

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR
BADJI MOKHTAR UNIVERSITY



جامعة باجي مختار - عنابة

Faculté des Sciences
Département de Physique

Année 2013

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

**Investigation théorique de la photoabsorption du
système $\text{Li}(2p \leftarrow 2s) + \text{H}(1s)$**

Option: Matière et rayonnement

par

Nora LAMOUDI

**Directeur de
thèse:**

Moncef BOULEDROUA Professeur Université Badji Mokhtar, Annaba

Devant le Jury

Président:

Hafid BELKHIR Professeur Université Badji Mokhtar, Annaba

Examineurs:

Abdelhamid KELLOU Professeur U.S.T.H.B., Bab-Ezzouar, Alger

Djamel KHATMI Professeur Université 8 Mai 1945, Guelma

Djamel BOUJAADAR M.C. A Université 20 Août 1955, Skikda

Med Tahar BOUAZZA M.C. A Université Badji Mokhtar, Annaba

ملخص

نقترح في هذه الأطروحة دراسة كمية لتوسيع الخط الطيفي الناتج في اجنحة خط التجاوب لذرات الليثيوم Li المضطربة بذرات الهدروجين H. من اجل ذلك قمنا ببناء كمونات التأثير المتبادل وعزوم ثنائيات الاقطاب للانتقالات باستعمال معطيات نظريه *ab initio*. بينت الحسابات بان انتقالات الحالات الأحادية $A \leftarrow X$ تهيمن على الشكل العام لطيف الامتصاص للنظام LiH وتنتج بنية قمرية في الجناح الاحمر عند طول الموجة $\lambda \approx 1000\text{nm}$. كذلك أظهرت الحسابات بروز بنية قمرية ثانية في الجناح الأزرق حول طول الموجة $\lambda \approx 510\text{nm}$ ناتجة عن انتقالات الحالات الثلاثية وذلك من أجل درجات الحرارة تفوق $T \sim 14\ 000\text{K}$. نذكر أخيرا أهمية تأثير درجة الحرارة على الشكل العام لطيف الامتصاص و خاصة على شدة البنى القمرية.

Résumé

Nous proposons dans cette thèse une étude quantique de l'élargissement de pression dans les ailes lointaines de la raie de résonance $\text{Li}(2p \leftarrow 2s)$ perturbée par la présence d'atomes d'hydrogène $\text{H}(1s)$. Pour accomplir cette tâche, nous avons construit, à partir de données *ab initio*, les potentiels d'interaction du système moléculaire LiH et les moments dipolaires de transition correspondant. Les calculs montrent que les transitions $A \leftarrow X$ dominant le profil spectral pour toutes les températures étudiées et génèrent dans l'aile rouge un satellite au voisinage de la longueur d'onde $\lambda \approx 1000$ nm. Un deuxième satellite apparaît, au-delà de la température 14 000 K, dans l'aile bleue aux alentours de $\lambda \approx 510$ nm. Les calculs révèlent également l'importance de la température sur le profil total du spectre de photoabsorption et surtout sur les intensités des satellites.

Abstract

We propose in this thesis, a quantum-mechanical study of the pressure broadening in the far wings of the lithium $\text{Li}(2p \leftarrow 2s)$ resonance line when perturbed by ground hydrogen atoms $\text{H}(1s)$. To fulfill this task, we constructed the potential-energy curves and the corresponding transition dipole moments *ab initio* data. The investigation shows that the profile spectra are dominated at all temperatures by the $A \leftarrow X$ transitions and exhibit in the red wing a satellite structure near the wavelength 1000 nm. The spectra revealed also the appearance beyond 14 000 K of a second satellite structure in the blue wing close to the wavelength 510 nm originating from the $A \leftarrow X$ transitions. Furthermore, the present computations show the importance of temperature on the total profile spectra and mainly on the intensity of the satellites.

Remerciements

Je tiens à remercier chaleureusement Monsieur **Moncef BOULEDROUA**, Professeur à la Faculté de Médecine, Université Badji Mokhtar d'Annaba, qui m'a proposé le sujet de cette thèse. Il a su diriger 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 tiens à remercier Monsieur **Hafid BELKHIR**, Professeur à 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.

Je remercie profondément Monsieur **Djamel KHATMI**, Professeur à l'Université 8 mai 1945 de Guelma, pour m'avoir fait l'honneur de s'intéresser à mon travail et accepter de le juger.

J'adresse aussi mes sincères remerciements à Monsieur **Abdelhamid KELLOU**, Professeur à l'USTHB de Bab-Ezzouar, d'avoir accepté d'honorer par sa présence mon Jury de thèse.

Je remercie également Monsieur **Djamel BOUJAARDAR**, Maître de conférences A à l'Université 20 août 1955 de Skikda, pour avoir accepté de participer au Jury de cette thèse. Qu'il trouve ici les sentiments les plus distingués.

Je remercie particulièrement Monsieur **Tahar BOUAZZA**, Maître de conférences A à l'Université Badji Mokhtar d'Annaba, pour son aide et sa grande disponibilité. Je le remercie encore d'être parmi les membres du Jury.

Je n'oublierai pas de remercier tout spécialement Dr **Kamel Alioua**, Maître de conférences A à l'Université Chérif Messadia de Souk-Ahras, pour m'avoir aidé à bien mener certaines parties de ce travail.

Je tiens aussi à remercier Dr **Monique Aubert-Frécon**, de l'Institut Lumière-Matière

de l'Université Claude Bernard, Lyon 1, pour m'avoir calculé et fourni toutes les données *ab initio* des courbes d'énergie potentielle et des moments dipolaires de transition relatifs au système LiH.

Je n'oublie pas de remercier les Professeurs **J.A. Coxon**, **G.-H. Jeung** et **N.F. Allard** pour toutes les données qu'ils nous ont communiquées.

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.

Annaba, le 22 juillet 2013.

Table des matières

Table des matières	1
Liste des tableaux	3
Table des figures	5
Introduction	7
1 Théorie de l'élargissement de pression	10
1.1 Coefficient d'absorption	10
1.1.1 Probabilité de transition	11
1.1.2 Flux de photons incidents	12
1.1.3 Densité d'états moléculaires	13
1.2 Théorie des collisions binaires	15
1.3 Différents types de transition	19
1.3.1 Transitions de type libre-lié	19
1.3.2 Transitions de type libre-libre	22
1.3.3 Transitions de type lié-libre et lié-lié	23
2 Etude du système LiH	24
2.1 Courbes d'énergie potentielle	24
2.1.1 Région des courtes distances	25
2.1.2 Région des longues distances	25
2.1.3 Région intermédiaire	26
2.1.4 Construction des Potentiels	30
2.2 Moments dipolaires de transition	34

3	Vérification des constructions	38
3.1	Etats rotationnels-vibrationnels	38
3.1.1	Etats sans rotation	39
3.1.2	Etats sans vibration	40
3.1.3	Résultats	40
3.2	Durées de vie des états excités	41
3.2.1	Généralités	41
3.2.2	Résultats	45
3.3	Association radiative	47
4	Coefficients d'absorption	52
4.1	Détails du calcul	52
4.2	Résultats et discussion	54
4.2.1	Effet de la température	55
4.2.2	Comparaison des résultats	60
	Conclusion	63
A	Article et communications	64
A.1	Article	64
A.2	Communications	64
	Bibliographie	76

Liste des tableaux

2.1	Paramètres des courtes distances en u.a.	25
2.2	Coefficients de dispersion, en u.a., adoptés pour le système fondamental et excité de LiH.	26
2.3	Quelques valeurs des points ab initio, en u.a., pour les états singulets du système LiH.	28
2.4	Quelques valeurs des points ab initio, en u.a., pour les états triplets du système LiH.	29
2.5	Paramètres spectroscopiques des états fondamentaux et excités du système LiH comparés avec des valeurs expérimentales et théoriques.	33
2.6	Quelques valeurs des points ab initio des moments dipolaires de transition $D(R)$, en u.a., utilisés pour les constructions des états singulets et triplets du système LiH.	36
3.1	Niveaux vibrationnels sans rotation $E(v, J = 0)$, en cm^{-1} , des états singulets du système LiH. Ces valeurs sont mesurées par rapport à la dissociation.	42
3.2	Niveaux vibrationnels sans rotation $E(v, J = 0)$, en cm^{-1} , des états triplets du système LiH. Ces valeurs sont mesurées par rapport à la dissociation.	42
3.3	Comparaison, avec des valeurs théoriques et expérimentales, de la différence des énergies $G(v + 1) - G(v)$, en cm^{-1} , de l'état $X^1\Sigma^+$ du système LiH.	43
3.4	Comparaison, avec des valeurs théoriques et expérimentales, de la différence des énergies $G(v + 1) - G(v)$, en cm^{-1} , de l'état $A^1\Sigma^+$ du système LiH.	44
3.5	Comparaison, avec des valeurs théoriques et expérimentales, de la différence des énergies $G(v + 1) - G(v)$, en cm^{-1} , de l'état $B^1\Pi$ du système LiH.	44
3.6	Durées de vie, en ns, de quelques états rovibrationnels de la symétrie moléculaire $A^1\Sigma^+$	46

3.7	Durées de vie, en ns, de quelques niveaux rovibrationnels de l'état $A^1\Sigma^+$ du système LiH comparées avec des valeurs expérimentales.	46
3.8	Durées de vie, en ns, de quelques niveaux rovibrationnels de l'état $B^1\Pi$ du système LiH comparées avec des valeurs théoriques et expérimentales.	47
3.9	Coefficients du taux d'association radiative pour quelques températures. Les données sont comparées avec les résultats de Gianturco et Gori Giorgi [75].	50
3.10	Coefficients du taux d'association radiative pour quelques températures. Les données sont comparées avec les résultats de Gianturco and Gori Giorgi [74].	51

Table des figures

2-1	Courbes d'énergie potentielle relatives aux interactions $\text{Li}(2s) + \text{H}(1s)$. L'état singulet $X \ ^1\Sigma^+$ est comparé avec les données RKR de Coxon et Dickinson [49] et l'état triplet $a \ ^3\Sigma^+$ avec les points <i>ab initio</i> de Geum <i>et al.</i> [47].	30
2-2	Courbes d'énergie potentielle des états singulets et triplets des $\text{Li}(2p) + \text{H}(1s)$. L'état $A \ ^1\Sigma^+$ est comparé avec les données RKR de Coxon et Dickinson [49] et les états $B \ ^1\Pi, b \ ^3\Pi$ et $c \ ^3\Sigma^+$ avec les points <i>ab initio</i> de Geum <i>et al.</i> [47].	31
2-3	Représentation de toutes les courbes d'énergie potentielle des états fondamentaux et excités du système LiH.	32
2-4	Différences de potentiel des états singulets et triplets en fonction de la distance internucléaire R	35
2-5	Moments dipolaires de transition $D(R)$ en fonction de la distance internucléaire R	37
3-1	Représentation schématique de la transition : (a) d'un état supérieur <i>libre</i> vers un état inférieur <i>lié</i> de la même symétrie moléculaire ; (b) : d'un état supérieur <i>libre</i> , d'une symétrie moléculaire excitée, vers un état inférieur <i>lié</i> d'une symétrie moléculaire fondamentale.	48
3-2	Variation avec la température des coefficients du taux d'association radiative $\alpha(T)$ relatifs aux transitions $X \leftarrow X$. Le trait plein représente nos résultats que nous comparons avec des valeurs publiées [75–78].	50
3-3	Variation avec la température des coefficients du taux d'association radiative $\alpha(T)$ relatifs aux transitions $X \leftarrow A$. Le trait plein représente nos résultats que nous comparons avec les valeurs de la Réf. [74].	51
4-1	Spectres de photoabsorption du système LiH calculés quantiquement aux températures : 6000, 8000, 10 000, 14 000, 16 000 et 20 000 K.	56

4-2	Coefficients d'absorption réduits du système LiH à $T = 8000$ K. (a) représente les quatre transitions partielles, $A \leftarrow X$, $B \leftarrow X$, $c \leftarrow a$ et $b \leftarrow a$; (b) montre la somme de toutes ces contributions; (c) représente les transitions <i>bound-bound</i> et <i>free-bound</i> qui contribuent dans la transition $A \leftarrow X$ responsable de la formation du satellite à proximité de 1000 nm.	57
4-3	Coefficients d'absorption réduits du système LiH à $T = 14\ 000$ K. (a) représente les différentes transitions et (b) montre la somme de toutes les contributions. . .	58
4-4	Coefficients d'absorption réduits du système LiH à $T = 20\ 000$ K. (a) représente les différentes transitions et (b) montre la somme de toutes les contributions. . .	59
4-5	Effet de la température sur la position et l'intensité des deux satellites pour des températures allant de 4000 à 14 000 K.	61
4-6	Comparaison de la présente structure satellitaire localisée, à $T = 6000$ K, aux alentours de $\lambda \sim 1000$ nm avec celle calculée par Allard [20].	62
4-7	Satellites bleue et rouge générés par les présents potentiels. Ils sont comparés avec ceux produits avec les potentiels de Boutalib et Gadéa [55] et Coxon et Dickinson [49, 50].	62

Introduction

L'hydrure de lithium avec ses différentes formes ionisées et excitées ont attiré ces dernières décennies beaucoup d'attention [1–4] et continuent jusqu'à nos jours d'être un sujet de recherche intensivement étudié à cause de son intérêt particulier dans différents domaines, tels que l'astrophysique et l'astrochimie [5–9]. En effet, la molécule LiH, qui est très répandue dans les milieux interstellaires, a joué un rôle important dans la chimie de l'univers primordial et a contribué grandement au refroidissement du gaz primitif. Par ailleurs, la valeur élevée de son moment dipolaire a fait de lui un excellent candidat pour l'étude de l'évolution de l'univers primitif et pour la détection des nuages primaires [8–15].

D'un autre côté, plusieurs travaux théoriques et expérimentaux ont été consacrés ces dernières années aux études du phénomène d'élargissement de pression dans le cœur et dans les ailes des spectres de photoabsorption ou de photoémission des mélanges gazeux. De tels phénomènes proviennent essentiellement des interactions entre l'atome, la molécule ou l'ion radiateur et les particules voisines qui constituent le gaz considéré. Une détermination expérimentale précise ou un calcul minutieux des spectres de photoabsorption ou de photoémission nous offrent des informations utiles sur les interactions interatomiques, la composition, la densité et la température du gaz ou des plasmas étudiés [16, 17]. De plus, l'étude du processus d'élargissement de pression, et plus particulièrement des dimères alcalins, peut être un outil assez puissant qui permet de fournir un diagnostic des propriétés des naines brunes et des exoplanètes et de déterminer leurs propriétés physico-chimiques [18, 19].

A notre connaissance, le spectre de photoabsorption produit par des atomes de lithium évoluant dans un bain d'atomes d'hydrogène n'a pas encore été exploré ni expérimentalement, ni théoriquement. Par conséquent, nous proposons dans ce travail de calculer par une approche purement quantique le profil du spectre de photoabsorption dans les ailes lointaines de la raie de résonance du lithium ${}^7\text{Li}(2p \leftarrow 2s)$ perturbé par collision avec un atome d'hydrogène ${}^1\text{H}(1s)$ dans son état fondamental et d'étudier son évolution avec la température.

Le présent manuscrit est composé de quatre Chapitres. Le premier Chapitre est consacré à

un traitement théorique et purement quantique qui permettra d'établir les formules des coefficients d'absorption. Nous commençons par un développement analytique basé sur la statistique de Maxwell-Boltzmann pour aboutir aux expressions du nombre d'états moléculaires et nous utiliserons l'approximation dipolaire quantique et le traitement classique du rayonnement électromagnétique pour établir la probabilité de transition moléculaire exprimée par la règle d'or de Fermi. Nous traiterons ensuite le problème des collisions élastiques binaires en se basant sur l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer qui consiste à séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons. Nous montrerons que, dans le système du centre de masse, le problème de l'interaction de deux atomes se réduit à celui de la diffusion élastique d'une particule fictive par un centre diffuseur caractérisé par le potentiel interatomique. Nous aboutirons ainsi à l'équation de Schrödinger indépendante du temps et unidimensionnelle. Sa résolution numérique nous fournira les fonctions d'onde pour les états libres et liés du système étudié qui seront utiles dans le calcul des coefficients d'absorption. Nous terminerons ce Chapitre par l'établissement des expressions mathématiques des coefficients d'absorption relatifs aux différents types de transition, à savoir, les transitions libre-libre, libre-lié, lié-libre et lié-lié.

