape arises from the *free-free* and *bound-free* transitions. The resulting *red-* and *blue-wing* profiles are compared with previous experimental and theoretical works.

Keywords: photoabsorption, photoemission, pressure broadening, potential curves

1. Introduction

This work aims to delve into some interesting characteristics of the moderately heavy rubidium–helium system and to explore its spectral features in various ranges of wavelength and temperature. The RbHe diatoms have indeed demonstrated their importance in the investigation of the physical and chemical properties of brown dwarfs and extrasolar planets [1–4], as well as in the fields of design and construction of new types of lasers [5–10] and of helium nanodroplets [11–17]. The worthiness of such van der Waals molecules in the areas of astrophysics, exciplex lasers, and cooling nanodroplets has made these quasimolecules a subject of special interest. More precisely, the spectral broadening of the alkali $D_1(np\ ^2P_{1/2} - ns\ ^2S_{1/2})$ and $D_2(np\ ^2P_{3/2} - ns\ ^2S_{1/2})$ lines, induced by atom–atom interactions, is of interest to the astrophysical community as a possible diagnostic of brown dwarf atmospheres and extrasolar giant planets, which exhibit strong alkali absorption features that are broadened by collisions with helium and hydrogen molecules [18]. The spectra have appreciable values as they are very powerful tools to scan the environments of the astrophysical objects. They are even capable of identifying their different chemical components and specify their physical properties [1–4].

Similarly, the spectral broadening of the D_1 and D_2 lines of alkali atoms induced by collisions has aroused a great interest among laser specialists. They have particularly paid attention to *optically pumped alkali laser* (OPAL) systems by providing a mechanism with which the D_2 alkali line can be broadened to more closely match the optical pump bandwidth [5, 6]. Instead of pumping the D_2 line, *exciplex-pumped alkali laser* (XPAL) systems pump a collisionally induced *blue* satellite [7, 8]. The importance of the alkali-rare gas quasimolecules, selected from the field of pumped molecular exciplex lasers, is robustly linked to their molecular structure which has *bound* and *unbound* excited states. Accordingly, the comprehension of the mechanisms of exciplex formation is mostly based on accurate potential-energy curves associated with ground and first excited states. Thereafter, experimentalists [7, 8] and theoreticians [9, 10] have inquired into the potentials of some alkali metal-noble gas systems in the aim of depicting some interesting characteristics. In addition, they have rigorously used the temperature-dependent spectra of the alkali-rare gas exciplex nanodroplets to discuss the dynamics of the exciplex formation [11–17].

Experimental measurements and theoretical studies of spectral line broadening in the core [19–23] and at the wings [24–27], due to the interaction of alkali-metal atoms with neutral rare-gas perturbers, have been carried out extensively

by many authors during the past few years [28–33]. In this work, what concerns us is the *quantum-mechanical* determination of the far-wing line shapes generated by the rubidium D_1 and D_2 atomic lines when perturbed by the presence of He atoms in both absorption and emission phenomena. In this framework, the low-density limit will be taken into account, so that only binary collisions between Rb and He will be considered. For this purpose, we have chosen to use the potential-energy curves (PECs) and transition dipole moments (TDMs) of the RbHe quasimolecule which we have generated by *ab initio* calculations, where we adopted the *state-averaged complete active space self-consistent field* (SA-CASSCF) with the *multireference configuration interaction* (MRCI) methods, including the *spin-orbit coupling effects* (S. O.). Subsequently, we will characterize the potential-energy curves of the Rb($5s$) – He($1s^2$) and Rb($5p$) – He($1s^2$) molecular states by determining their spectroscopic parameters. Then, we will analyze the behavior of the *absorption* and *emission* profiles versus the temperature, determine the position of the eventual satellites in the wings, and specify the kind and origin of the radiative transitions from which the satellites may arise. Finally, we will compare the calculated pressure broadening profiles with previous theoretical and experimental works.

2. Absorption and emission coefficients

For a given mixture made of rubidium atoms evolving in a bath of ground state helium, both *absorption* and *emission* spectra of the $D_1(5p\ ^2P_{1/2} - 5s\ ^2S_{1/2})$ and $D_2(5p\ ^2P_{3/2} - 5s\ ^2S_{1/2})$ lines of rubidium are pressure broadened in their *blue* and *red* wings due to collisions of Rb($5p \leftarrow 5s$) with He($1s^2$). In the assumption of low densities of the gas mixture, we consider exclusively binary collisions, which reduce the problem to the study of temporarily formed RbHe quasimolecules in thermal equilibrium.

2.1. Absorption

In the considered *photoabsorption* process, the first broadened D_1 line of Rb by He corresponds to transitions from the RbHe quasimolecular lower ground state $X^2\Sigma_{1/2}^+$ to the upper excited state $A\ ^2\Pi_{1/2}$. Whereas, the second broadened D_2 line corresponds to transitions from the ground $X\ ^2\Sigma_{1/2}^+$ state to the excited states $A\ ^2\Pi_{3/2}$ and $B\ ^2\Sigma_{1/2}^+$. Unlike the two $A_{1/2}$ and $A_{3/2}$ molecular states, which exhibit shallow wells, both the X and B states are dominantly repulsive. It is hence judicious to consider, in such a case, only the two *free-free* (ff) and *free-bound* (fb) transitions for the temperature-dependent spectral calculations.

The pressure-broadened profile of the rubidium D_1 or D_2 resonance line by He($1s^2$) atoms is determined by the well-known quantum-mechanical *reduced* absorption coefficients $\alpha_r(\nu)$ at frequency ν [25, 26]. The *free-free* reduced absorption coefficients $\alpha_r^{\text{ff}}(\nu)$, corresponding to transitions

from the *lower* (l) to *upper* (u) continuum levels, are given at temperature T by

$$\alpha_r^{\text{ff}}(\nu) = \frac{8\pi^3\nu}{3c} \omega \left(\frac{h^2}{2\pi\mu k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty d\epsilon_u \times \sum_J (2J+1) \left| \langle g_u^{\epsilon_u J} | D(R) | g_l^{\epsilon_l J} \rangle \right|^2 \times \exp\left(-\frac{\epsilon_l}{k_B T} \right). \quad (1)$$