Le second Chapitre présente la méthode que nous avons adoptée pour construire point par point les courbes d'énergie potentielle des six symétries moléculaires en corrélation avec l'interaction d'un atome de lithium dans son état fondamental $\text{Li}(2s)$ ou dans son premier état excité $\text{Li}(2p)$ avec un atome d'hydrogène dans son état fondamental $\text{H}(1s)$. Nous calculerons par la suite quelques paramètres spectroscopiques, tels que les distances de séparation à l'équilibre et les profondeurs des puits de potentiel, et nous les comparerons avec d'autres résultats. Puis, nous construirons de la même manière les moments dipolaires de transition (TDMs) qui connectent un état fondamental avec un autre état excité.

Nous essayerons dans le troisième Chapitre de vérifier la qualité des potentiels d'interaction $V(R)$ et des moments dipolaires de transition $D(R)$ à travers le calcul de quelques paramètres physiques. Nous débuterons par le calcul des niveaux rotationnels-vibrationnels de chaque symétrie moléculaire et cela en utilisant, après quelques modifications, l'algorithme ALF du programme LEVEL v.7.4 de Le Roy. Nous contrasterons nos valeurs avec ce qui est disponible dans la littérature. Nous calculerons ensuite les durées de vie des états excités et le coefficient du taux d'association radiative d'un atome de lithium $\text{Li}(2s/2p)$ avec un atome d'hydrogène $\text{H}(1)$ pour former la molécule LiH et nous examinerons sa loi de variation avec la température. Ces deux derniers calculs doivent nous permettre la validation à la fois des courbes d'énergie potentielle ainsi que des moments dipolaires de transition.

Dans le quatrième et dernier Chapitre nous exposons les détails du calcul et les résultats obtenus des coefficients d'absorption. Plus exactement, nous analyserons les spectres de photoabsorption du système LiH pour différentes températures et nous préciserons la position des satellites qui apparaissent dans les deux ailes du spectre. Nous détaillerons ensuite les contributions de chacune des transitions permises, $X - A$, $X - B$, $a - b$ et $a - c$. Nous examinerons, par ailleurs, l'effet de la température sur les profils des spectres et plus particulièrement sur les positions et les intensités des satellites. Finalement, nous comparerons notre spectre au voisinage du satellite situé à la longueur d'onde 1000 nm avec celui obtenu, dans le cadre de la théorie semi-classique, par Allard [20] et nous terminerons ce travail par une conclusion générale.

Chapitre 1

Théorie de l'élargissement de pression

Il est bien connu en spectroscopie atomique et moléculaire [16, 17] que lorsqu'un atome, se trouvant dans un champs de radiation, entre en collision avec les atomes de son environnement, les profils spectraux de l'atome radiateur vont être modifiés de deux manières. La première modification a lieu au *cœur* des raies de résonance et se manifeste par un élargissement, souvent accompagné de déplacement, de ces raies. La deuxième modification touche les ailes des profils spectraux où il y a apparition de petits pics appelés *satellites* [21, 22]. Ces deux phénomènes, connus sous le nom d'élargissement collisionnels, sont respectivement appelés, *élargissement de pression dans le cœur* et *élargissement de pression dans les ailes*.

Dans ce présent travail, nous nous intéressons à l'étude du phénomène d'élargissement de pression dans les ailes lointaines du spectre d'absorption produit par des atomes de lithium perturbés par la présence d'atomes d'hydrogène. Un tel phénomène apparait quand un atome radiateur Li(2s) absorbe un photon d'énergie $h\nu$, lui permettant d'atteindre l'état excité Li(2p), alors qu'il est en interaction avec l'atome perturbateur H(1s). Durant ce processus, la quasi-molécule formée temporairement passe de son état fondamental Li(2s) + H(1s) vers son premier état excité Li(2p) + H(1s). Ce phénomène est caractérisé en spectroscopie par le *coefficient d'absorption*.

1.1 Coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption est une grandeur physique qui peut être mesurée expérimentalement en appliquant la loi de Beer-Lambert [23]

$$I(\nu) = I_0 \exp(-k_\nu l) \tag{1.1}$$

avec $I(\nu)$ est l'intensité de la radiation transmise, I_0 est l'intensité de la radiation incidente de fréquence ν qui traverse le milieu absorbant d'épaisseur l et $k_\nu = k(\nu)$ est le coefficient d'absorption dépendant de la fréquence de la radiation utilisée. Il est évident donc que la mesure directe de I , I_0 et l nous permet la détermination du coefficient d'absorption k_ν . Théoriquement, nous pouvons calculer le coefficient d'absorption avec plus de précision en suivant un traitement purement quantique qui relie la grandeur macroscopique k_ν aux grandeurs microscopiques du milieu absorbant considéré.

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 [24]. Lors d'une photoabsorption, l'atome radiateur qui est en interaction avec un atome perturbateur passe d'un état initial inférieur $|i\rangle$ vers un état final supérieur $|f\rangle$. Le coefficient d'absorption k_{if} décrivant ce processus est exprimé par la relation [25]

$$k_{if} = p_{if} \frac{N_i}{F} \quad (1.2)$$

où le terme p_{if} désigne la probabilité de transition par état moléculaire et par unité de temps, N_i la densité moléculaire et F le flux des photons incidents sur la molécule par unité de surface et par unité de temps. Pour aboutir à l'expression de k_{if} , nous devons expliciter séparément les trois termes du membre droit de l'équation (1.2).

1.1.1 Probabilité de transition

Soit un système formé d'une paire d'atomes dans son état initial $|i\rangle$ d'énergie E'' soumise à une radiation électromagnétique créée par un champ électrique \mathbf{E} . Sous l'effet de cette radiation, la paire d'atomes transite vers un état final $|f\rangle$ d'énergie E' . Dans ce cas, la probabilité de transition par unité de temps et par unité de densité de vecteur d'onde initial est donnée par la règle d'or de Fermi [26, 27]

$$p_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | W | i \rangle|^2 \rho_f(E') \quad (1.3)$$

avec $\rho_f(E')$ est la densité des états finals et W est une énergie supplémentaire apportée au système par l'onde électromagnétique qui agit sur le moment dipolaire électronique \mathbf{p} du dimère atomique formé. Cette énergie apparaît en tant qu'un terme additionnel dans l'hamiltonien de l'équation de Schrödinger qui régit le mouvement du dimère *radiateur-perturbateur* et joue le rôle d'une perturbation dépendante du temps exprimée dans l'approximation dipolaire par [26]

$$W = -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E} \quad (1.4)$$

où le moment dipolaire \mathbf{p} est défini par $\mathbf{p} = -e\mathbf{r}$ avec \mathbf{r} qui représente l'ensemble des vecteurs \mathbf{r}_i des électrons de charge e . Le champ électrique \mathbf{E} varie d'une manière harmonique selon la relation

$$\mathbf{E} = E_0 \cos(2\pi\nu t)\mathbf{e} \quad (1.5)$$

$$= \frac{E_0}{2}(e^{+2i\pi\nu t} + e^{-2i\pi\nu t})\mathbf{e}. \quad (1.6)$$

Ici \mathbf{e} représente le vecteur unitaire dans la direction de polarisation de l'onde électromagnétique et E_0 est l'amplitude du champ électrique qui lui est associé. En remplaçant le moment dipolaire \mathbf{p} et le champ électrique \mathbf{E} par leurs formes explicites, la perturbation W devient

$$W = \frac{eE_0}{2}(e^{+2i\pi\nu t} + e^{-2i\pi\nu t})\mathbf{e}\mathbf{r}. \quad (1.7)$$

Dans le cas où la radiation incidente est supposée *isotrope* et *non polarisée*, l'orientation du vecteur unitaire \mathbf{e} est par conséquent aléatoire. La moyenne $|\mathbf{e}\mathbf{r}|_{\text{moy}}^2$ est donc égale à $\frac{1}{3}|\mathbf{r}|^2$ et l'équation (1.3) devient [28]

$$p_{if} = \frac{\pi^2 E_0}{3\hbar} |\langle f | e\mathbf{r} | i \rangle|^2 \rho_f(E') \quad (1.8)$$

1.1.2 Flux de photons incidents

Le flux des photons incidents est la moyenne temporelle de la partie réelle du vecteur de Poyting \mathbf{S} divisé par l'énergie d'un photon $h\nu$ [29]

$$F = \frac{1}{h\nu} \langle \mathbf{S} \rangle_{\text{moy}} \quad (1.9)$$

$$= \frac{cU_{\text{moy}}}{h\nu} \quad (1.10)$$

où c est la célérité de propagation de la lumière dans le vide et U est la densité d'énergie par unité de volume transportée par l'onde électromagnétique donnée par la formule suivante [29]

$$U = \frac{1}{8\pi}(\mathbf{E}^2 + c^2\mathbf{B}^2). \quad (1.11)$$

Les vecteurs \mathbf{E} et \mathbf{B} sont, respectivement, les vecteurs champ électrique et champ magnétique associés à l'onde électromagnétique. Ils sont perpendiculaires entre eux pour le cas des ondes électromagnétiques planes. Le champ électrique \mathbf{E} est défini par l'équation (1.5) et le champ

magnétique \mathbf{B} est exprimé par

$$\mathbf{B} = B_0 \cos(2\pi\nu t)\mathbf{e}_1 \quad (1.12)$$

avec \mathbf{e}_1 étant un vecteur unitaire perpendiculaire à \mathbf{e} . Les amplitudes B_0 et E_0 sont reliées par la relation

$$B_0 = \frac{E_0}{c} \quad (1.13)$$

Dans ces conditions, l'équation (1.11) devient

$$U = \frac{1}{8\pi}(E_0^2 + c^2 B_0^2) \cos^2(2\pi\nu t) \quad (1.14)$$

et la densité d'énergie moyenne U_{moy} par unité de volume est par définition la moyenne temporelle de la densité d'énergie U

$$U_{\text{moy}} = \frac{1}{T} \int_0^T U dt \quad (1.15)$$

$$= \frac{1}{8\pi} E_0^2 \quad (1.16)$$

avec $T = 1/\nu$ est la période. Si maintenant nous substituons l'équation (1.16) dans l'équation (1.10), le flux incident sera donc

$$F = \frac{cE_0^2}{8\pi h\nu}. \quad (1.17)$$

1.1.3 Densité d'états moléculaires

La densité d'état moléculaire est le nombre de molécules formées par unité de volume. Désignons par N_A et N_B les nombres d'atomes libres de type A et B et par N_{AB} le nombre de molécules formées. A l'équilibre thermodynamique, nous pouvons écrire l'égalité [30]

$$\frac{N_{AB}}{N_A N_B} = \frac{\mathcal{Z}_{AB}(T)}{\mathcal{Z}_A(T) \mathcal{Z}_B(T)} \quad (1.18)$$

où $\mathcal{Z}_A(T)$, $\mathcal{Z}_B(T)$ et $\mathcal{Z}_{AB}(T)$ sont, respectivement, les fonctions de partition des atomes A et B et de la molécule AB . Ces fonctions suivent habituellement les lois de distribution de Maxwell-

Boltzmann [30]

$$\mathcal{Z}_A(T) = z_A V \left(\frac{2\pi m_A k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{E_A}{k_B T} \right) \quad (1.19)$$

$$\mathcal{Z}_B(T) = z_B V \left(\frac{2\pi m_B k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{E_B}{k_B T} \right) \quad (1.20)$$

$$\mathcal{Z}_{AB}(T) = z_{AB} V \left(\frac{2\pi m_{AB} k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{E_{AB}}{k_B T} \right) \quad (1.21)$$

où k_B est la constante de Boltzmann et V est le volume dans lequel évolue le système concerné. Les grandeurs physiques z_A , z_B et z_{AB} représentent les fonctions de partition des degrés de liberté internes des atomes A et B et de la molécule AB et E_A , E_B et E_{AB} sont, respectivement, leurs énergies. Sachant que la masse totale du système est $m_{AB} = m_A + m_B$ et sa masse réduite est

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}, \quad (1.22)$$

nous obtenons par substitution des équations (1.19), (1.20) et (1.21) dans la relation (1.18)

$$\frac{N_{AB}}{N_A N_B} = \frac{1}{V} \frac{z_{AB}}{z_A z_B} \left(\frac{h^2}{2\pi \mu k_B T} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{E_{AB} - (E_A + E_B)}{k_B T} \right) \quad (1.23)$$

où

$$E_{AB} - (E_A + E_B) = \frac{\hbar^2 K_i^2}{2\mu} \quad (1.24)$$

représente l'énergie cinétique des noyaux et K_i est le vecteur d'onde relatif de la paire en collision dans un état initial $|i\rangle$. Le rapport

$$\omega = \frac{z_{AB}}{z_A z_B} \quad (1.25)$$

renferme tous les degrés de liberté internes de rotation électroniques [31]. Il s'exprime aussi par

$$\omega = \frac{2 - \delta_{0,\Lambda'+\Lambda''}}{2 - \delta_{0,\Lambda''}} \frac{(2S_{AB} + 1)}{(2S_A + 1)(2S_B + 1)} \quad (1.26)$$

avec S_{AB} , S_A et S_B étant, respectivement, les multiplicités du spin moléculaire du dimère AB , de l'atome A et de l'atome B . Le premier rapport $(2 - \delta_{0,\Lambda'+\Lambda''}) / (2 - \delta_{0,\Lambda''})$ représente la dégénérescence des états électroniques. En posant $n_A = N_A/V$ et $n_B = N_B/V$, la densité

d'états moléculaires $N_i = N_{AB}/V$ s'écrit alors

$$N_i = n_A n_B \omega \left(\frac{h^2}{2\pi\mu k_B T} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{\hbar^2 K_i^2}{2\mu k_B T} \right). \quad (1.27)$$

En remplaçant les équations (1.8), (1.17) et (1.27) dans (1.2), l'expression du coefficient d'absorption s'écrit donc

$$k_{if} = n_A n_B \omega \left(\frac{h^2}{2\pi\mu k_B T} \right)^{3/2} \left(\frac{8\pi^3 \nu}{3c} \right) \exp \left(-\frac{\hbar^2 K_i^2}{2\mu k_B T} \right) |\langle f | \mathbf{er} | i \rangle|^2 \rho_f(E'). \quad (1.28)$$

L'élément de matrice $\langle f | \mathbf{er} | i \rangle$ ne peut être évalué que lorsque les fonctions d'onde des états initiaux $|i\rangle$ et des états finals $|f\rangle$ seront déterminées. Pour ce faire, nous devons préalablement résoudre l'équation de Schrödinger relative à deux atomes en interaction, donnée par la théorie des collisions binaires que nous allons de suite développer.

1.2 Théorie des collisions binaires

Dans cette section, nous traitons les notions théoriques nécessaires à la compréhension de la physique des collisions. Nous nous limitons aux collisions binaires, puisque nous nous intéressons surtout à l'étude des gaz suffisamment dilués où les collisions à trois corps peuvent être ignorées.

Considérons la collision élastique et non relativiste de deux atomes A et B , l'équation de Schrödinger indépendante du temps qui régit ce mouvement est

$$H\Psi = E_T\Psi \quad (1.29)$$

où Ψ est la fonction d'onde totale associée au système des deux particules d'énergie totale E_T . Si nous désignons par m_A , m_B et m_e , respectivement, les masses des noyaux des atomes A et B et des électrons e et par \mathbf{R} et \mathbf{r} leurs vecteurs positions mesurés par rapport à un repère fixe, l'Hamiltonien H du système s'écrit alors comme

$$H = - \sum_{l=A,B} \frac{\hbar^2}{2m_l} \nabla_{R_l}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_{r_i}^2 + V_{el}(\mathbf{R}_{A,B}, r) + V_N(\mathbf{R}_{A,B}) \quad (1.30)$$

où \hbar est la constante de Planck réduite et N le nombre total des électrons. Le premier terme représente l'énergie cinétique des deux noyaux et le second celui des électrons. Le terme suivant est l'énergie potentielle des électrons dans le champ des ions. Le dernier terme traduit l'énergie potentielle entre les deux noyaux.

Comme la masse des électrons est bien plus petite que celle des noyaux, le mouvement des deux particules en interaction peut être séparé en deux mouvements indépendants : celui des électrons et celui des noyaux. Cette simplification significative, connue sous le nom d'*approximation de Born-Oppenheimer* [28], nous permet d'écrire la fonction d'onde $\Psi(\mathbf{R}_{A,B}, r)$ sous la forme d'un produit d'une fonction d'onde électronique $\psi_{el}(\mathbf{R}_{A,B}, r)$ et d'une fonction d'onde nucléaire $\psi_N(\mathbf{R}_{A,B})$, soit

$$\Psi(\mathbf{R}_{A,B}, r) = \psi_{el}(\mathbf{R}_{A,B}, r) \psi_N(\mathbf{R}_{A,B}). \quad (1.31)$$

La fonction d'onde $\psi_{el}(\mathbf{R}_{A,B}, r)$ sera solution de l'équation de Schrödinger relative au mouvement des électrons quand les noyaux sont fixés aux positions \mathbf{R} , ce qui entraîne

$$H_{el}\psi_{el}(\mathbf{R}_{A,B}, r) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_{r_i}^2 + V_{el}(\mathbf{R}_{A,B}, r) \right\} \psi_{el}(\mathbf{R}_{A,B}, r) \quad (1.32)$$

$$= E_{el}(\mathbf{R}_{A,B}) \psi_{el}(\mathbf{R}_{A,B}, r) \quad (1.33)$$

Appliquons par la suite l'Hamiltonien H donné par l'équation (1.30) à la fonction d'onde $\Psi(\mathbf{R}_{A,B}, r)$ définie dans (1.31). Nous obtenons aisément la relation

$$H\Psi(\mathbf{R}_{A,B}, r) = \left\{ -\sum_{l=A,B} \frac{\hbar^2}{2m_l} \nabla_{R_l}^2 + H_{el} + V_N(\mathbf{R}_{A,B}) \right\} \Psi(\mathbf{R}_{A,B}, r) \quad (1.34)$$

En utilisant (1.31) et la propriété générale

$$\nabla^2(f \cdot g) = f \nabla^2 g + 2\nabla f \cdot \nabla g + g \nabla^2 f \quad (1.35)$$

du laplacien, nous aboutissons facilement à la relation

$$\begin{aligned} H\Psi(\mathbf{R}_{A,B}, r) = \psi_{el}(\mathbf{R}_{A,B}, r) & \left\{ -\sum_{l=A,B} \frac{\hbar^2}{2m_l} \nabla_{R_l}^2 + E_{el}(\mathbf{R}_{A,B}) + V_N(\mathbf{R}_{A,B}) \right\} \psi_N(\mathbf{R}_{A,B}) \\ & - \sum_{l=A,B} \frac{\hbar^2}{2m_l} [2 \nabla_{R_l} \psi_N \cdot \nabla_{R_l} \psi_{el} + \psi_N \nabla_{R_l}^2 \psi_{el}]. \end{aligned} \quad (1.36)$$

Le dernier terme est relié au rapport m_e/m_l qui est très faible [32]. Il peut donc être négligé.

La dynamique des noyaux du système est finalement obtenue par la résolution de l'équation

$$\left\{ -\sum_{l=A,B} \frac{\hbar^2}{2m_l} \nabla_{R_l}^2 + V(\mathbf{R}_{A,B}) \right\} \psi_N(\mathbf{R}_{A,B}) = E_T \psi_N(\mathbf{R}_{A,B}), \quad (1.37)$$

dans laquelle le champ effectif $V(\mathbf{R}_{A,B}) = E_{el}(\mathbf{R}_{A,B}) + V_N(\mathbf{R}_{A,B})$ est connue comme *courbe d'énergie potentielle* de la molécule diatomique [31].

Pour plus de commodité, il serait préférable de passer des coordonnées du laboratoire vers les coordonnées du centre de masse des deux noyaux. Pour cela, nous définissons le vecteur position du centre de masse du système atomique comme suit

$$\boldsymbol{\rho} = \frac{m_A \mathbf{R}_A + m_B \mathbf{R}_B}{m_A + m_B} \quad (1.38)$$

et nous écrivons la masse totale du système $M_{tot} = m_{AB} = m_A + m_B$ et sa masse réduite $\mu = m_A m_B / M_{tot}$. En désignant le vecteur relatif entre les deux noyaux par $\mathbf{R} = \mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B$, la nouvelle forme de l'équation (1.37) devient

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2M_{tot}} \nabla_{\boldsymbol{\rho}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{R}}^2 + V(\mathbf{R}) \right\} \psi_N(\boldsymbol{\rho}, \mathbf{R}) = E_T \psi_N(\boldsymbol{\rho}, \mathbf{R}). \quad (1.39)$$

Sachant que dans l'approximation de Born-Oppenheimer $V(\mathbf{R})$ dépend exclusivement du vecteur de position relative \mathbf{R} , nous pouvons donc séparer la fonction d'onde $\psi_N(\boldsymbol{\rho}, \mathbf{R})$ comme suit

$$\psi_N(\boldsymbol{\rho}, \mathbf{R}) = \psi_N(\boldsymbol{\rho}) \times \psi_N(\mathbf{R}) \quad (1.40)$$

où les fonctions $\psi_N(\boldsymbol{\rho})$ et $\psi_N(\mathbf{R})$ satisfont les équations séparées

$$-\frac{\hbar^2}{2M_{tot}} \nabla_{\boldsymbol{\rho}}^2 \psi_N(\boldsymbol{\rho}) = E_{\rho} \psi_N(\boldsymbol{\rho}) \quad (1.41)$$

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{R}}^2 + V(\mathbf{R}) \right\} \psi_N(\mathbf{R}) = E \psi_N(\mathbf{R}) \quad (1.42)$$

où $E = E_T - E_{\rho}$ avec E_{ρ} représentant l'énergie de centre de masse dont le mouvement est décrit par l'équation (1.41). Dans le référentiel du centre de masse, celui-ci est au repos et la collision va donc être décrite par l'équation d'onde (1.42) seulement. Cette équation montre que la collision de deux atomes est ramenée à un problème de diffusion d'une particule unique de masse réduite μ plongée dans un champ de potentiel $V(\mathbf{R})$.

Pour résoudre l'équation d'onde (1.42), nous supposons que le mouvement des noyaux se fait dans un potentiel central, c'est-à-dire, qu'il ne dépend pas de la direction du vecteur position \mathbf{R} mais seulement de son module $R = |\mathbf{R}|$. La nouvelle forme de la fonction d'onde $\psi_N(\mathbf{R})$ peut, en outre, se mettre sous la forme d'un produit d'une fonction *purement radiale* $\Phi_J(R)$ liée aux mouvement relatif des noyaux et d'une *harmonique sphérique* $Y_J^m(\theta, \varphi)$ liée à leur rotation, telle

que

$$\psi_N(\mathbf{R}) = \frac{\Phi_J(R)}{R} Y_J^m(\theta, \varphi) \quad (1.43)$$

où les variables θ et φ représentent, respectivement, les angles *polaire* et *azimutal*. Les harmoniques sphériques $Y_J^m(\theta, \varphi)$ sont les fonctions propres communes aux opérateurs \mathbf{J}^2 et J_z , projection du moment cinétique orbital \mathbf{J} sur l'axe des z , qui vérifient les équations aux valeurs propres

$$\mathbf{J}^2 Y_J^m(\theta, \varphi) = J(J+1) \hbar^2 Y_J^m(\theta, \varphi) \quad (1.44)$$

$$J_z Y_J^m(\theta, \varphi) = m \hbar Y_J^m(\theta, \varphi). \quad (1.45)$$

Le nombre quantique J peut prendre toutes les valeurs entières possibles $J \geq 0$, alors que le nombre quantique magnétique m est limité par l'inégalité $-J \leq m \leq +J$. Pour plus de commodité, il serait préférable d'exprimer l'équation d'onde en coordonnées sphériques. Le laplacien ∇_R^2 qui figure dans l'équation (1.42) s'écrit

$$\nabla_R^2 = \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) - \frac{J^2}{\hbar^2 R}. \quad (1.46)$$

Par substitution de l'équation (1.43) dans (1.42) et par utilisation de (1.44), (1.45) et (1.46), les fonctions d'onde radiales seront solutions de l'équation d'onde radiale

$$\frac{d^2 \Phi_J(R)}{dR^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left\{ E - V(R) + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} \right\} \Phi_J(R) = 0. \quad (1.47)$$

La solution de cette équation *unidimensionnelle* nous fournira les fonctions d'onde radiales. Pour $E < 0$, les états quantiques sont dits *liés* et on leur associe les fonctions d'onde sous la forme $\Phi_J(R) = \Phi_{v,J,\Lambda}(R)$ caractérisées par les nombres quantiques vibrationnel v , rotationnel J et la projection sur l'axe internucléaire du vecteur moment cinétique orbital Λ du système des deux atomes. Ces fonctions d'onde vérifient la relation d'orthonormalisation

$$\int_0^\infty \Phi_{v,J,\Lambda}^*(R) \Phi_{v',J',\Lambda'}(R) dR = \delta_{vv'} \delta_{JJ'} \quad (1.48)$$

où δ est le symbole bien connu de Kronecker. Pour le cas où $E > 0$, les états quantiques sont dits *libres* et appartiennent à un continuum d'énergie $E = \epsilon$. Les fonctions d'onde sont écrites sous la forme $\Phi_J(R) = \Phi_{\epsilon,J,\Lambda}(R)$. Comme elles ne sont pas de carrée sommable, ces fonctions

d'onde sont normalisées par rapport à l'énergie [27] selon la relation

$$\int_0^\infty \Phi_{\epsilon, J, \Lambda}^*(R) \Phi_{\epsilon', J', \Lambda'}(R) dR = \frac{\pi}{2} \delta(\epsilon - \epsilon'). \quad (1.49)$$

Ici, δ représente la fonction de Dirac [33].

1.3 Différents types de transition

Il ressort de tout ce que nous avons vu au paragraphe précédent que le coefficient d'absorption pour une transition d'un état électronique inférieur vers un état électronique supérieur est la somme de quatre coefficients d'absorption qui correspondent à quatre transitions possibles, à savoir, *lié-lié*, *lié-libre*, *libre-lié* et *libre-libre*, connu en anglais, respectivement, comme *bound-bound* (b-b), *bound-free* (b-f), *free-bound* (f-b) et *free-free* (f-f).

Dans ce qui suit, nous allons d'abord établir l'expression du coefficient d'absorption relative aux transitions de type *libre-lié* et, par la suite, nous déduirons les expressions des autres types de transition.

1.3.1 Transitions de type libre-lié

Le coefficient d'absorption pour une transition *libre-lié* est obtenu en intégrant l'équation (1.28) sur tous les états initiaux (ϵ'' , J'' , Λ'') et en sommant sur tous les états finals, (ν' , J' , Λ'). Nous obtenons

$$k_{if}(T) = n_A n_B \frac{8\pi^3 \nu}{3c} \left(\frac{h^2}{2\pi\mu k_B T} \right)^{3/2} \sum_{\nu', J', m'} \int_0^\infty \omega d\mathbf{K}_i \exp\left(-\frac{\hbar^2 K_i^2}{2\mu k_B T}\right) |\langle f | \mathbf{er} | i \rangle|^2 \rho_f(E'). \quad (1.50)$$

La densité d'états $\rho_f(E')$ peut être remplacée par la fonction delta de Dirac [28]

$$\rho_f(E') = \delta(h\nu - h\nu_{if}) \quad (1.51)$$

où ν_{if} est la fréquence de transition particulière entre les états moléculaires considérés qui est définie par

$$h\nu_{if} = E' - E'' + h\nu_0 \quad (1.52)$$

avec ν_0 est la fréquence de résonance atomique, $E' = E'_{\nu', J', \Lambda'}$ l'énergie des états liés et $E'' = \epsilon''$ l'énergie des états libres. En remplaçant l'intégrale $\int d\mathbf{K}_i \delta(h\nu - h\nu_{if})$ par la transformation [34]

$$\int \delta(h\nu - h\nu_{if}) d\mathbf{K}_i = \frac{1}{h} \int d\Omega \int K_i^2 \frac{dK_i}{d\nu} \delta(\nu - \nu_{if}) d\nu \quad (1.53)$$

$$= 4\pi \frac{K_i^2}{h} \frac{dK_i}{d\nu} \Big|_{\nu=\nu_{if}} \quad (1.54)$$

L'équation (1.50) devient

$$k_{if}(T) = n_A n_B \frac{8\pi^3 \nu}{3c} \left(\frac{h^2}{2\pi\mu k_B T} \right)^{3/2} \sum_{\nu', J', m'} \int_0^\infty \omega 4\pi \frac{K_i^2}{h} \frac{dK_i}{d\nu} \Big|_{\nu=\nu_{if}} \times \exp\left(-\frac{\hbar^2 K_i^2}{2\mu k_B T}\right) |\langle f | e\mathbf{r} | i \rangle|^2 \rho_f(E'). \quad (1.55)$$

Pour évaluer l'élément de matrice $\langle f | e\mathbf{r} | i \rangle$, nous utilisons l'équation (1.31) pour obtenir

$$\langle f | e\mathbf{r} | i \rangle = \langle \psi'_N(\mathbf{R}) | \langle \psi'_{el}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) | e\mathbf{r} | \psi''_{el}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \rangle | \psi''_N(\mathbf{R}) \rangle \quad (1.56)$$

ou encore

$$\langle f | e\mathbf{r} | i \rangle = \langle \psi'_N(\mathbf{R}) | \mathbf{D}_{if}(\mathbf{R}) | \psi''_N(\mathbf{R}) \rangle \quad (1.57)$$

où $\mathbf{D}_{if}(\mathbf{R})$ est l'opérateur du *moment dipolaire de transition* électronique entre l'état initial $|i\rangle$ et l'état final $|f\rangle$ pour chaque valeur du vecteur position internucléaire \mathbf{R} . Il est défini par

$$\mathbf{D}_{if}(\mathbf{R}) = \langle \psi'_{el}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) | e\mathbf{r} | \psi''_{el}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \rangle. \quad (1.58)$$

Dans le cas d'une symétrie sphérique, l'opérateur $\mathbf{D}_{if}(\mathbf{R})$ dépend de la distance R et non pas de la direction du vecteur \mathbf{R} [34]. Nous l'écrivons alors sous la forme

$$\mathbf{D}_{if}(\mathbf{R}) = D(R) \mathbf{u}_R \quad (1.59)$$

où \mathbf{u}_R représente le vecteur unitaire dans la direction du vecteur \mathbf{R} . D'après (1.43), nous pouvons écrire

$$\psi'_N(\mathbf{R}) = \frac{\Phi_{J'}(R)}{R} Y_{J'}^{m'}(\theta, \varphi) \quad (1.60)$$

$$\psi''_N(\mathbf{R}) = \frac{\Phi_{J''}(R)}{R} Y_{J''}^{m''}(\theta, \varphi). \quad (1.61)$$

De plus, la fonction d'onde $\psi''_N(\mathbf{R})$ des états libres peut être développée sur les harmoniques sphériques le long de l'axe portant \mathbf{K}_i [34]

$$\psi''_N(\mathbf{R}) = \frac{\sqrt{4\pi}}{K_i R} \sum_{j''} (2j'' + 1)^{\frac{1}{2}} i^{j''} \exp(i\delta_{j''}) \Phi_{j''}(R) Y_{j''}^0(\theta, \varphi). \quad (1.62)$$