The symbols c and $h = 2\pi\hbar$ have their usual meanings, k_B is Boltzmann's constant, and μ is the reduced mass of the interacting atoms. The continuum electronic energy levels, ϵ_l and ϵ_u , are linked to each other by the relationship

$$\epsilon_l = h(\nu_0 - \nu) + \epsilon_u, \quad (2)$$

with ν_0 being the frequency of the D_1 or D_2 resonance line. The probability ω that a transition takes place towards a final state is $\omega = 1$ for the $A\ ^2\Pi_{1/2}$ state, $\omega = 1/3$ for the $B\ ^2\Sigma_{1/2}^+$ state, and $\omega = 2/3$ for the $A\ ^2\Pi_{3/2}$ state. Furthermore, the *free-bound* reduced absorption coefficients $\alpha_r^{\text{fb}}(\nu)$ derived for the transitions from all lower continuum levels to a set of upper bound levels are expressed by

$$\alpha_r^{\text{fb}}(\nu) = \frac{8\pi^3\nu}{3c} \omega \left(\frac{h^2}{2\pi\mu k_B T} \right)^{3/2} \times \sum_{vJ} (2J+1) \left| \langle g_u^{vJ} | D(R) | g_l^{\epsilon_l J} \rangle \right|^2 \times \exp\left(-\frac{\epsilon_l}{k_B T} \right), \quad (3)$$

where v is the *vibrational* quantum number.

In the above equations, the molecular states for the allowed transitions are linked by the transition dipole moments $D(R)$ defined at each internuclear distance R . One should mention here that the *rotational* quantum numbers J involved in the present computations are generally large. It is therefore reasonable to adopt the approximation $J_u \simeq J_l = J$. Moreover, if we assume the *single channel approximation* for the problem at hand, the wavefunctions $g(R)$, appearing in both equations (1) and (3), are then solutions of the radial wave equation

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

where $V(R)$ is the electronic potential energy corresponding to the curve through which Rb approaches He and ϵ is the energy of the relative motion. Note that the *free* wavefunctions $g(R) = g^{\epsilon J}(R)$ are *energy-normalized*, while the *bound* wavefunctions $g(R) = g^{vJ}(R)$ are *space-normalized*, and $V(R)$ and ϵ are both measured with respect to the dissociation limits.

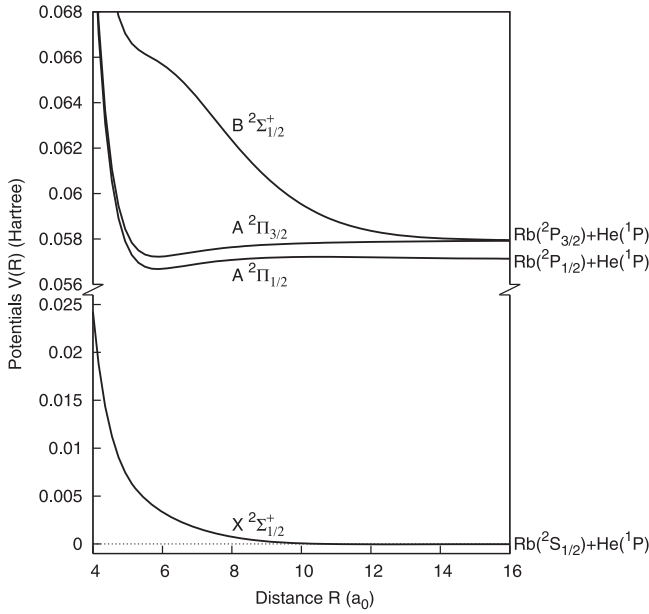


Figure 1. RbHe potential-energy curves $V(R)$ (in au) for the ground $X^2\Sigma_{1/2}^+$ and excited $A^2\Pi_{1/2}$, $A^2\Pi_{3/2}$, and $B^2\Sigma_{1/2}^+$ molecular states.

2.2. Emission

To determine the *photoemission* profile, we consider for the D_1 line the *free-free* and *bound-free* transitions from the $A^2\Pi_{1/2}$ to $X^2\Sigma_{1/2}^+$ molecular states. For the D_2 line, we take into account the two *free-free* and *bound-free* transitions corresponding to $A^2\Pi_{3/2} \rightarrow X^2\Sigma_{1/2}^+$ and the only *free-free* transitions relative to $B^2\Sigma_{1/2}^+ \rightarrow X^2\Sigma_{1/2}^+$.

The *free-free* reduced emission coefficients $k_r^{\text{ff}}(\nu)$ are given by [34–36]

$$k_r^{\text{ff}}(\nu) = \frac{64\pi^4\nu^3}{3hc^3} \omega \left(\frac{h^2}{2\pi\mu k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty d\epsilon_u \times \sum_J (2J+1) \left| \langle g_u^{\epsilon_u J} | D(R) | g_l^{\epsilon_l J} \rangle \right|^2 \times \exp\left(-\frac{\epsilon_u}{k_B T} \right) \quad (5)$$

and the *bound-free* reduced emission coefficients $k_r^{\text{bf}}(\nu)$ by

$$k_r^{\text{bf}}(\nu) = \frac{64\pi^4\nu^3}{3hc^3} \omega \left(\frac{h^2}{2\pi\mu k_B T} \right)^{3/2} \times \sum_{vJ} (2J+1) \left| \langle g_u^{vJ} | D(R) | g_l^{\epsilon_l J} \rangle \right|^2 \times \exp\left(-\frac{\epsilon_u}{k_B T} \right). \quad (6)$$

The *absorption* and *emission* profiles are mainly influenced by the electronic interaction potentials $V(R)$ and the transition dipole moments $D(R)$, which must both be determined very accurately.

3. Potential curves and dipole moments

The quality of the required optical spectra is largely based on the accuracy of the computationally generated potential-energy curves and transition dipole moments. To perform such calculations, the PECs of the $X^2\Sigma_{1/2}^+$, $A^2\Pi_{1/2}$, $A^2\Pi_{3/2}$, and $B^2\Sigma_{1/2}^+$ RbHe molecular states and the corresponding TDMs $D_{\Sigma-\Pi_{1/2}}(R)$, $D_{\Sigma-\Pi_{3/2}}(R)$, and $D_{\Sigma-\Sigma}(R)$, related to the transitions from the ground X state to the excited $A_{1/2}$, $A_{3/2}$, and B states, respectively, are computed by using the *spin-orbit multireference configuration interaction* (SO-MRCI) level implemented in the package MOLPRO [37].

The first important step lies in the choice of the appropriate basis sets for the Rb and He atoms. We believe that, for the Rb atom, the *energy-consistent pseudopotentials* (ECP) of the Stuttgart/Cologne group ECP28MDF [38] and the corresponding optimized valence basis sets, with a slight modification on only the s and p contraction exponents and coefficients, are largely adequate. For the He atom, we have chosen the Ahlrich and co-workers Def2-TZVPP basis sets, which we have considered sufficient [39].

With the aim to reach approximately the NIST [40] experimental recommended values $12\,578.950\text{ cm}^{-1}$ and $12\,816.545\text{ cm}^{-1}$ of the $5^2P_{1/2}$ and $5^2P_{3/2}$ energy levels of the rubidium atom, respectively, we have carefully introduced some modifications on the contraction exponents of the s basis set of the Rb atom which are: 240.216 8, 106.111 2, 40.822 35, 18.695 21, 7.850 894, 3.946 150, 1.844 039, 0.692 172, 0.276 767, 0.079 1, 0.038 890, 0.019 632, 0.009 910. Their corresponding coefficients are taken equal to unity. For the p basis set, the change is made on the exponents that become: 46.597 79, 20.619 47, 8.545 803, 3.727 807, 1.626 088, 0.608 154, 0.211 257, 0.073 385, 0.025 492, 0.008 855, leaving intact their coefficients. These changes led us to the values $12\,561\text{ cm}^{-1}$ and $12\,739\text{ cm}^{-1}$ of the $5^2P_{1/2}$ and $5^2P_{3/2}$ atomic levels with respect to the ground level $5^2S_{1/2}$, respectively. They do not differ by more than 0.6 % from the above NIST data [40].

Next, the SA-CASSCF method [41, 42] has been used taking into account all the four states cited above with equal weights. The derived functions are, subsequently, used as a reference in performing the MRCI calculations [43, 44]. Davidson correction is introduced in these MRCI calculations to estimate the effect of higher-order excitations [45]. The active space for both SA-CASSCF and MRCI methods are formed by 9 orbitals distributed, at long range, on the Rb and He atoms as follows: Rb ($4s$, $4p_0$, $4p_\pm$, $5s$, $5p_0$, $5p_\pm$) and He($1s$) in the C_1 symmetry group. In this manner, only 11 valence electrons of the RbHe quasimolecule are considered as active. Starting from the Davidson energies, the spin-orbit calculations are carried out.

The computations of the potential curves and dipole moments are performed over the interval $2 \leq R \leq 51\text{ \AA}$ for all the considered electronic states, but the asymptotic values are reached at $R_e = 36\text{ \AA}$. From this internuclear distance, the $A^2\Pi_{1/2}$ state attains the limit $12\,541\text{ cm}^{-1}$, and the $A^2\Pi_{3/2}$ and $B^2\Sigma_{1/2}^+$ states tend to the same boundary $12\,716\text{ cm}^{-1}$. In

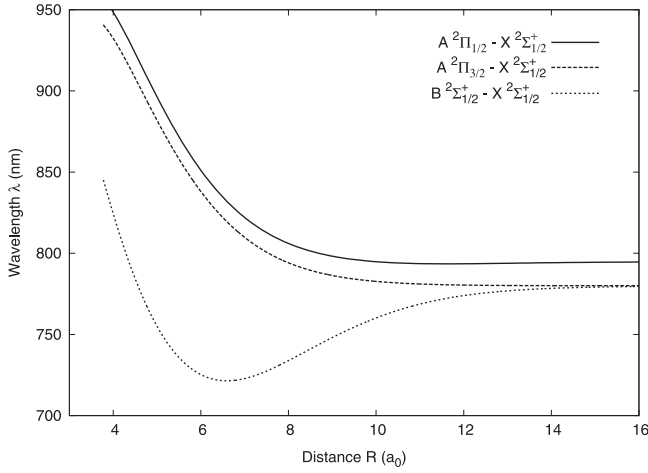


Figure 2. Wavelengths, converted from the potential differences, for the RbHe system as a function of the internuclear distance R .

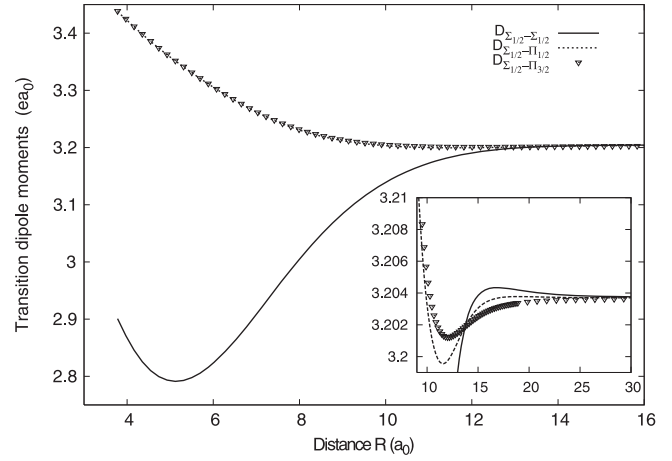


Figure 3. Transition dipole moments $D_{\Sigma-\Pi_{1/2}}(R)$, $D_{\Sigma-\Pi_{3/2}}(R)$, and $D_{\Sigma-\Sigma}(R)$ as a function of the internuclear distance R . The inset shows the behavior of all the TDMs around $D_{\infty} = 3.20$ au.

Table 1. RbHe equilibrium distances R_e , in Å, and potential well depths D_e , in cm^{-1} , compared with other published works.

$X^2\Sigma_{1/2}^+$		$A^2\Pi_{1/2}$		$A^2\Pi_{3/2}$		$B^2\Sigma_{1/2}^+$		Refs.
R_e	D_e	R_e	D_e	R_e	D_e	R_e	D_e	
6.56	8.56	3.11	101.1	3.10	157.59	10.9	1.47	This work
7.67	2.19	3.38	44	3.38	65.8	10.48	0.3	Chattopadhyay [10]
		3.37	93	3.37	134			Brühl <i>et al</i> [11]
		3.21	102.1	3.21	176.8			Hirano <i>et al</i> [12]
6.61	8.7	3.12	95.9	3.12	159.1	10.48	0.3	Blank <i>et al</i> [46]
7.376	0.918	3.3	134	7.334	0.983			Hauser <i>et al</i> [47]
7.334	0.983							Patil [48]
								Pascale [50]

Table 2. Calculated vibrational energy levels $E(v, J = 0)$ (in cm^{-1}) of the RbHe $A^2\Pi_{1/2}$ and $A^2\Pi_{3/2}$ molecular states compared with results from Hirano *et al* [12].

v	$A^2\Pi_{1/2}$		$A^2\Pi_{3/2}$	
	This work	[12]	This work	[12]
0	-64.67	-64.4	-120.31	-138.8
1	-11.57	-5.2	-65.73	-78.3
2			-32.47	-39.1
3			-14.80	-20.9
4			-5.19	-9.0
5			-1.49	-1.1

Table 3. Energy differences (in cm^{-1}) between two successive vibrational levels for the RbHe $A^2\Pi_{3/2}$ excited molecular state. The results are compared with theoretical values, from Hirano *et al* [12] and Blank *et al* [46], and with experimental measurements, from Mudrich *et al* [51].