Le coefficient d'absorption donné par l'équation (1.55) devient

$$\begin{aligned} k_{if}(T) &= n_A n_B \frac{8\pi^3 \nu}{3c} \left(\frac{h^2}{2\pi\mu k_B T} \right)^{3/2} \\ &\times \sum_{v', J'} \sum_{m', J''} \omega(2J'' + 1) \frac{4\pi}{K_i^2} 4\pi \frac{K_i^2}{h} \frac{dK_i}{d\nu} \Big|_{\nu=\nu_{if}} \exp\left(-\frac{\hbar^2 K_i^2}{2\mu k_B T}\right) \\ &\times \left| \int Y_{J''}^{*0}(\theta, \varphi) \mathbf{u}_R Y_{J'}^{m'}(\theta, \varphi) d\Omega \int_0^\infty \Phi_{J'}(R) D(R) \Phi_{J''}(R) dR \right|^2. \end{aligned} \quad (1.63)$$

La première intégrale du membre droit de l'équation (1.63) ne prend des valeurs non nulles que pour $J'' = J' \pm 1$ et $m' = 0, \pm 1$ [35]. En sommant sur toutes les valeurs de J'' et m'' , nous obtenons [34, 36]

$$\begin{aligned} k_{if}^{\text{fb}} &= 2n_A n_B \frac{8\pi^3 \nu}{3c} \left(\frac{h^2}{2\pi\mu k_B T} \right)^{3/2} \sum_{v', J'} \omega \left(\frac{2\mu}{\hbar K_i^2} \right) \exp\left(-\frac{\hbar^2 K_i^2}{2\mu k_B T}\right) \\ &\times \left[(J' + 1) |\langle \Phi_{J'}(R) | D(R) | \Phi_{J'-1}(R) \rangle|^2 + J' |\langle \Phi_{J'}(R) | D(R) | \Phi_{J'+1}(R) \rangle|^2 \right] \end{aligned} \quad (1.64)$$

Comme les fonctions d'onde radiales relatives à l'état initial sont normalisées par rapport à l'énergie selon l'équation (1.49), nous devons multiplier le second membre de l'équation (1.64) par $\pi\hbar^2 K_i/2\mu$. Finalement, le coefficient d'absorption *réduit* f-b

$$k_r^{\text{fb}} = \frac{k_{if}^{\text{fb}}}{n_A \cdot n_B} \quad (1.65)$$

à une température T donnée entre les états *libres* initiaux $\xi'' = (\epsilon'', J'', \Lambda'')$ et les états *liés* finaux $\xi' = (\nu', J', \Lambda')$ est

$$\begin{aligned} k_r^{\text{fb}}(T) &= \frac{8\pi^3 \nu}{3c} \left(\frac{h^2}{2\pi\mu k_B T} \right)^{3/2} \sum_{v', J'} \omega \exp\left(-\frac{\epsilon''}{k_B T}\right) \\ &\times \left[(J' + 1) M_{\epsilon'', J'-1\Lambda'', v' J' \Lambda'}^2 + J' M_{\epsilon'', J'+1\Lambda'', v' J' \Lambda'}^2 \right]. \end{aligned} \quad (1.66)$$

L'élément de matrice $M_{\xi'',\xi'} = \langle \Phi_{\xi'}(R) | D(R) | \Phi_{\xi''}(R) \rangle$ est défini par

$$M_{\xi'',\xi'} = \int_0^\infty \Phi_{\xi''}(R) D(R) \Phi_{\xi'}(R) dR, \quad (1.67)$$

où les fonctions d'onde $\Phi_\xi(R) = \Phi_{\epsilon J \Lambda}$ et $\Phi_\xi(R) = \Phi_{\nu J \Lambda}$ sont les solutions de l'équation d'onde radiale (1.47) pour les états libres et liés, respectivement.

1.3.2 Transitions de type libre-libre

Le coefficient d'absorption réduit *free-free* relatif aux transitions entre les états libres initiaux $(\epsilon'', J'', \Lambda'')$ et les états libres finals appartenant à un continuum d'énergie défini par les états $(\epsilon', J', \Lambda')$ est obtenu en remplaçant dans l'expression (1.66) la somme sur les ν' par l'intégrale $\int \rho(\mathbf{K}_f) d\mathbf{K}_f$, où la densité des états finals est [36]

$$\rho(\mathbf{K}_f) = \left(\frac{1}{2\pi} \right)^3. \quad (1.68)$$

Si on veut calculer l'intégrale par rapport à l'énergie des états finals, nous devons remplacer $\rho(\mathbf{K}_f) d\mathbf{K}_f$ par $\rho(\epsilon') d\epsilon'$. Sachant que

$$\rho(\mathbf{K}_f) d\mathbf{K}_f = 4\pi K_{f\rho}^2(\mathbf{K}_f) dK_f, \quad (1.69)$$

on obtient

$$\rho(\epsilon') = \rho(\mathbf{K}_f) 4\pi K_f^2 \frac{dK_f}{d\epsilon'} \quad (1.70)$$

$$= 4\pi\mu (2\mu\epsilon')^{\frac{1}{2}}. \quad (1.71)$$

Comme les fonctions d'onde des états finals sont normalisées en énergie, nous devons alors multiplier le second membre de l'équation (1.66) par $\pi\hbar(\epsilon'/2\mu)^{\frac{1}{2}}$. Le coefficient d'absorption réduit *free-free* est donné par [36]

$$k_r^{\text{ff}}(T) = \frac{8\pi^3\nu}{3c} \left(\frac{h^2}{2\pi\mu k_B T} \right)^{3/2} \sum_{J'} \omega \int_0^\infty \exp\left(-\frac{\epsilon''}{k_B T}\right) d\epsilon' \\ \times [(J' + 1) M_{\epsilon'', J' - 1 \Lambda'', \epsilon' J \Lambda'}^2 + J' M_{\epsilon'', J' + 1 \Lambda'', \epsilon' J \Lambda'}^2]. \quad (1.72)$$

1.3.3 Transitions de type lié-libre et lié-lié

De la même manière, les coefficients d'absorption réduits définissant les transitions *lié-libre* et *lié-lié* sont respectivement exprimés par les deux expressions suivantes

$$k_r^{\text{bf}}(T) = \frac{8\pi^3\nu}{3c} \left(\frac{h^2}{2\pi\mu k_B T} \right)^{3/2} \sum_{v'', J''} \omega \exp\left(-\frac{E_{v'', J''}}{k_B T}\right) \times [(J'' + 1) M_{v'', J'' \Lambda'', \epsilon' J'' - 1 \Lambda'}^2 + J'' M_{v'', J'' \Lambda'', \epsilon' J'' + 1 \Lambda'}^2] \quad (1.73)$$

et

$$k_r^{\text{bb}}(T) = \frac{8\pi^3\nu}{3hc} \left(\frac{h^2}{2\pi\mu k_B T} \right)^{3/2} \sum_{v'', J''} \sum_{v'} \omega \exp\left(-\frac{E_{v'', J''}}{k_B T}\right) \times [(J'' + 1) M_{v'', J'' \Lambda'', v' J'' - 1 \Lambda'}^2 + J'' M_{v'', J'' \Lambda'', v' J'' + 1 \Lambda'}^2 g(\nu - \nu_{\text{tr}})] \quad (1.74)$$

La fonction de forme $g(\nu - \nu_{\text{tr}})$, qui a la dimension de l'inverse d'une fréquence, est approximée à $\frac{1}{\Delta\nu}$, où $\Delta\nu$ est le pas de la fréquence avec ν_{tr} étant la fréquence de la transition définie par

$$h\nu_{\text{tr}} = E_{v', J', \Lambda'} - E_{v'', J'', \Lambda''} + h\nu. \quad (1.75)$$

D'après les relations (1.66), (1.72), (1.73) et (1.74), le calcul des coefficients d'absorption repose sur l'évaluation de l'élément de matrice $M_{\xi'', \xi'}$ qui exige obligatoirement une résolution numérique de l'équation d'onde radiale (1.47). La résolution de cette équation est conditionnée par la connaissance du potentiel d'interaction $V(R)$ du système considéré pour chaque distance internucléaire R . Les constructions des courbes relatives aux potentiels d'interaction $V(R)$ et moments dipolaires de transition $D(R)$ font l'objet du Chapitre 2.

Chapitre 2

Etude du système LiH

Nous présentons dans la première partie de ce Chapitre la méthode de construction des courbes d'énergie potentielle $V(R)$ relatives aux systèmes LiH, excité et fondamental. Ensuite, nous exposons dans la deuxième partie la méthode adoptée pour la construction des moments dipolaires de transition $D(R)$ qui relie les états moléculaires fondamentaux et excités du dimère LiH.

2.1 Courbes d'énergie potentielle

A l'équilibre thermodynamique, un atome de lithium, dans son état fondamental Li(2s) ou dans son premier état excité Li(2p), interagit avec un atome d'hydrogène, dans son état fondamental H(1s), le long de l'une des six symétries moléculaires possibles, à savoir, la symétrie moléculaire singulet $X^1\Sigma^+$ et la symétrie moléculaire triplet $a^3\Sigma^+$, pour le système fondamental Li(2s) + H(1s), et les symétries moléculaires singulets $A^1\Sigma^+$ et $B^1\Pi$ et triplets $b^3\Pi$ et $c^3\Sigma^+$, pour le système excité Li(2p) + H(1s).

Généralement, les potentiels à travers lesquels les systèmes binaires atomiques interagissent n'ont pas une forme analytique précise. Ils sont, d'une manière générale, attractifs aux grandes distances et répulsifs aux courtes distances. Nous allons donc subdiviser la distance de séparation internucléaire R en trois régions principales :

- la région des courtes distances : $0 < R \leq R_S$;
- la région intermédiaire : $R_S \leq R \leq R_L$;
- et la région des longues distances : $R_L \leq R < \infty$.

R_S et R_L désignent respectivement les distances internucléaires du premier et du dernier point connu de la région intermédiaire. Pour que la courbe de potentiel soit correctement construite,

TAB. 2.1 – Paramètres des courtes distances en u.a.

Systeme	Symétrie moléculaire	α	β
Li(2s) + H(1s)	$X \ ^1\Sigma^+$	35.028	3.752
	$a \ ^3\Sigma^+$	2.981	1.677
Li(2p) + H(1s)	$A \ ^1\Sigma^+$	4.921	2.184
	$B \ ^1\Pi$	3.574	1.828
	$b \ ^3\Pi$	4.133	1.995
	$c \ ^3\Sigma^+$	2.970	1.600

la connexion entre les trois différentes régions est faite d'une manière parfaitement lisse. Ceci est réalisé en utilisant la méthode d'interpolation *cubic spline* [37].

2.1.1 Région des courtes distances

Pour la région des courtes distances, où $R \leq R_S$, les potentiels d'interaction sont en général de nature répulsive. Ceci est dû à la répulsion coulombienne lors du recouvrement des nuages électroniques lorsque les deux atomes en interaction sont suffisamment rapprochés [32]. Ces potentiels d'interaction varient aux courtes distances exponentiellement avec R selon la forme proposée par Born-Mayer [38]

$$V(R) \sim \alpha \exp(-\beta R) \quad (2.1)$$

avec α et β étant deux paramètres constants. En admettant que le potentiel $V(R)$ et sa dérivée première $dV(R)/dR$ sont continus et connus au point $R = R_S$, il est facile d'obtenir ces paramètres

$$\beta = - \left. \frac{dV(R)/dR}{V(R)} \right|_{R=R_S} \quad (2.2)$$

et

$$\alpha = V(R) \exp(+\beta R) \Big|_{R=R_S}. \quad (2.3)$$

Les valeurs de α et β , obtenues par nos calculs pour chaque état moléculaire considéré du système LiH, sont données dans le Tableau 2.1.

2.1.2 Région des longues distances

Dans la région où $R \geq R_L$, les forces d'interaction, dues essentiellement aux interactions multipolaires électriques, sont généralement attractives. A grande distance, où le recouvrement

TAB. 2.2 – Coefficients de dispersion, en u.a., adoptés pour le système fondamental et excité de LiH.

Système	Symétrie moléculaire	C_6	$10^{-3} \times C_8$	$10^{-5} \times C_{10}$
Li(2s) + H(1s)	$X \ ^1\Sigma^+$	66.544 ^a	3.2821 ^a	2.2318 ^a
	$a \ ^3\Sigma^+$	66.544 ^a	3.2821 ^a	2.2318 ^a
Li(2p) + H(1s)	$A \ ^1\Sigma^+$	160.1 ^b	24.04 ^b	28.12 ^b
	$B \ ^1\Pi$	85.418 ^c	1.143 ^b	
	$b \ ^3\Pi$	85.418 ^c	1.143 ^b	
	$c \ ^3\Sigma^+$	160.1 ^b	24.04 ^b	

^aRéférence [42].

^bRéférence [43].

^cRéférence [41].

électronique est négligeable, il existe trois contributions à ces forces d'interaction : électrostatiques, inductives et dispersives [32,39]. Toutes ces trois contributions agissent comme R^{-n} aux longues distances, i.e.,

$$V(R) \sim - \sum_n \frac{C_n}{R^n}, \quad (2.4)$$

où C_n sont les *coefficients de dispersion*. Cette forme analytique est valable pour les distances supérieures à une certaine valeur $R > R_{LR}$, appelée rayon de Le Roy [40].

Si nous considérons seulement les trois premiers coefficients de dispersion, le comportement du potentiel à grande distance sera de la forme

$$V(R) = -\frac{C_6}{R^6} - \frac{C_8}{R^8} - \frac{C_{10}}{R^{10}} \quad (2.5)$$

Les coefficients C_6 , C_8 et C_{10} adoptés ici sont ceux calculés par Zhu *et al.* [41] et Mitroy et ces collaborateurs [42, 43]. Ces constantes sont tabulées dans le Tableau 2.2. La connexion de la forme (2.5) du potentiel avec la partie intermédiaire est également faite d'une manière lisse au point $R = R_L$.

2.1.3 Région intermédiaire

La région des distances intermédiaires, correspondant à $R_S \leq R \leq R_L$, est la plus importante. C'est la région à partir de laquelle nous pouvons construire les courbes d'énergie potentielle dans les deux autres régions.

Les données utilisées dans cette région sont soit expérimentales, soit *ab initio*. Les données

expérimentales sont déterminées par une méthode développée par Rydberg, Klein et Rees, appelée aussi méthode RKR. Cette méthode est basée sur des mesures spectroscopiques des molécules diatomiques. Elle consiste à évaluer numériquement un couple de points de retour classiques pour chaque niveau vibrationnel observé expérimentalement. Par contre, les valeurs *ab initio* résultent d'un traitement théorique quantique du problème moléculaire. En se basant sur l'approximation de Born-Oppenheimer, les méthodes *ab initio* génèrent dans un intervalle donné de la séparation internucléaire R l'énergie potentielle à des valeurs discrètes de R .

Pour notre construction, nous avons utilisé des données *ab initio* des potentiels $V(R)$ relatifs aux interactions fondamental-fondamental et excité-fondamental du système LiH. Elles ont été calculées, pour nous, par Aubert-Frécon [44], où elle a utilisé la théorie du *champs auto-consistant* (SCF) de Hartree-Fock. C'est une méthode itérative qui consiste à minimiser les valeurs de l'énergie en choisissant un critère de convergence. Dans le but de raffiner les courbes d'énergie potentielle, elle a utilisé la méthode d'interaction de *configuration électronique complète* (Full CI) qui permet de calculer les énergies de corrélation. Tous ces calculs sont accomplis en utilisant le code CIPSI [45].

Nous listons dans les Tableaux 2.3 et 2.4 quelques valeurs des points *ab initio* obtenus par Aubert-Frécon [44], que nous avons adoptés pour la construction de nos courbes de potentiel.

A. L'interaction Li($2s$) + H($1s$)

Pour construire les courbes d'énergie potentielle relatives à l'état singulet $X^1\Sigma^+$ et l'état triplet $a^3\Sigma^+$, nous avons utilisé les points *ab initio* produits dans le domaine des distances $1.5 \leq R \leq 17a_0$ par [44]. Il est à noter à ce niveau que pour l'interaction Li($2s$) + H($1s$) les potentiels de longues distances définis par l'équation (2.5) sont surtout valables au-delà du rayon de Le Roy $R_{LR} \simeq 12a_0$ [46].