$v' - v''$	This work	[12]	[46]	[51]
1 - 0	54.57	60.5	55.47	68.8 ± 0.3
2 - 1	33.26	39.2	33.10	43.7 ± 0.2
3 - 2	17.67	18.2	17.72	23.2 ± 0.7
4 - 3	9.61	11.9	9.57	8.8 ± 0.6
5 - 4	3.70	7.9	4.47	

addition, the three curves of the TDMs tend towards the common limit $D_{\infty} = 3.20$ au.

The determined potential-energy curves of the ground $X^2\Sigma_{1/2}^+$ and excited $A^2\Pi_{1/2}$, $A^2\Pi_{3/2}$, and $B^2\Sigma_{1/2}^+$ states are shown in figure 1, and their equilibrium distances R_e and binding energies D_e , compared with data from published works, are gathered in table 1. One may notice that both X and B states are mostly repulsive, whereas the two $A_{1/2}$ and $A_{3/2}$ states present very shallow wells, and the $A_{1/2}$ state

seems to be the shallowest. Hirano *et al* [12], Zbiri and Daul [49], and Pascale [50] have found out that the ground-state $X^2\Sigma_{1/2}^+$ curve is entirely repulsive. Furthermore, the first excited-state $A^2\Pi_{1/2}$ curve displays, besides its potential well, a barrier height of 16.07 cm^{-1} above the dissociation limit localized at the position 5.8 \AA . These barrier data contrast quite well with 32.5 cm^{-1} at 5.54 \AA of Brühl *et al* [11], 20 cm^{-1} at 5.5 \AA of Blank *et al* [46], 15 cm^{-1} at 5.43 \AA of Chattopadhyay [10], and 26.5 cm^{-1} at 5.3 \AA of Hirano *et al*

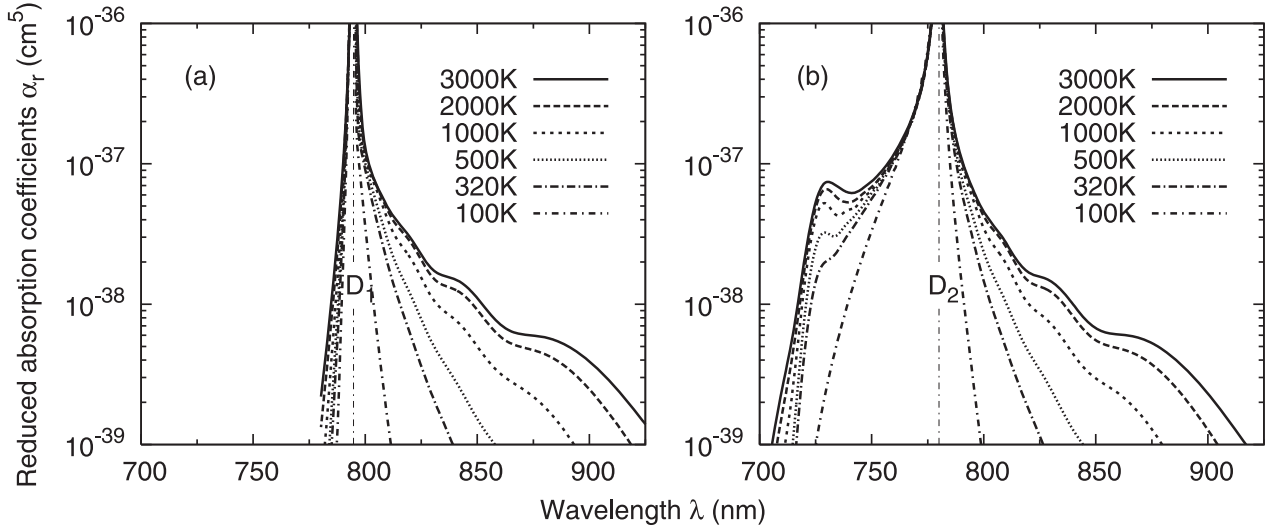


Figure 4. Reduced photoabsorption coefficients of the broadened rubidium D_1 and D_2 lines presented in (a) and (b), respectively, at various temperatures.

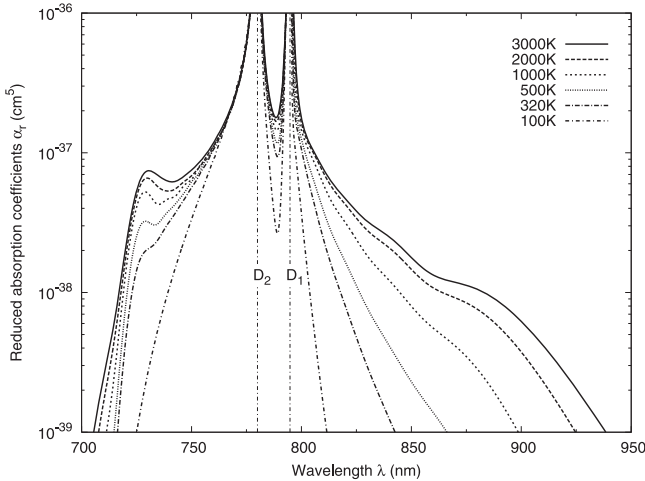


Figure 5. Total reduced absorption coefficients at a few different temperatures.

[12]. Our barrier lies between the first minimum, given in table 1, and a second minimum of depth 2.07 cm^{-1} around 9.55 \AA . Blank *et al* [46] could detect the second minimum, of well depth $D_e = 1.2 \text{ cm}^{-1}$, near the position $R_e = 9.1 \text{ \AA}$. Finally, the third excited state $B \ ^2\Sigma_{1/2}^+$ shows a very weak local attraction confirmed with the entirely repulsive curves achieved by Hirano *et al* [12], Zbiri and Daul [49], and Pascale [50].