B. L'interaction Li($2p$) + H($1s$)

- Les états singulets $A^1\Sigma^+$ et $B^1\Pi$: Les courbes d'énergie potentielle des deux états singulets $A^1\Sigma^+$ et $B^1\Pi$ sont construits avec les points *ab initio* calculés par [44] dans l'intervalle $1.5 \leq R \leq 17.7a_0$. Dans ce cas, le rayon de Le Roy est évalué à $R_{LR} \simeq 14a_0$ [46].
- Les états triplets $b^3\Pi$ et $c^3\Sigma^+$: Ces états sont construits avec les points *ab initio* de [44] pour des valeurs de R allant de $1.5a_0$ à $17a_0$ pour l'état $b^3\Pi$ et jusqu'à $22a_0$ pour l'état $c^3\Sigma^+$.

TAB. 2.3 – Quelques valeurs des points ab initio, en u.a., pour les états singulets du système LiH.

Distance R (u.a.)	Singulets		
	$X \ ^1\Sigma^+$	$A \ ^1\Sigma^+$	$B \ ^1\Pi$
1.5	-0.572266	-0.444031	-0.400069
2.0	-0.725416	-0.579559	-0.540335
2.5	-0.779136	-0.635256	-0.597752
3.0	-0.790501	-0.657539	-0.620337
3.5	-0.784443	-0.665974	-0.628488
4.0	-0.771901	-0.668907	-0.630955
4.5	-0.757723	-0.669775	-0.631396
5.0	-0.744081	-0.669870	-0.631253
5.5	-0.731948	-0.669493	-0.631015
6.0	-0.721788	-0.668517	-0.630813
6.5	-0.713811	-0.666688	-0.630665
7.0	-0.708019	-0.663839	-0.630558
7.5	-0.704144	-0.660089	-0.630481
8.0	-0.701719	-0.655766	-0.630424
8.5	-0.700263	-0.651263	-0.630381
9.0	-0.699404	-0.646898	-0.630349
9.5	-0.698900	-0.642903	-0.630324
10.0	-0.698603	-0.639441	-0.630304
11.0	-0.698323	-0.634480	-0.630278
12.0	-0.698221	-0.631965	-0.630262
13.0	-0.698181	-0.630921	-0.630252
14.0	-0.698164	-0.630513	-0.630246
15.0	-0.698157	-0.630353	-0.630242
17.0	-0.698151	-0.630287	-0.630238
17.7		-0.630250	-0.630237

TAB. 2.4 – Quelques valeurs des points ab initio, en u.a., pour les états triplets du système LiH.

Distance R (u.a.)	Triplets		
	a $^3\Sigma^+$	b $^3\Pi$	c $^3\Sigma^+$
1.5	-0.457287	-0.422843	-0.360229
2.0	-0.591960	-0.560090	-0.503824
2.5	-0.647609	-0.614705	-0.561585
3.0	-0.670683	-0.634332	-0.582724
3.5	-0.680702	-0.639490	-0.588605
4.0	-0.685792	-0.639163	-0.591535
4.5	-0.689083	-0.637228	-0.599565
5.0	-0.691611	-0.635229	-0.607485
5.5	-0.693614	-0.633639	-0.613761
6.0	-0.695141	-0.632505	-0.618452
6.5	-0.696243	-0.631737	-0.621877
7.0	-0.696996	-0.631231	-0.624354
7.5	-0.697488	-0.630899	-0.626133
8.0	-0.697796	-0.630683	-0.627403
8.5	-0.697979	-0.630541	-0.628303
9.0	-0.698083	-0.630447	-0.628936
9.5	-0.698138	-0.630384	-0.629375
10.0	-0.698165	-0.630341	-0.629677
11.0	-0.698179	-0.630292	-0.630018
12.0	-0.698175	-0.630267	-0.630165
13.0	-0.698166	-0.630254	-0.630223
14.0	-0.698159	-0.630247	-0.630242
15.0	-0.698155	-0.630243	-0.630247
17.0	-0.698151	-0.630238	-0.630243
17.7		-0.630237	-0.630242
21.0			-0.630242
22.0			-0.630236

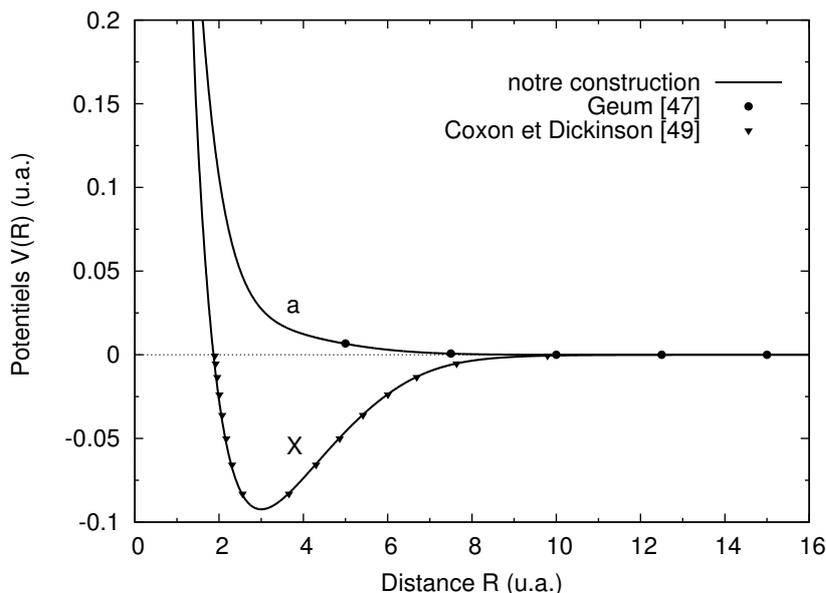


FIG. 2-1 – Courbes d’énergie potentielle relatives aux interactions $\text{Li}(2s) + \text{H}(1s)$. L’état singulet $X \ ^1\Sigma^+$ est comparé avec les données RKR de Coxon et Dickinson [49] et l’état triplet $a \ ^3\Sigma^+$ avec les points *ab initio* de Geum *et al.* [47].

2.1.4 Construction des Potentiels

A. Représentation des courbes d’énergie potentielle

Les courbes d’énergie potentielle construites par nos soins sont tracées dans les Figures 2-1 et 2-2. En particulier, nous représentons sur la Figure 2-1 les courbes des états de l’interaction $\text{Li}(2s) + \text{H}(1s)$ et nous rassemblons les quatre courbes correspondantes à l’interaction $\text{Li}(2p) + \text{H}(1s)$ sur la Figure 2-2. Pour comparer nos constructions, nous représentons sur les mêmes figures quelques points *ab initio* calculés par Geum *et al.* [47, 48] et quelques données RKR produites par Coxon et Dickinson [49, 50]. Un bon accord est constaté.

Dans le but de récapituler nos différentes courbes, nous avons rassemblé les tracés des six états moléculaires sur la Figure 2-3.

B. Caractérisation des potentiels

Les courbes d’énergie potentielle peuvent être caractérisées par la détermination de quelques paramètres spectroscopiques, tels que les énergies de dissociation D_e , les positions d’équilibre R_e et la différence d’énergie T_e entre le minimum du potentiel d’un état supérieur et celui de l’état fondamental X .

A cet effet, nous regroupons dans le Tableau 2.5 les paramètres spectroscopiques obtenus

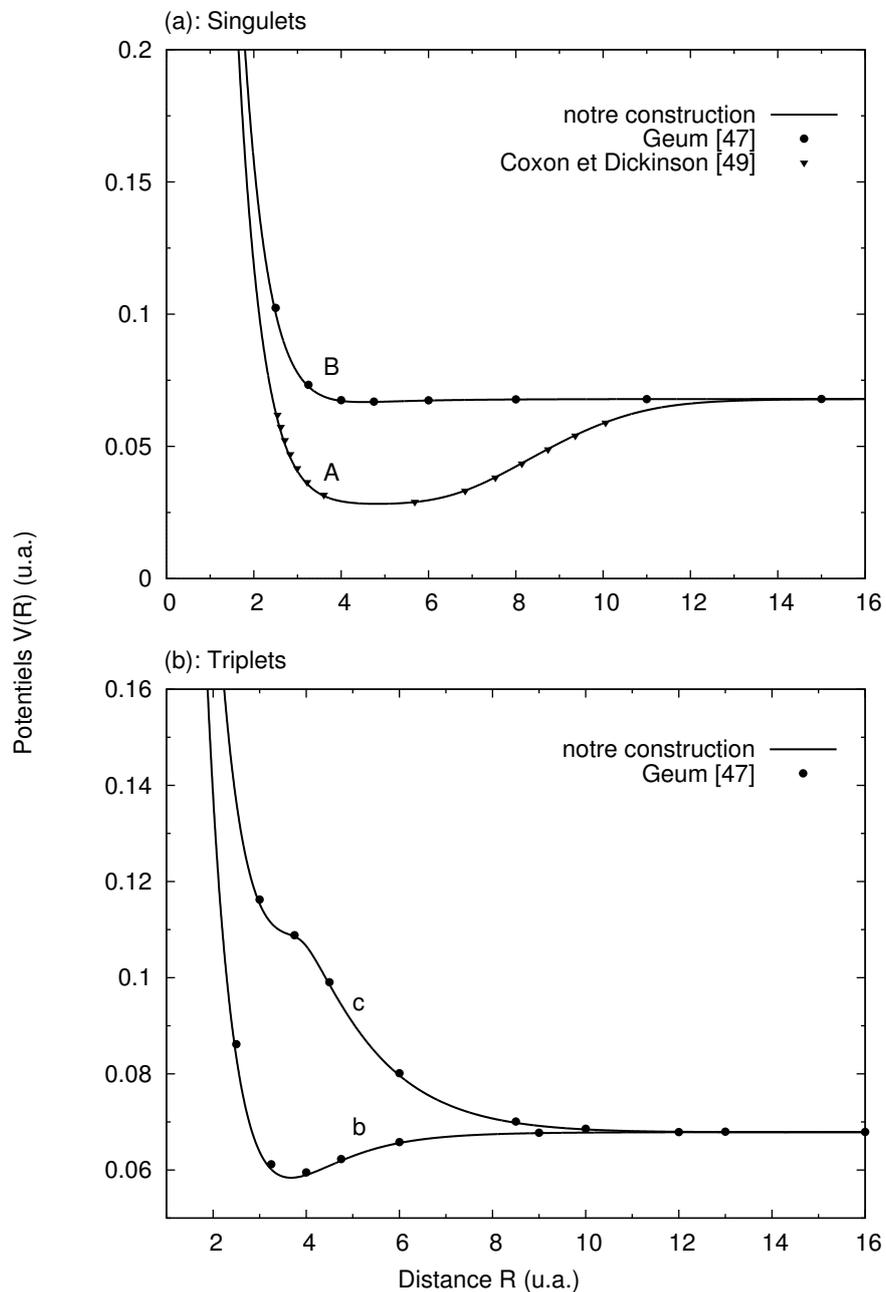


FIG. 2-2 – Courbes d'énergie potentielle des états singulets et triplets des $\text{Li}(2p) + \text{H}(1s)$. L'état $A \ ^1\Sigma^+$ est comparé avec les données RKR de Coxon et Dickinson [49] et les états $B \ ^1\Pi$, $b \ ^3\Pi$ et $c \ ^3\Sigma^+$ avec les points *ab initio* de Geum *et al.* [47].

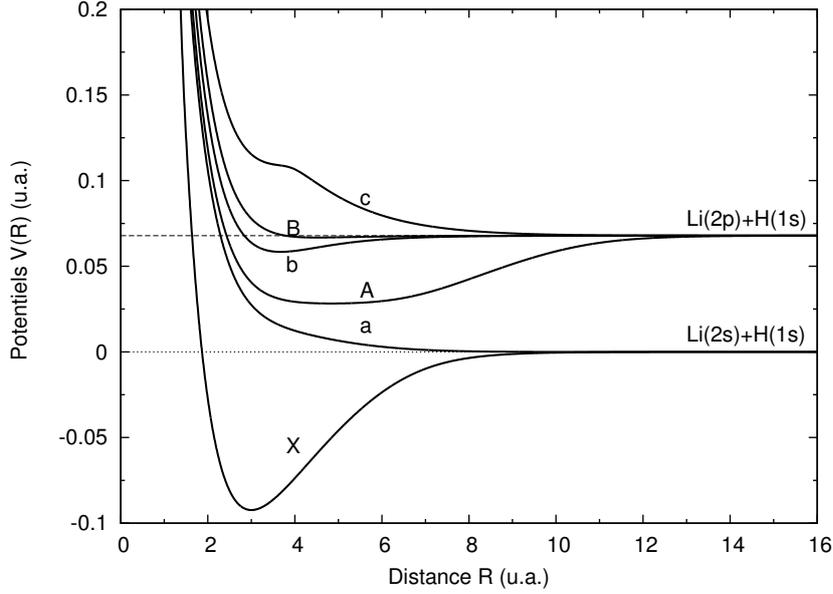


FIG. 2-3 – Représentation de toutes les courbes d’énergie potentielle des états fondamentaux et excités du système LiH.

par nos constructions des courbes d’énergie potentielle des six états moléculaires du système LiH. Nous listons dans le même tableau ceux obtenus par d’autres auteurs. Les valeurs de D_e et R_e des états $^1\Sigma^+$ sont en excellent accord avec les valeurs théoriques et expérimentales des Références [49, 51, 52]. Par contre, les valeurs de D_e des états $^{1,3}\Pi$ diffèrent peu de celles obtenues par [51] et [4]. La différence relative par rapport à nos résultats est évaluée à près de 10 %.

De plus, dans le présent travail, nous trouvons que les courbes d’énergie potentielle des états $^3\Sigma^+$ admettent un puit de potentiel légèrement profond. En effet, deux différents travaux théoriques [53, 54] trouvent aussi que l’état $a\ ^3\Sigma^+$ admet un puit de potentiel très peu profond.

C. Différences de potentiel

Les courbes de différence de potentiel entre un état fondamental et un état excité sont d’une très grande importance pour l’étude du spectre d’absorption. En effet, d’après la théorie semi-classique [17], une structure satellitaire apparaît lorsque la courbe de différence des énergies potentielles présente un extremum. La position d’un tel extremum, transformée en termes de longueur d’onde λ , prévoit la position de l’éventuel satellite dans le spectre d’absorption.

TAB. 2.5 – Paramètres spectroscopiques des états fondamentaux et excités du système LiH comparés avec des valeurs expérimentales et théoriques.

Symétrie moléculaire	D_e (cm^{-1})	R_e (a_0)	T_e (cm^{-1})	Références
$X \ ^1\Sigma^+$	20269.2	3.000		Ce travail
	20286.0	3.015		[49] ^a
	20287.7 ± 0.3	3.015		[51] ^a
	20349.4	3.003		[52] ^b
$a \ ^3\Sigma^+$	6.90	11.053	35168.97	Ce travail
	4.2	11.560		[53] ^b
	4.84	11.368		[54] ^b
$A \ ^1\Sigma^+$	8704.2	4.840	26471.73	Ce travail
	8680.7	4.908		[49] ^a
	8681.6 ± 0.3	4.906	26509.77	[51] ^a
	8686.6	4.862		[52] ^b
$B \ ^1\Pi$	255.05	4.520	34920.83	Ce travail
	288.9 ± 0.3	4.504	34902.84	[51] ^a
	258.10	4.524	34821	[55] ^b
$b \ ^3\Pi$	2084.04	3.673	33091.82	Ce travail
	1822.81	3.693		[4] ^a
	2083	3.677	32990	[55] ^b
$c \ ^3\Sigma^+$	2.77527	15.147	35173.11	Ce travail

^aExpérimentales.

^bThéoriques.

Par conséquent, d'après les courbes de différence de potentiel $V_{A-X}(R)$, $V_{B-X}(R)$, $V_{b-a}(R)$ et $V_{c-a}(R)$, représentées sur les Figures 2-4(a) et 2-4(b), il y a une possibilité d'apparition de deux satellites. Le premier, dans l'aile rouge du spectre, est proche de la longueur d'onde $\lambda = 1040$ nm et est dû aux transitions $A \leftarrow X$. Le second apparaît dans l'aile bleue aux alentours de $\lambda = 482$ nm et surgit des transitions $a \leftarrow b$. Cependant, aucun satellite n'est prévu classiquement par les transitions $B \leftarrow X$ et $a \leftarrow c$.