The calculations could further reveal that the $X \ ^2\Sigma_{1/2}^+$ and $B \ ^2\Sigma_{1/2}^+$ states do not support any vibrational level, and the $A \ ^2\Pi_{1/2}$ and $A \ ^2\Pi_{3/2}$ states hold respectively 2 and 6 bound rotationless-vibrational levels. The $J = 0$ vibrational energy levels that are compared with the theoretical values of Hirano *et al* [12] are listed in table 2. We can easily see that they are of the same order of magnitude with insignificant discrepancies. Another way to test the results is to compare the

energy difference between two adjacent levels. The calculated $A \ ^2\Pi_{3/2}$ values, gathered in table 3, are compared with those measured by Mudrich *et al* [51] and obtained theoretically by Hirano *et al* [12] and Blank *et al* [46]. A very acceptable agreement between the various results is demonstrated.

At this stage, one may predict the possible existence of satellites in the far wings by adopting the *classical* point of view. Indeed, satellites might appear where the curves of the potential differences between the ground and excited states exhibit extrema. Accordingly, we display in figure 2 the energy differences, converted into wavelengths, as a function of the internuclear distance R for vertical transitions between $X \leftrightarrow A_{1/2}$, $X \leftrightarrow A_{3/2}$, and $X \leftrightarrow B$. This shows unambiguously the presence of an eventual satellite in the *blue* wing of the D_2 line due to the $X \leftrightarrow B$ transitions. Quantitatively, a satellite should arise near the wavelength $\lambda \simeq 721.5 \text{ nm}$ from the potential variations in the short-range region close to $R \sim 6.5a_0$.

On the other hand, using the wavefunctions resulting from the *ab initio* results of the RbHe potential curves, we generated the transition dipole moments $D_{\Sigma-\Pi_{1/2}}(R)$, $D_{\Sigma-\Pi_{3/2}}(R)$, and $D_{\Sigma-\Sigma}(R)$. Their curves are shown in figure 3, where the inset displays their behavior in the internuclear region $10 \lesssim R \lesssim 30a_0$. It should be noted that the short-range region of the $D_{\Sigma-\Sigma}$ curve is, here too, expected to affect considerably the properties of the predicted satellite.

4. Results and discussion

Once we have determined the interaction potential curves and transition dipole moments, on which the calculations of the *absorption* and *emission* spectra and their accuracies are based, one has primarily to set up some computational details.

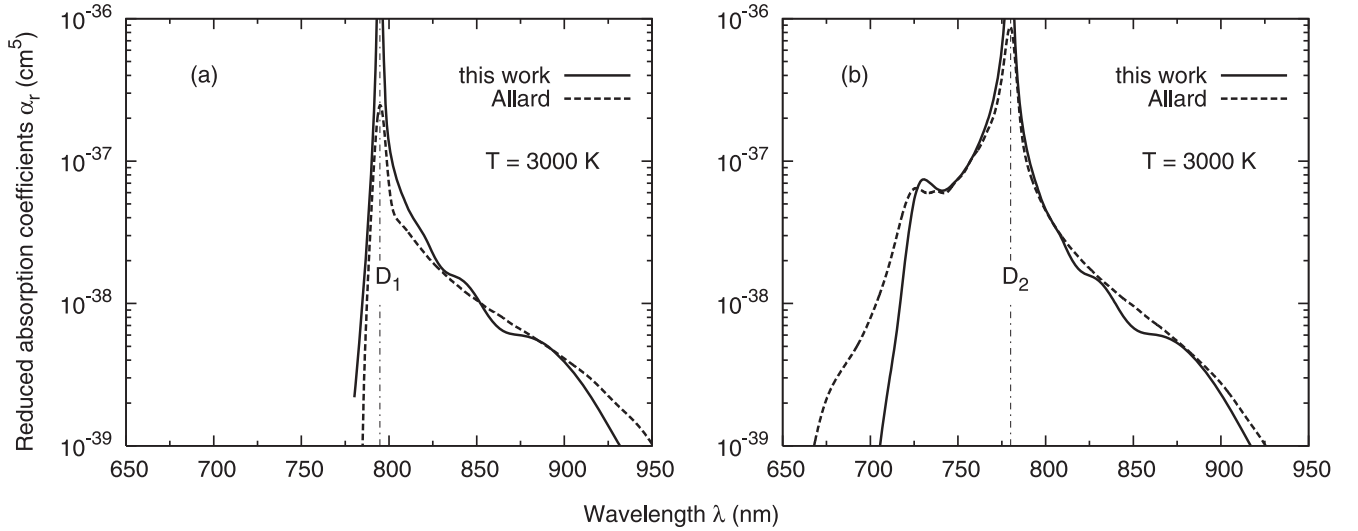


Figure 6. Comparison of our calculated $T = 3000$ K photoabsorption profiles around the rubidium D_1 and D_2 lines, in (a) and (b), respectively, with previous theoretical calculations of Allard *et al* [24, 54].

4.1. Numerical details

The calculations of the reduced absorption and emission coefficients include all the *bound* and *quasibound* levels and are carried out with a frequency step size $\Delta\nu = 10 \text{ cm}^{-1}$ for all temperatures. The rotational quantum number J does not exceed the values 250 and 20 for the *free-free* and *free-bound* transitions, respectively.

To evaluate the *free-free* integrals appearing in equations (1) and (5), we used the Gauss–Laguerre quadrature with 100 weighted points [52]. The divergence problem, arising from the integrands in the matrix elements shown in the previous equations, is overcome with the method described in [25]. The radial wave equation (4) is solved numerically with the Numerov algorithm [53], and the matrix elements are computed using Simpson’s rule with equally spaced intervals $\Delta R = 0.01a_0$.

4.2. Absorption profile

As mentioned above, the absorption profiles are resulting, around the wavelength $\lambda_{D_1} \simeq 794.8 \text{ nm}$, from the $X^2\Sigma_{1/2}^+ - A^2\Pi_{1/2}$ transitions, and around $\lambda_{D_2} \simeq 780.0 \text{ nm}$, from the $X^2\Sigma_{1/2}^+ - A^2\Pi_{3/2}$ and $X^2\Sigma_{1/2}^+ - B^2\Sigma_{1/2}^+$ transitions. Furthermore, the ground and excited molecular states are either repulsive or shallow. The transitions are therefore of the type of the *free-free* or *free-bound*.

For the $\lambda_{D_1} \simeq 794.8 \text{ nm}$ resonance line, the reduced absorption coefficients α_r are exclusively arising in the far wings from the $X^2\Sigma_{1/2}^+ - A^2\Pi_{1/2}$ transitions. Both *free-free* and *free-bound* transitions occur from the fact that the $X^2\Sigma_{1/2}^+$ state is repulsive and the $A^2\Pi_{1/2}$ state is very shallow. For the $\lambda_{D_2} \simeq 780.0 \text{ nm}$ line, the far wings arise from the $X^2\Sigma_{1/2}^+ - A^2\Pi_{3/2}$ *free-free* and *free-bound* transitions and from the $X^2\Sigma_{1/2}^+ - B^2\Sigma_{1/2}^+$ *free-free* transitions, since, in this latter case, the $A^2\Pi_{3/2}$ state is not deep enough and the

$B^2\Sigma_{1/2}^+$ state is entirely repulsive. The absorption profiles resulting from the broadened D_1 and D_2 lines are dominated by the *free-free* transitions for all the considered temperatures, as the contribution of the *free-bound* transitions are negligible compared to the ones resulting from the *free-free* transitions.

We present the profile of the broadened D_1 line in figure 4(a) in the wavelength range going from 700 to 950 nm at a few temperatures, namely, $T = 100, 320, 500, 1000, 2000,$ and 3000 K . One can easily notice from this figure that the profile vanishes rapidly in the *blue* side of the line. In the *red* side, it decreases in magnitude, making, at higher temperatures, undulations which result from the $A^2\Pi_{1/2}$ potential well located around short distances. These undulations disappear at low temperatures.

In figure 4(b), we present, in the same wavelength interval, the general shape of the broadened D_2 line at the temperatures mentioned above. The computations show that the *blue* and *red* wings come from the $X^2\Sigma_{1/2}^+ - B^2\Sigma_{1/2}^+$ and $X^2\Sigma_{1/2}^+ - A^2\Pi_{3/2}$ *free-free* transitions, respectively. From the resonance line towards the far wings, the reduced absorption coefficients are decreasing in intensity, and the shape gives rise to a satellite in the *blue* wing and exhibits undulations in the *red* wing. One should mention that the satellite structure arises around the wavelength position 730 nm which disappears at low temperatures. We believe the shoulder of the $B^2\Sigma_{1/2}^+$ potential occurring around $R \simeq 6a_0$ could have a part in the formation of the induced satellite. Besides, the weak quantum oscillations correspond, here too, to transitions from the repulsive region of the $X^2\Sigma_{1/2}^+$ potential to the attractive one of the $A^2\Pi_{3/2}$ potential. Thereafter, the total absorption profile of the broadened Rb lines, induced by He atoms at specified temperatures, are the sum of the partial contributions of the broadened D_1 and D_2 lines which can be seen gathered in figure 5.

We further compare in figures 6(a) and (b) our generated photoabsorption profiles correlated with the D_1 and D_2

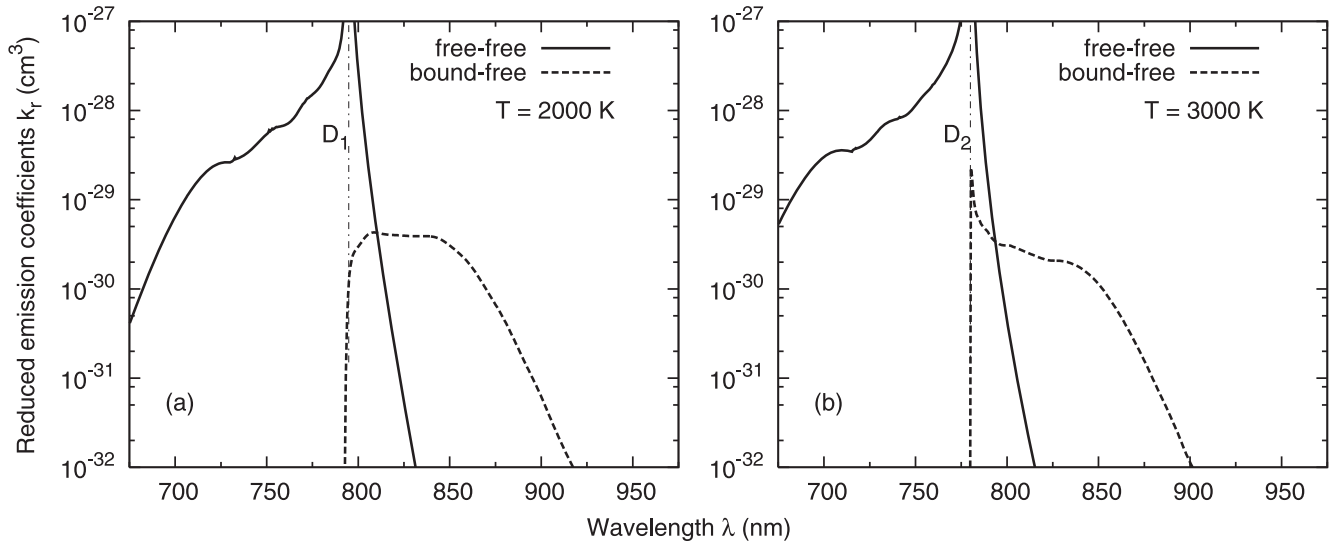


Figure 7. Free-free and bound-free contributions to the reduced emission coefficients of the broadened rubidium D_1 and D_2 lines at two different temperatures: in (a), D_1 line at $T = 2000$ K; in (b), D_2 line at $T = 3000$ K.