2.2 Moments dipolaires de transition

Les moments dipolaires de transition (TDMs) sont construits de la même manière que les courbes d'énergie potentielle. En effet, nous avons à construire toutes les courbes nécessaires dans les trois domaines de séparations internucléaires R que nous relient d'une manière lisse.

Pour la région intermédiaire, nous avons adopté les points *ab initio* calculés pour nous par Aubert-Frécon [44] en utilisant les méthodes décrites au paragraphe précédent. Quelques valeurs de ces données sont listées dans le Tableau 2.6. Pour les courtes distances, nous avons imposé la forme linéaire

$$D(R) = a + bR \quad (2.6)$$

aux moments dipolaires de transition, où a et b sont ici des paramètres constants déterminés à partir de la condition de continuité de la fonction TDM et sa première dérivée au premier point de données R_S . Nous avons adopté au domaine des grandes distances la forme analytique proposée par Marinescu et Dalgarno [56]

$$D(R) \sim D_\infty + \frac{A}{R^3}, \quad (2.7)$$

où A est une constante et D_∞ est la valeur à laquelle $D(R)$ converge lorsque $R \rightarrow \infty$.

Dans le but d'obtenir les valeurs de A et D_∞ , nous avons forcé par lissage nos valeurs des TDMs des grandes distances de suivre une forme similaire à l'équation (2.7). Nous avons trouvé $D_\infty = 2.348$ qui est comparable à la valeur expérimentale de Wiese *et al.* [57] et à la valeur 2.343 utilisée par Zemke et Stwalley [58]. Nous avons également trouvé les constantes $A = +24.9562$ et $A = -7.1089$ pour les transitions $\Sigma\Sigma$ et $\Sigma\Pi$, respectivement.

La Figure 2-5 montre nos courbes des moments dipolaires de transition ainsi construites. Les valeurs relatives aux transitions singulets $X \leftarrow A$ et $X \leftarrow B$ sont comparées avec celles publiées dans les Références [4] et [59].

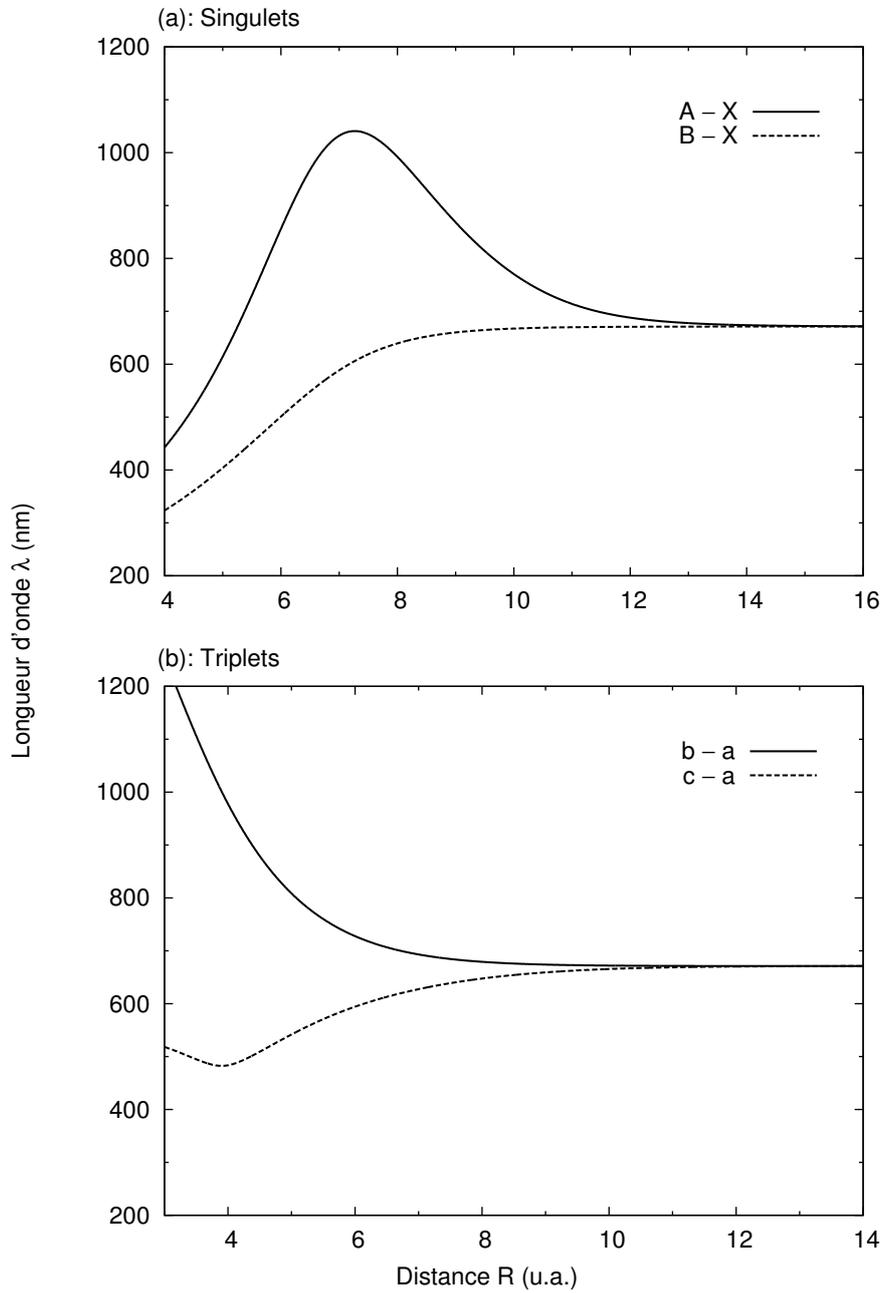


FIG. 2-4 – Différences de potentiel des états singulets et triplets en fonction de la distance internucléaire R .

TAB. 2.6 – Quelques valeurs des points ab initio des moments dipolaires de transition $D(R)$, en u.a., utilisés pour les constructions des états singulets et triplets du système LiH.

Distance R (u.a.)	Singulets		Triplets	
	$A \ ^1\Sigma^+ \leftarrow X \ ^1\Sigma^+$	$B \ ^1\Pi \leftarrow X \ ^1\Sigma^+$	$c \ ^3\Sigma^+ \leftarrow a \ ^3\Sigma^+$	$b \ ^3\Pi \leftarrow a \ ^3\Sigma^+$
1.5				1.906421
2.0	0.619692		1.263300	1.983052
2.5	0.770049	1.318584	1.110421	2.024555
3.0	0.939528	1.358724	0.986277	2.062047
3.5	1.130791	1.405467	1.074695	2.106215
4.0	1.352742	1.458393	1.875862	2.155897
4.5	1.618089	1.522806	2.159895	2.203611
5.0	1.936175	1.605277	2.219156	2.243036
5.5	2.302451	1.710804	2.250734	2.272234
6.0	2.681946	1.838925	2.272444	2.292594
6.5	2.994895	1.978262	2.289950	2.306543
7.0	3.145229	2.106381	2.305279	2.316217
7.5	3.103619	2.203228	2.318808	2.323099
8.0	2.936543	2.264961	2.330344	2.328118
8.5	2.736078	2.300223	2.339687	2.331844
9.0	2.562136	2.319370	2.346841	2.334648
9.5	2.439233	2.329676	2.352010	2.336801
10.0	2.369980	2.335345	2.355509	2.338506
11.0	2.342959	2.340627	2.358798	2.341061
12.0	2.356355	2.342892	2.359039	2.342830
13.0	2.359554	2.344131	2.357952	2.344040
14.0	2.357813	2.344958	2.356556	2.344904
15.0	2.355846	2.345604	2.355283	2.345579
17.0	2.353398	2.346610	2.353346	2.346606
19.0	2.351956	2.347247	2.351961	2.347247
21.0	2.350997	2.347559	2.351001	2.347558
22.0	2.350655	2.347654	2.350657	2.347654

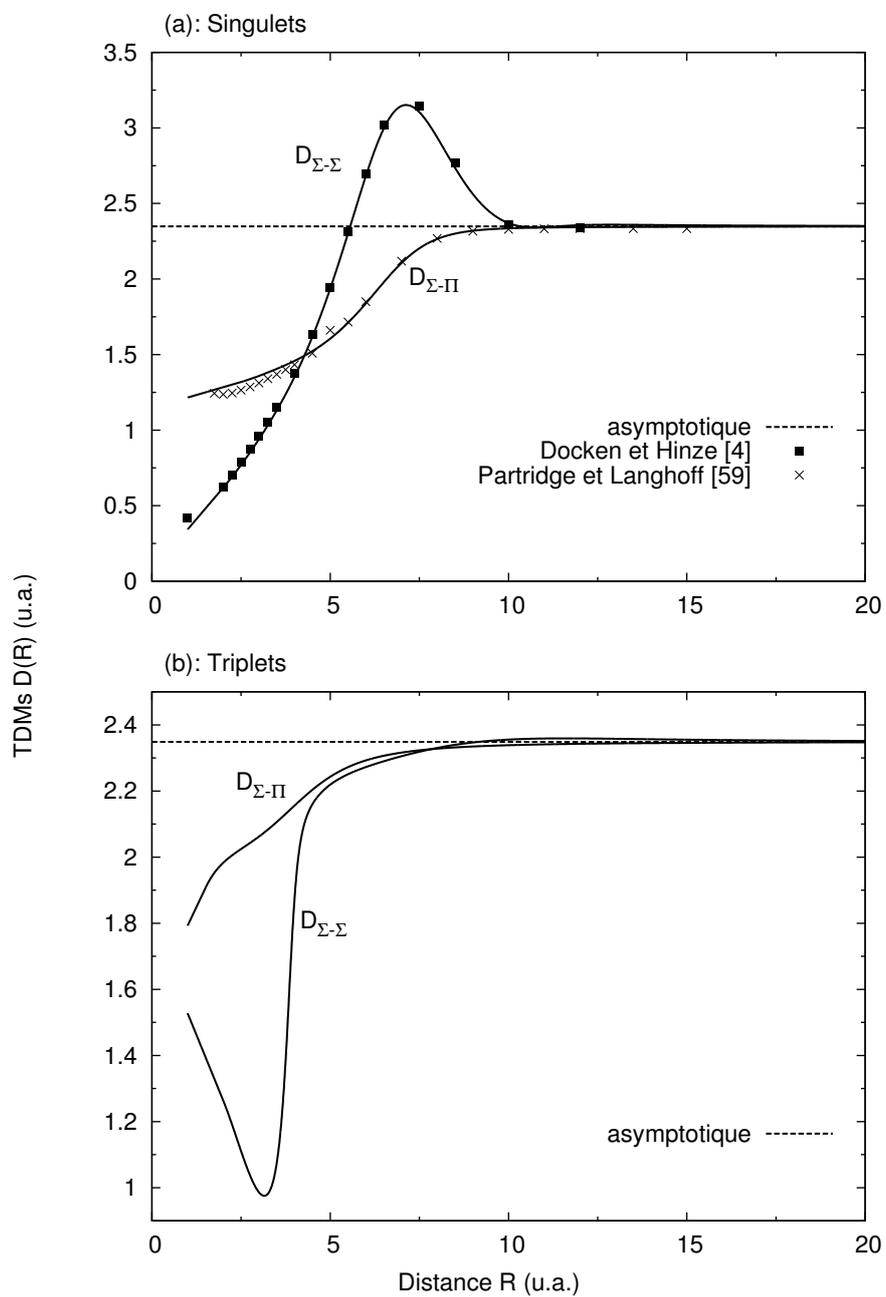


FIG. 2-5 – Moments dipolaires de transition $D(R)$ en fonction de la distance internucléaire R .

Chapitre 3

Vérification des constructions

Avant d'utiliser les potentiels et les TDMS ainsi construits pour calculer numériquement les coefficients de photoabsorption et par suite l'étude du profil spectral et des structures satellitaires, il est important de vérifier la qualité de nos constructions. Pour se faire, nous avons choisi d'examiner quelques grandeurs physiques, telles que les états rotationnels-vibrationnels, les durées de vie des états excités et le taux d'association radiative de $\text{Li}(2s/2p)$ avec $\text{H}(1s)$ pour former une molécule LiH dans son état fondamental.

3.1 Etats rotationnels-vibrationnels

Parmi les méthodes utilisées pour évaluer l'exactitude des potentiels que nous avons construits dans le Chapitre précédent est le calcul des états *rotationnels-vibrationnels* liés et/ou quasi-liés. Avant d'exposer les résultats de nos calculs, nous rappelons brièvement ci-dessous, le traitement quantique de la rotation et de la vibration des molécules diatomiques.

L'énergie rotationnelle-vibrationnelle $E(\nu, J) = E_{\nu, J}$ d'un dimère est caractérisée par le nombre quantique de vibration ν et le nombre quantique de rotation J . Ces deux nombres quantiques (ν, J) peuvent prendre les valeurs entières : $0, 1, 2, 3, \dots$. Dans la théorie des molécules diatomiques, cette énergie est simplement obtenue en résolvant numériquement l'équation d'onde radiale (1.47) écrite sous sa nouvelle forme

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} \Phi_{\nu, J}(R) + \left[V(R) + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} \right] \Phi_{\nu, J}(R) = E_{\nu, J} \Phi_{\nu, J}(R). \quad (3.1)$$

Dans le cas général où il y a à la fois rotation et vibration du diatome, l'énergie ro-vibrationnelle

peut être mise sous la forme de la somme de deux termes

$$E(\nu, J) = G(\nu, J = 0) + F_v(J) \quad (3.2)$$

où $G(\nu, J = 0)$ est l'énergie de vibration en absence de rotation et $F_v(J)$ est l'énergie de rotation affectée par la vibration exprimée en puissance de $J(J + 1)$ comme [60]

$$F_v(J) = B_v J(J + 1) - D_v [J(J + 1)]^2 + H_v [J(J + 1)]^3 + \dots \quad (3.3)$$

où B_v est une *constante de rotation* effective dépendante de ν et associée à chaque niveau de vibration. $D_v, H_v \dots$ sont les constantes de *distortion centrifuge*.

3.1.1 Etats sans rotation

Pour le cas d'un état électronique lié, le potentiel $V(R)$ admet un minimum à la distance d'équilibre R_e , définie par $V(R_e) = -D_e$. Dans ce cas, le potentiel peut être développé en puissance de $(R - R_e)$ autour de $R = R_e$ pour obtenir

$$V(R) = -D_e + (R - R_e) \left(\frac{dV(R)}{dR} \right)_{R=R_e} + \frac{1}{2} (R - R_e)^2 \left(\frac{d^2V(R)}{dR^2} \right)_{R=R_e} + \dots \quad (3.4)$$

Si nous nous limitons au terme du second ordre, nous aurons

$$V(R) = -D_e + \frac{1}{2} k (R - R_e)^2 \quad (3.5)$$

avec $k = d^2V(R)/dR^2|_{R=R_e}$. Si la rotation du diatome est négligable, i.e., $J = 0$, l'équation purement radiale (3.1) devient l'équation d'un *oscillateur harmonique* et l'énergie de vibration sera donnée par [61]

$$G_{\text{vib}} = G(\nu, J = 0) = \hbar \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right), \quad (3.6)$$

où

$$\omega_e = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.7)$$

est la pulsation de vibration.

Dans l'approximation de l'oscillateur harmonique, les niveaux vibrationnels sont équidistants. Par contre, pour une molécule réelle, en raison de l'anharmonicité dans la courbe de potentiel, les niveaux d'énergie ne sont pas également espacés. Les plus hauts niveaux sont

plus serrés et l'énergie de vibration est dans ce cas mieux décrite par une série en puissance de $(\nu + \frac{1}{2})$

$$G_{\text{vib}} = \hbar\omega_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots \quad (3.8)$$

avec $\omega_e x_e$ et $\omega_e y_e$ étant les premiers coefficients d'anharmonicité [31].