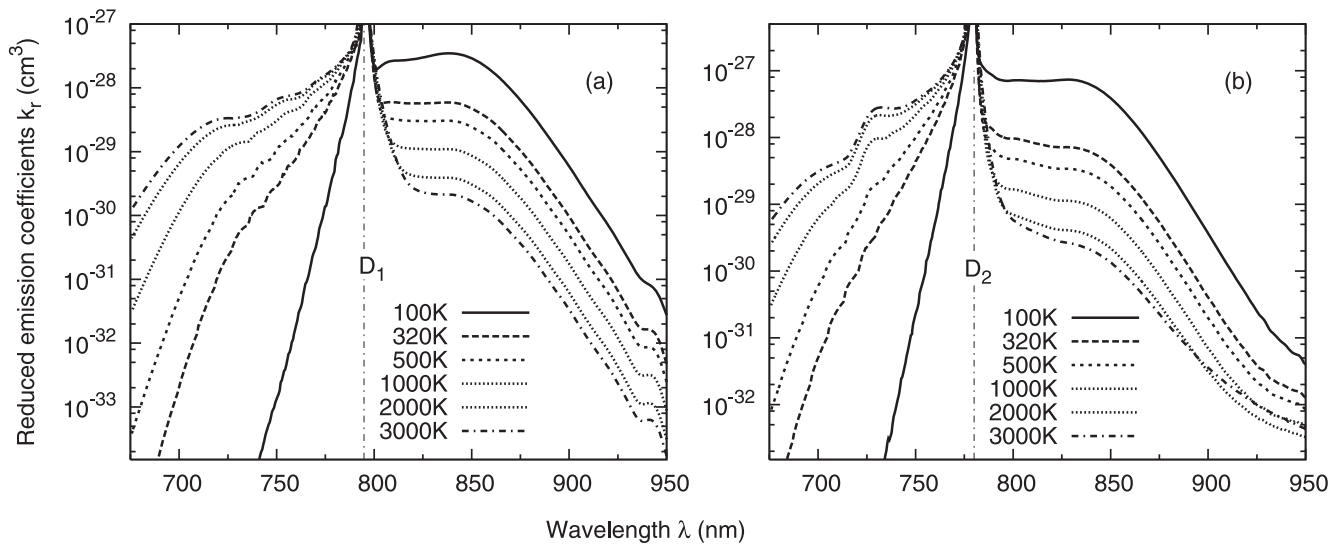


Figure 8. Reduced photoemission coefficients of the broadened rubidium D_1 and D_2 lines, respectively in (a) and (b), presented at different temperatures.

lines at $T = 3000$ K with the corresponding theoretical spectra performed recently by Allard *et al* [24, 54]. These authors have determined their semiclassical spectra within the framework of the unified theory based on the RbHe potentials and dipole moments calculated by Pascale [50]. Allard *et al* [24] reported that, at the same temperature, the spectra show a *blue-wing* satellite close to the wavelength 730 nm. In addition, their spectra could also show, next to this 730 nm satellite, a shoulder which they interpreted as a satellite occurring around 670 nm. However our quantum-mechanical computations were unable to reproduce this so-called satellite.

4.3. Emission profile

First of all, one has to underline that, unlike with the RbHe absorption profile calculations, the *bound-free* and the *free-*

free transitions contribute equally in building the D_1 and D_2 emission spectra. These spectra are particularly presented at the temperatures $T = 100, 320, 500, 1000, 2000,$ and 3000 K in the wavelength interval 650–950 nm for both broadened D_1 and D_2 resonance lines.

The shape of the emission profile corresponding to the collisionally broadened D_1 line is due to $X^2\Sigma_{1/2}^+ - A^2\Pi_{1/2}$ transitions. It is worth noticing that, at all temperatures, the *blue wings* are exclusively formed from the *free-free* transitions, whereas the *red wings* arise mostly from the *bound-free* transitions. Figure 7 illustrates these conclusions at two temperatures 2000 and 3000 K around the D_1 and D_2 lines, respectively. As displayed in figure 8(a), the *blue-wing* structures show undulations which practically disappear at low temperatures. The *red wings* exhibit in the spectra a diffuse band close to 850 nm which tends to smooth out at

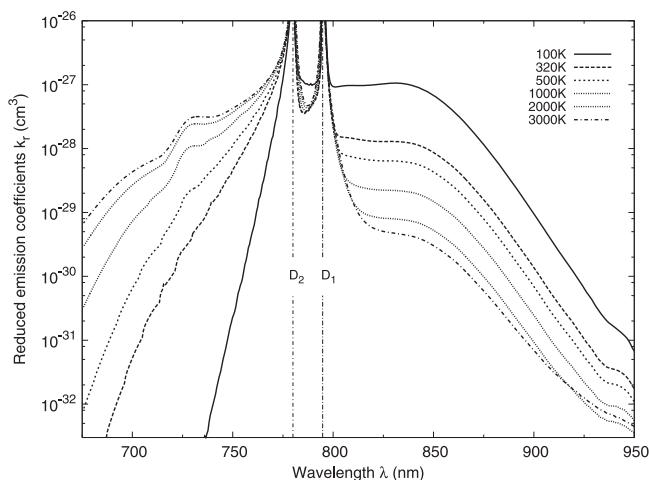


Figure 9. Total reduced emission coefficients presented at various temperatures.

higher temperatures. In addition, another satellite appears in the same wings close to the wavelength 940 nm.

Moreover, the calculations predict that the $X^2\Sigma_{1/2}^+ - A^2\Pi_{3/2}$ and $X^2\Sigma_{1/2}^+ - B^2\Sigma_{1/2}^+$ *free-free* transitions are slightly dominant in the *blue* side of the D_2 resonance line, while the $X^2\Sigma_{1/2}^+ - A^2\Pi_{3/2}$ *bound-free* transitions are significantly dominant in the *red* side. If we inspect figure 8(b), we are able to remark that the *blue* wings of the spectra have a decreasing profile from the unperturbed resonance line and give rise to two distinct structures: a satellite located close to the wavelength 730 nm which is preceded, at temperatures higher than ~ 500 K, by a shoulder situated around 700 nm. In the *red* wings, far from the resonance line, the curves increase to a maximum in the vicinity of 850 nm and fall to large values of the wavelengths. Exploring the RbHe fluorescence emission by excitation with specific wavelengths, Brühl *et al* [11] measured a broad-band fluorescence with a maximum next to the wavelength $11\,870\text{ cm}^{-1}$, which is equivalent to ~ 843 nm. They could also model the same broad emission spectrum theoretically and established that the band is originating from the RbHe $X^2\Sigma_{1/2}^+ - A^2\Pi_{3/2}$ *bound-free* transitions and culminates at the same wavelength 843 nm. Finally, it is useful to collect the whole contribution for the broadened D_1 and D_2 resonance lines, which form the total emission spectra in figure 9.

Very recently, Blank *et al* [46] have used the classical quasistatic approximation, based on the $X - B$ difference potential, to estimate the satellite peak position of the collisionally broadened D_2 line. As a result, they calculated the *blue* shifted satellite around 720.5 nm. However, no experimental data could be found for rubidium–helium pair, but following a procedure described in [46], Blank and his co-workers could predict the RbHe experimental value. They foresee the value 733 nm for the RbHe experimental satellite peak.