3.1.2 États sans vibration

Si les noyaux sont fixés à une distance R , l'état quantique du système est décrit par une fonction d'onde angulaire. L'équation (1.42) se réduit à celle d'un *rotateur rigide*

$$\left(\frac{\mathbf{J}^2}{2\mu R^2} - E_{\text{rot}}\right) Y_J^m(\theta, \phi) = 0. \quad (3.9)$$

De cette équation, il découle

$$\mathbf{J}^2 Y_J^m(\theta, \phi) = J(J+1) \hbar^2 Y_J^m(\theta, \phi) \quad (3.10)$$

$$= 2\mu R^2 E_{\text{rot}} Y_J^m(\theta, \phi), \quad (3.11)$$

et les énergies de rotation sont alors exprimées par

$$E_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} J(J+1) \quad (3.12)$$

$$\equiv BJ(J+1) \quad (3.13)$$

avec

$$B = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2}. \quad (3.14)$$

3.1.3 Résultats

Pour déterminer les niveaux rotationnels-vibrationnels des six états moléculaires relatifs au système $\text{Li}(2p \leftarrow 2s) + \text{H}(1s)$, nous avons adopté le code de calcul écrit en FORTRAN par Le Roy [62]. Nous avons en particulier utilisé, avec quelques importantes modifications, son sous-programme ALF (Automatic Level Finder) du package LEVEL v. 7.4 destiné à la recherche automatique des états ro-vibrationnels d'un potentiel donné.

Nos calculs révèlent 24 niveaux pour l'état $X \ ^1\Sigma^+$, 27 pour $A \ ^1\Sigma^+$ et 3 pour $B \ ^1\Pi$. Ces résultats sont en bon accord avec les nombres trouvés par Stwalley *et al.* [46]. Concernant les états triplets, nous avons trouvé 7 niveaux pour l'état $b \ ^3\Pi$ et détecté qu'un seul niveau pour

les deux états $a\ ^3\Sigma^+$ et $c\ ^3\Sigma^+$. En outre, pour vérifier le nombre des niveaux vibrationnels obtenus précédemment, nous avons utilisé une méthode semi-classique qui a été développée par Gribakin et Flambaum [63]. Cette méthode estime le nombre d'états liés $N^{(\text{GF})}$ que chaque puits de potentiel peut supporter. Nous trouvons que le nombre des niveaux obtenus classiquement coïncide convenablement avec celui calculé quantiquement. Nous reportons respectivement dans les Tableaux 3.1 et 3.2 les énergies de liaison des états vibrationnels sans rotation des états singulets et triplets du système LiH.

D'un autre côté, nous comparons dans les Tableaux 3.3, 3.4 et 3.5 les différences $\Delta G(v) = G(v+1) - G(v)$ des énergies vibrationnelles pour les états moléculaires singulets $X\ ^1\Sigma^+$, $A\ ^1\Sigma^+$ et $B\ ^1\Pi$ avec des résultats théoriques et expérimentaux obtenus par plusieurs autres auteurs. Nous constatons une excellente concordance. Malheureusement, nous n'avons trouvé pour les états triplets aucun résultat publié pour comparaison.

3.2 Durées de vie des états excités

Une des autres méthodes fiables et qui a la possibilité d'évaluer à la fois l'exactitude des potentiels et des moments dipolaires de transition adoptés, est le calcul de la *durée de vie* des niveaux ro-vibrationnels des états excités.

3.2.1 Généralités

La durée de vie τ d'un niveau d'énergie lié (v', J', Λ') est le temps moyen écoulé par la molécule dans le niveau excité avant de le quitter vers un niveau inférieur. Elle est définie par l'inverse de la probabilité totale d'émission spontanée par unité de temps [28]

$$\tau = \frac{1}{\mathcal{A}(v', J', \Lambda')}. \quad (3.15)$$

Considérons une molécule dans un niveau lié supérieur $\xi' = (v', J', \Lambda')$. Cette molécule peut transiter vers tous les états liés $\xi'' = (v'', J'', \Lambda'')$ ou libres $\xi'' = (\epsilon'', J'', \Lambda'')$ possibles d'un état moléculaire inférieur. Dans ce cas, la probabilité totale d'émission spontanée par unité de temps se traduit par la somme des probabilités d'émission spontanée *lié-lié* et *lié-libre*. Si les états de la symétrie moléculaire Λ' peuvent transiter vers plusieurs symétries Λ'' , il faut dans ce cas sommer aussi sur toutes les symétries permises. En supposant que J est suffisamment grand

TAB. 3.1 – Niveaux vibrationnels sans rotation $E(v, J = 0)$, en cm^{-1} , des états singulets du système LiH. Ces valeurs sont mesurées par rapport à la dissociation.

v	$X \ ^1\Sigma^+$	$A \ ^1\Sigma^+$	$B \ ^1\Pi$
0	-19574.4451	-8573.2939	-154.2818
1	-18220.1234	-8293.2516	-38.4732
2	-16910.3693	-7980.4468	-2.8259
3	-15643.7608	-7644.6001	
4	-14419.5951	-7291.5451	
5	-13237.3617	-6925.4244	
6	-12096.5425	-6549.4566	
7	-10996.6448	-6166.3033	
8	-9937.2907	-5778.2437	
9	-8918.2893	-5387.2702	
10	-7939.6814	-4995.1499	
11	-7001.7816	-4603.4721	
12	-6105.2408	-4213.6904	
13	-5251.1397	-3827.1633	
14	-4441.1204	-3445.1938	
15	-3677.5685	-3069.0755	
16	-2963.8474	-2700.1438	
17	-2304.6088	-2339.8424	
18	-1706.1822	-1989.8102	
19	-1177.0364	-1652.0042	
20	-728.2424	-1328.8781	
21	-373.7164	-1023.6564	
22	129.7460	-740.7634	
23	12.2572	486.5150	
24		-270.2339	
25		105.9072	
		-13.5711	

TAB. 3.2 – Niveaux vibrationnels sans rotation $E(v, J = 0)$, en cm^{-1} , des états triplets du système LiH. Ces valeurs sont mesurées par rapport à la dissociation.

v	$a \ ^3\Sigma^+$	$b \ ^3\Pi$	$c \ ^3\Sigma^+$
0	-0.3002	-1779.5005	-0.0106
1		-1228.5501	
2		-775.4053	
3		-424.8452	
4		-180.9808	
5		-44.0218	
6		-1.4071	

TAB. 3.3 – Comparaison, avec des valeurs théoriques et expérimentales, de la différence des énergies $G(v + 1) - G(v)$, en cm^{-1} , de l'état $X^1\Sigma^+$ du système LiH.

v	Ce travail	Réf. [52] ^a	Réf. [59] ^a	Réf. [64] ^a	Réf. [65] ^b
0	1354.32	1355.81	1352.9	1324.88	1359.71
1	1309.75	1311.43	1309.0	1320.94	1314.89
2	1266.60	1267.93	1266.5	1258.16	1270.89
3	1224.16	1225.25	1223.6	1216.15	1227.77
4	1182.23	1183.28	1180.1	1174.56	1185.44
5	1140.81	1141.93	1135.6	1133.46	1143.77
6	1099.89	1101.05	1091.4	1092.96	1102.60
7	1059.35	1060.46	1050.9	1052.89	1061.78
8	1019.08	1020.00	1009.6	1013.00	1021.17
9	978.60	979.43	969.9	973.04	980.52
10	937.90	938.43	929.4	932.74	939.62
11	896.54	896.77	888.3	891.82	898.09
12	854.10	854.04	845.5	849.80	855.48
13	810.02	809.68	800.0	806.08	811.19
14	763.55	763.20	751.8	759.92	764.44
15	713.72	713.69	700.0	710.41	714.22
16	659.24	660.02	643.1	656.18	659.27
17	598.43	600.82	578.5	595.51	597.89
18	529.15	533.93	503.1	526.47	527.91
19	448.80	456.87	415.1	446.35	446.61
20	354.53	366.46	312.0	352.34	350.99
21	243.97	259.59	189.5	242.10	237.71
22	117.49			116.24	

^aThéoriques.

^bExpérimentales.

TAB. 3.4 – Comparaison, avec des valeurs théoriques et expérimentales, de la différence des énergies $G(v + 1) - G(v)$, en cm^{-1} , de l'état $A^1\Sigma^+$ du système LiH.

v	Ce travail	Réf. [52] ^a	Réf. [59] ^a	Réf. [46] ^b
0	280.04	278.43	295.5	281.5
1	312.80	310.93	326.0	309.3
2	335.85	333.96	347.6	335.1
3	353.05	351.32	362.7	352.1
4	366.12	364.47	374.8	365.1
5	375.97	374.40	384.7	375.2
6	383.15	381.70	391.9	382.3
7	388.06	386.58	396.3	387.2
8	390.97	389.59	398.8	390.2
9	392.12	390.79	399.8	391.7
10	392.15	390.37	399.2	391.1
11	389.78	388.55	397.0	389.9
12	386.52	385.33	393.5	386.0
13	381.97	380.82	389.0	381.8
14	376.12	375.02	383.1	374.8
15	368.93	367.88	375.8	367.7
16	360.30	359.31	367.1	361.1
17	350.03	349.11	356.8	352.3
18	337.80	337.00	344.8	343.5
19	323.13	322.47	330.4	327.1
20	305.22	304.78	313.1	305.9
21	282.89	282.75	291.8	284.0
22	254.25	254.54	264.4	256.9
23	216.28	217.49	228.3	219.5
24	164.33	166.72	180.6	160.6
25	92.37		116.1	74.9

^aThéoriques.

^bExpérimentales.

TAB. 3.5 – Comparaison, avec des valeurs théoriques et expérimentales, de la différence des énergies $G(v + 1) - G(v)$, en cm^{-1} , de l'état $B^1\Pi$ du système LiH.

v	Ce travail	Réf. [55] ^a	Réf. [59] ^a	Réf. [58] ^b
0	115.8086	117.07	113.5	130.76
1	35.6473	34.18	34.7	44.97

^aThéoriques.

^bExpérimentales.

de sorte que $J' \simeq J'' = J$, la probabilité totale d'émission spontanée par unité de temps est donnée par [66]

$$\mathcal{A}(v', J', \Lambda') = \sum_{v'', \Lambda''} \mathcal{A}(v', J, \Lambda'; v'', J, \Lambda'') + \sum_{\Lambda''} \int \mathcal{A}(v', J, \Lambda'; \epsilon'', J, \Lambda'') d\epsilon'' \quad (3.16)$$

avec

$$\mathcal{A}(v', J, \Lambda'; v'', J, \Lambda'') = \frac{64\pi^4 \nu^3}{3hc^3} \frac{2 - \delta_{0, \Lambda' + \Lambda''}}{2 - \delta_{0, \Lambda'}} M_{v'J\Lambda', v''J\Lambda''}^2 \quad (3.17)$$

et

$$\mathcal{A}(v', J, \Lambda'; \epsilon'', J, \Lambda'') = \frac{64\pi^4 \nu^3}{3hc} \frac{2 - \delta_{0, \Lambda' + \Lambda''}}{2 - \delta_{0, \Lambda'}} M_{v'J\Lambda', \epsilon''J\Lambda''}^2. \quad (3.18)$$

Dans ces deux dernières équations (3.17) et (3.18), δ représente le symbole de Kronecker, h est la constante de Planck et c est la célérité de la lumière. L'élément de matrice du moment dipolaire $M_{\xi'', \xi'}$ est définie par l'équation (1.67).

3.2.2 Résultats

En utilisant les équations (3.15), (3.17) et (3.18), nous avons déterminé les durées de vie relatives aux quatre états moléculaires excités du système LiH. Il est à noter que nous n'avons pas à sommer sur les symétries moléculaires Λ , car nous considérons que chacun des quatre états moléculaires excités, à savoir, $A^1\Sigma^+$, $B^1\Pi$, $b^3\Pi$ et $c^3\Sigma^+$, ne peut transiter que vers un seul état moléculaire inférieur.

Nous donnons dans le Tableau 3.6 quelques résultats des durées de vie des niveaux ro-vibrationnels de l'état excité le plus profond $A^1\Sigma^+$ et nous comparons dans le Tableau 3.7 nos valeurs des états $A^1\Sigma^+$ avec les valeurs mesurées de Dagdigian [67] et Wine et Melton [68]. Dans le Tableau 3.8, nous comparons les valeurs des durées de vie de l'état $B^1\Pi$ avec les valeurs mesurées de von Moers *et al.* [69] et les valeurs calculées de Partridge et Langhoff [59] et Zemke et Stwalley [58].

Nous avons particulièrement évalué la durée de vie de la *transition atomique* en faisant la moyenne des probabilités de toutes les transitions possibles. En effet, la durée de vie du plus haut niveau vibrationnel v'_{\max} devrait être plus proche de la durée de vie radiative de l'état de résonance atomique du lithium $\text{Li}(2p-2s)$ non perturbé. La probabilité de transition atomique par unité de temps est donnée par la relation

$$\frac{1}{\tau_{\text{atom}}} = \frac{1}{4} \left[\frac{1}{3} \mathcal{A}(v'_{\max}, 0, 0) + \frac{2}{3} \mathcal{A}(v'_{\max}, 0, 1) \right] + \frac{3}{4} \left[\frac{1}{3} \mathcal{A}(v'_{\max}, 0, 0) + \frac{2}{3} \mathcal{A}(v'_{\max}, 0, 1) \right]. \quad (3.19)$$

TAB. 3.6 – Durées de vie, en ns, de quelques états rovibrationnels de la symétrie moléculaire $A^1\Sigma^+$.

v	J					
	0	1	2	5	10	20
0	29.640	29.676	29.749	30.187	31.621	36.376
1	31.220	31.229	31.448	31.500	32.275	35.481
2	34.039	34.025	34.237	34.233	34.746	36.690
3	35.856	35.862	36.093	36.047	36.567	38.581
4	37.295	37.292	37.533	37.430	37.8157	39.326
5	38.453	38.4629	38.7036	36.91	37.260	40.442
6	39.617	39.612	39.859	39.718	39.9097	40.658
7	40.353	40.3642	40.603	40.451	40.557	40.607
8	41.327	41.3342	41.575	41.405	41.581	42.013
9	41.867	41.8702	42.110	41.926	40.030	41.850
10	42.520	42.524	42.757	42.579	38.541	40.060
20	41.620	41.609	41.738	41.451	34.545	37.738
26	28.590	28.543	28.447	27.746		

TAB. 3.7 – Durées de vie, en ns, de quelques niveaux rovibrationnels de l'état $A^1\Sigma^+$ du système LiH comparées avec des valeurs expérimentales.

v'	J'	$A^1\Sigma^+ (\Lambda' = 0)$		
		Ce travail	Réf. [67] ^a	Réf. [68] ^a
2	3	32.56	29.4 ± 1.3	
5	3	36.81	30.5 ± 1.3	
5	5	36.86		32.6 ± 4.2
5	10	37.26		32.6 ± 3.0
5	15	37.78		29.0 ± 3.2
7	3	38.57	34.9 ± 1.9	
7	12	38.94	36.9 ± 1.9	
8	15	38.92		32.2 ± 5.9

^aExpérimentales.

Nos calculs conduisent à une durée de vie atomique $\tau_{\text{atom}} = 27.36$ ns. Cette valeur ne dépasse pas 1.4 % les valeurs mesurées 26.99 ns de Carlsson et Sturesson [70], 27.22 ns de McAlexander *et al.* [71] et 27.11 ns de Voltz et Schmoranzler [60]. Cependant, des mesures récentes faites par Le Roy *et al.* [72] ont fourni la valeur 27.1018 ± 0.0014 ns pour ${}^7\text{Li}(2p)$ et 27.1024 ± 0.0014 ns pour ${}^6\text{Li}(2p)$. Toutes ces données sont en bon accord avec la valeur 27.11 ns recommandée par le NIST [73].

TAB. 3.8 – Durées de vie, en ns, de quelques niveaux rovibrationnels de l'état $B^1\Pi$ du système LiH comparées avec des valeurs théoriques et expérimentales.

v'	J'	$B^1\Pi (\Lambda' = 1)$			
		Ce travail	Réf. [69] ^a	Réf. [58] ^b	Réf. [59] ^b
0	0	10.80	11.4 ± 0.6	11.3	11.3
1	0	18.31	17.0 ± 0.8	17.0	17.0
2	0	25.86	23.4 ± 4.0	24.0	23.5

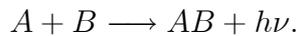
^aExpérimentales.