5. Conclusion

We have performed in this work full quantum-mechanical calculations of the RbHe absorption and emission profiles in

the wavelength and temperature ranges 650–950 nm and 100–3000 K. We have primarily computed accurate ground $X^2\Sigma_{1/2}^+$ and excited $A^2\Pi_{1/2}$, $A^2\Pi_{3/2}$, and $B^2\Sigma_{1/2}^+$ interatomic potentials and the needed transition dipole moments using the *ab initio* SA-CASSCF/MRCI methods, including the Davidson corrections and the spin–orbit effects. We have found a *blue* satellite around 730 nm in the total spectra for both absorption and emission which arises from the *free-free* $X - B$ transitions. We have also located in the *red* wing of the emission profiles a diffuse band close to 850 nm arising from the *bound-free* $X - A_{1/2}$ and $X - A_{3/2}$ transitions, and a satellite around 940 nm arising from the *bound-free* $X - A_{1/2}$. A good agreement is found with previous theoretical and experimental results.

Acknowledgments

One of the authors (KA) is very grateful to Prof. Abdul-Rahman Allouche from ILM, Lyon 1, France, for helpful discussions.

References

- [1] Burrows A 2003 *IAU Symp. on Brown Dwarfs* vol 211 ed E L Martin
- [2] Burrows A and Volobuyev M 2003 *Astrophys. J.* **583** 985
- [3] Burrows A 2005 *Nature* **433** 261
- [4] Sharp C and Burrows A 2007 *Astrophys. J. Suppl.* **168** 140
- [5] Beach R J, Krupke W F, Kanz V K and Payne S A 2004 *J. Opt. Soc. Am. B* **21** 2151
- [6] Zhdanov B V, Sell J and Knize R J 2008 *Electron. Lett.* **44** 582
- [7] Readle J D, Wagner C J, Verdeyen J T, Carroll D L and Eden J G 2008 *Electron. Lett.* **44** 1466
- [8] Readle J D, Wagner C J, Verdeyen J T, Spinka T M, Carroll D L and Eden J G 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 251112
- [9] Chattopadhyay A 2011 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **44** 165101
- [10] Chattopadhyay A 2012 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **45** 035101
- [11] Brühl F R, Trasca R A and Ernst W E 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 10220
- [12] Hirano K, Enomoto K, Kumakura M, Takahashi Y and Yabuzaki T 2003 *Phys. Rev. A* **68** 012722
- [13] Enomoto K, Hirano K, Kumakura M, Takahashi Y and Yabuzaki T 2004 *Phys. Rev. A* **69** 012501
- [14] Theisen M, Lackner F, Ancilotto F, Callegari C and Ernst W E 2011 *Eur. Phys. J. D* **61** 403
- [15] Giese C, Mullins T, Grüner B, Weidemüller M, Stienkemeier F and Mudrich M 2012 *J. Chem. Phys.* **137** 244307
- [16] Fechner L, Grüner B, Sieg A, Callegari C, Ancilotto F, Stienkemeier F and Mudrich M 2012 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** 3843
- [17] Lackner F, Krois G and Ernst W E 2013 *Mol. Phys.* **111** 2118
- [18] Leggett S K *et al* 2012 *Astrophys. J.* **748** 74
- [19] Rotondaro M D and Perram G P 1997 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **57** 497
- [20] Mastromarino P A, Otey C R, Pripstein D and Hughes E W 2002 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **194** 69
- [21] Allard N F, Kielkopf J F and Allard F 2007 *Eur. Phys. J. D* **44** 507

- [22] Zamoski N D, Hager G D, Rudolph W, Erickson C J and Hostutler D A 2011 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **112** 59
- [23] Klutz K A, Averett T D and Wolin B A 2013 *Phys. Rev. A* **87** 032516
- [24] Allard N F and Spiegelman F 2006 *Astron. Astrophys.* **452** 351
- [25] Alioua K and Bouledroua M 2006 *Phys. Rev. A* **74** 032711
- [26] Alioua K, Bouledroua M, Allouche A-R and Aubert-Frécon M 2008 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **41** 175102
- [27] Boutarfa H, Alioua K, Bouledroua M, Allouche A-R and Aubert-Frécon M 2012 *Phys. Rev. A* **86** 052504
- [28] Drummond D L and Gallagher A 1974 *J. Chem. Phys.* **60** 3426
- [29] Ottinger C, Scheeps R, York G W and Gallagher A 1975 *Phys. Rev. A* **11** 1815
- [30] Shurgalin M, Parkinson W H, Yoshino K, Schoene C and Lapatovitch W P 2000 *Meas. Sci. Technol.* **11** 730
- [31] Exton R J 2001 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **69** 723
- [32] Shindo F, Babb J F, Kirby K and Yoshino K 2007 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **40** 2841
- [33] Babb J 2010 Pressure broadening of alkali-metal resonance lines in the presence of helium or molecular hydrogen *Talk presented at the One Day Symp. on Laboratory Astrophysics at the CfA (Cambridge, MA, 20 September)* <http://cfa.harvard.edu/events/2010/labastro/>
- [34] Herman P S and Sando K M 1978 *J. Chem. Phys.* **68** 1153
- [35] Sando K M 1971 *Mol. Phys.* **21** 439
- [36] Woerdman J P et al 1985 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **18** 4205
- [37] Werner H J et al, Molpro, version 2002.6, a package of *ab initio* programs
- [38] Lim I S, Schwerdtfeger P, Metz B and Stoll H 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 104103
- [39] Weigend F and Ahlrichs R 2005 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7** 3297
- [40] www.nist.gov
- [41] Werner H J and Knowles P J 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 5053
- [42] Knowles P J and Werner H J 1985 *Chem. Phys. Lett.* **115** 259
- [43] Werner H J and Knowles P J 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 5803
- [44] Knowles P J and Werner H J 1988 *Chem. Phys. Lett.* **145** 514
- [45] Davidson E R and Silver D W 1977 *Chem. Phys. Lett.* **53** 403
- [46] Blank L, Weeks D E and Kedziora G S 2012 *J. Chem. Phys.* **136** 124315
- [47] Hauser A W, Gruber T, Filatov M and Ernst W E 2013 *Chem. Phys. Chem.* **14** 716
- [48] Patil S H 1991 *J. Chem. Phys.* **94** 8089
- [49] Zbiri M and Daul C 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 11625
- [50] Pascale J 1983 *Phys. Rev. A* **28** 632
- [51] Mudrich M, Stienkemeier F, Droppelmann G, Claas P and Schulz C P 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 023401
- [52] 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)
- [53] Numerov B 1933 *Publ. Observ. Central Astrophys. Russ.* **2** 188
- [54] <http://mygepi.obspm.fr/~allard/alkalitable.html>