^bThéoriques.

3.3 Association radiative

L'autre méthode que nous avons choisie pour valider à la fois nos courbes d'énergie potentielle $V(R)$ et les moments dipolaires de transition $D(R)$ est le calcul du taux d'*association radiative* $\alpha(T)$ d'un atome de lithium, dans son état fondamental Li($2s$) ou dans son premier état excité Li($2p$), avec un atome d'hydrogène H($1s$) pour former une molécule LiH dans un état fondamental.

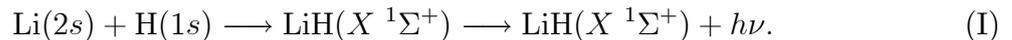
L'association radiative, appelée aussi photoassociation, est la combinaison directe de deux atomes A et B , neutres ou ionisés, pour donner une molécule AB en émettant un photon



Ce processus se manifeste par une transition permise de la molécule d'un état *libre* vers un état *lié* d'une symétrie moléculaire fondamentale. L'énergie en excès est libérée par une émission spontanée de photons.

Pour former la molécule LiH, un atome de lithium Li se recombine avec un atome d'hydrogène H à travers un des deux mécanismes possibles [15] :

- **Mécanisme I** : Une molécule LiH dans un état fondamental $X^1\Sigma^+$ peut être formée par association directe d'un atome de lithium dans son état fondamental Li($2s$) avec un atome d'hydrogène H($1s$) *via* le processus



Ce schéma implique des transitions d'un état électronique libre vers un autre état lié de la *même* symétrie moléculaire $X^1\Sigma^+$, comme le montre la Figure 3-1(a).

- **Mécanisme II** : La seconde possibilité pour la formation d'une molécule LiH($X^1\Sigma^+$) est la recombinaison d'un atome de lithium dans son premier état excité Li($2p$) avec un

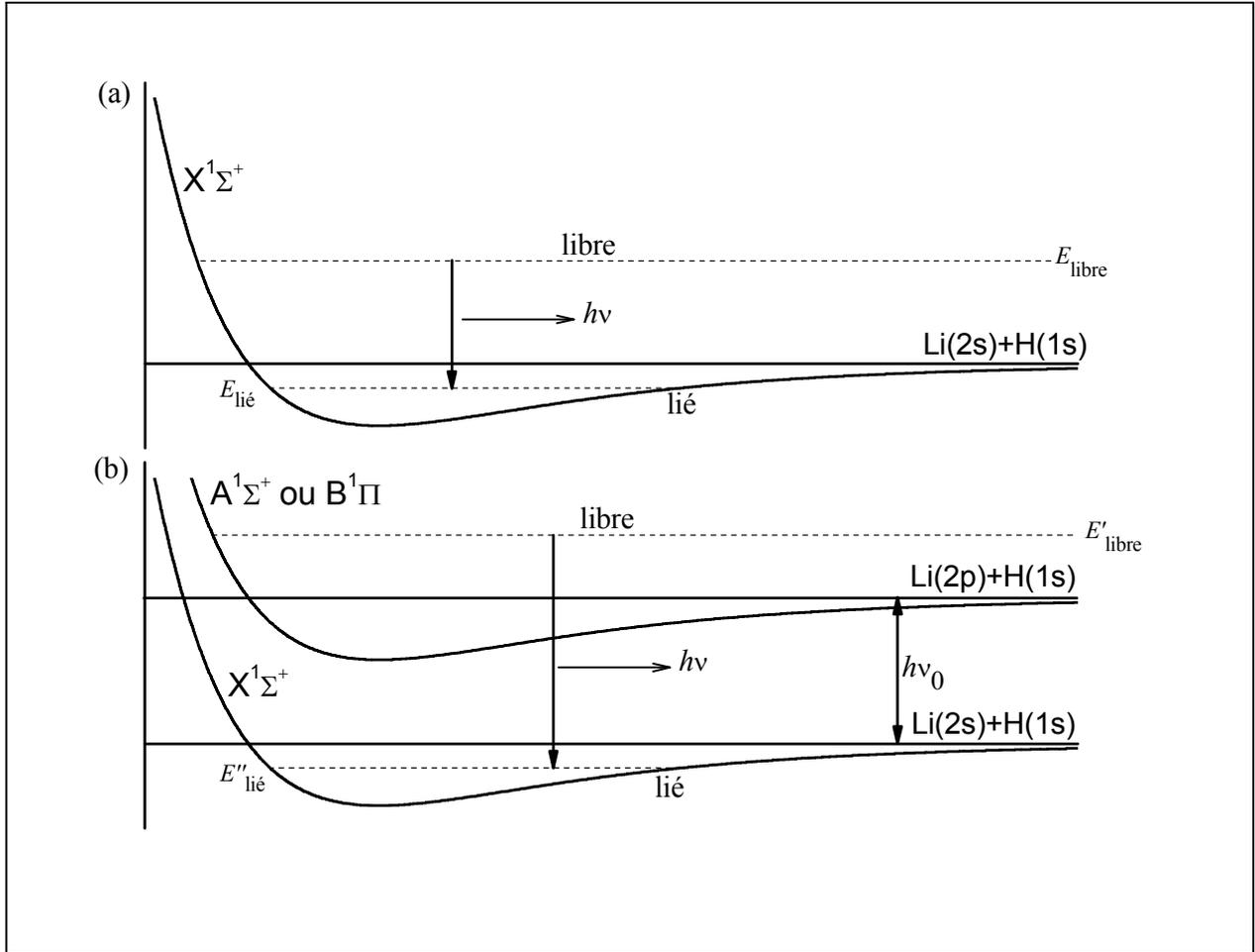
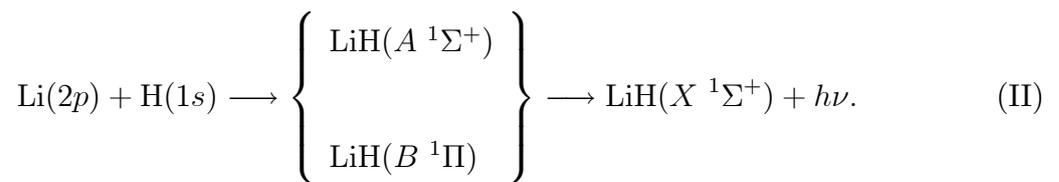


FIG. 3-1 – Représentation schématique de la transition : (a) d'un état supérieur *libre* vers un état inférieur *lié* de la même symétrie moléculaire ; (b) : d'un état supérieur *libre*, d'une symétrie moléculaire excitée, vers un état inférieur *lié* d'une symétrie moléculaire fondamentale.

atome d'hydrogène H(1s)



Ce mécanisme fait inclure des transitions de type *free-bound* entre deux courbes d'énergie potentielle *distinctes*, comme le schématise la Figure 3-1(b).

Par ailleurs, une étude menée par Gianturco et Gori Giorgi [74] trouve que le processus (II) est beaucoup plus probable et performant que le processus (I).

D'un autre côté, le coefficient du taux d'association radiative $\alpha(T)$ à une température T est quantiquement donné par la moyenne des sections efficaces $Q(\epsilon')$ calculée sur une distribution

de Maxwell-Boltzmann

$$\alpha(T) = \left(\frac{8}{\mu\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{k_B T}\right)^{3/2} \int_0^\infty Q(\epsilon') \exp\left(-\frac{\epsilon'}{k_B T}\right) \epsilon' d\epsilon' \quad (3.20)$$

où $Q(\epsilon')$ est défini par [74, 75]

$$Q(\epsilon') = \frac{64\pi^5}{3c^3 k^2 p} \sum_{J'=0}^{J_{\max}} \sum_{v''=0}^{v_{\max}} \nu^3 [J' M_{v'', J', \epsilon' J'-1}^2 + (J' + 1) M_{v'', J', \epsilon' J'+1}^2]. \quad (3.21)$$

Dans cette expression, $k = (2\mu\epsilon')^{1/2} / \hbar$ représente le nombre d'onde des atomes en collision. Le poids statistique p des transitions considérées a pour valeur $p = 1/4$, pour les transitions $X \leftarrow X$, $p = 1/12$, pour les transitions $X \leftarrow A$, et $p = 1/6$, pour les transitions $X \leftarrow B$.

Nous avons déterminé les coefficients du taux d'association radiative $\alpha(T)$ relatifs au mécanisme (I), pour des températures comprises entre 100 K et 8000 K, en utilisant le potentiel $X \ ^1\Sigma^+$ que nous avons construit et le moment dipolaire de transition $X \leftarrow X$ calculé théoriquement par Partridge et Langhoff [59]. Les résultats que nous avons eus sont rassemblés dans le Tableau 3.9. Ce tableau compare aussi nos valeurs avec celles de la référence [75]. Il est facile de remarquer que nos résultats diffèrent des données publiées d'un facteur allant jusqu'à 3. Néanmoins, comme l'illustre la Figure 3-2, nos résultats $X \leftarrow X$ pour les hautes températures montrent une bonne concordance avec ceux déjà publiés dans [75–78].

En outre, nous avons également procédé au calcul des coefficients du taux selon le mécanisme (II) en utilisant les potentiels et les TDMS construits dans le présent travail. Les résultats de nos calculs sont comparés dans le Tableau 3.10 avec les valeurs tirées de la référence [74]. Plus particulièrement, le coefficient du taux d'association radiative, correspondant aux transitions $X \leftarrow A$, ne diffère pas de manière significative, principalement aux températures élevées, i.e., $T \gtrsim 2000$ K, chose qui peut aussi être confirmée dans la Figure 3-3. En revanche, ceci n'est pas le cas pour l'autre processus de photoassociation $X \leftarrow B$.

TAB. 3.9 – Coefficients du taux d’association radiative pour quelques températures. Les données sont comparées avec les résultats de Gianturco et Gori Giorgi [75].

Température T (K)	$X \ ^1\Sigma^+ \leftarrow X \ ^1\Sigma^+$	
	Ce travail ^a	Réf. [75]
100	2.997	2.34
500	3.226	2.28
1000	2.686	1.66
1500	2.207	1.22
3000	1.321	0.61
5000	0.810	0.33
6000	0.675	
7000	0.580	
7500	0.543	
8000	0.511	

^aEn unités $10^{-20} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

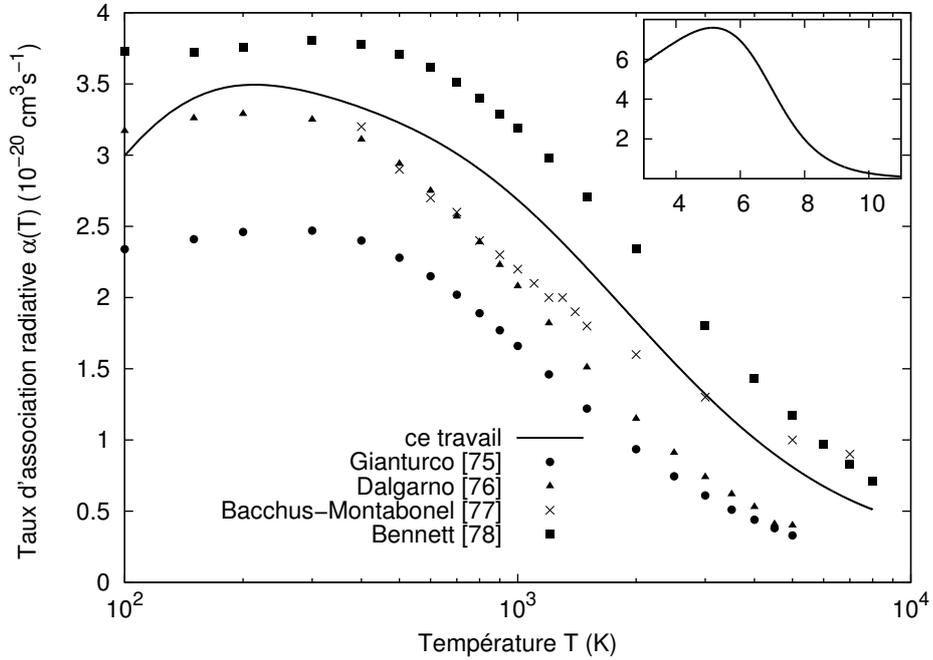


FIG. 3-2 – Variation avec la température des coefficients du taux d’association radiative $\alpha(T)$ relatifs aux transitions $X \leftarrow X$. Le trait plein représente nos résultats que nous comparons avec des valeurs publiées [75–78].

TAB. 3.10 – Coefficients du taux d’association radiative pour quelques températures. Les données sont comparées avec les résultats de Gianturco and Gori Giorgi [74].

Température T (K)	$X \ ^1\Sigma^+ \leftarrow A \ ^1\Sigma^+$		$X \ ^1\Sigma^+ \leftarrow B \ ^1\Pi$	
	Ce travail ^a	Réf. [74]	Ce travail ^b	Réf. [74]
100	3.865	4.47	0.775	0.382
500	4.763	5.72	0.430	0.216
1000	4.954	5.75	0.339	0.174
1500	4.816	5.39	0.297	0.154
3000	4.097	4.30	0.239	0.130
5000	3.275	3.30	0.202	0.110
6000	2.950	2.90	0.189	0.099
7000	2.671	2.60	0.177	0.092
7500	2.546		0.171	
8000	2.430		0.166	

^aEn unités $10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

^bEn unités $10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

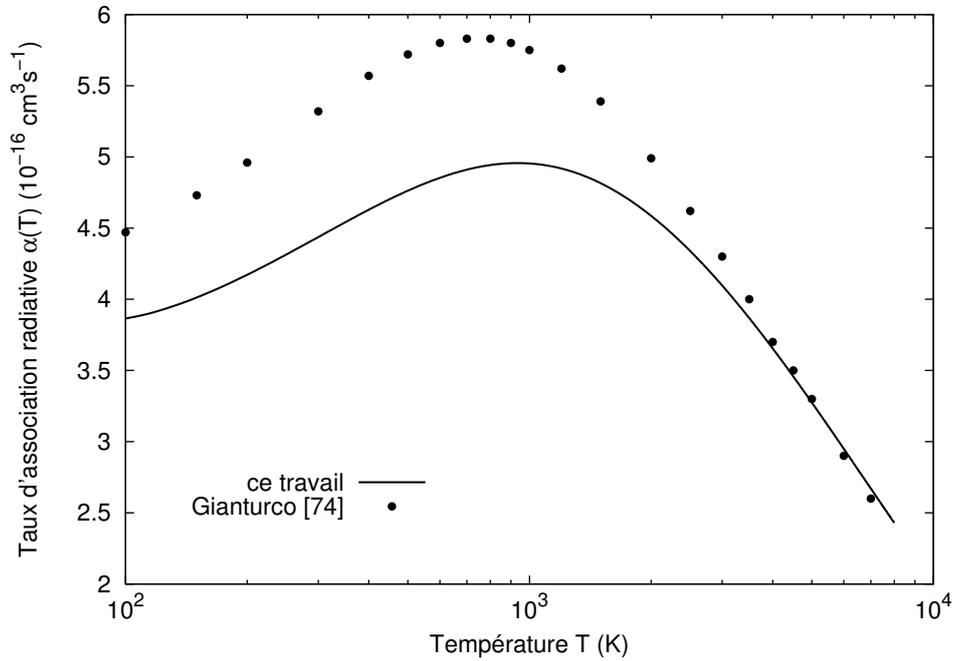


FIG. 3-3 – Variation avec la température des coefficients du taux d’association radiative $\alpha(T)$ relatifs aux transitions $X \leftarrow A$. Le trait plein représente nos résultats que nous comparons avec les valeurs de la Réf. [74].

Chapitre 4

Coefficients d'absorption

Après avoir construit les courbes d'énergie potentielle et les moments dipolaires de transition, correspondant aux états fondamentaux et excités du système LiH, et après avoir tester leur bonne qualité, nous pouvons maintenant les utiliser avec confiance pour le calcul des coefficients d'absorption réduits. Dans ce Chapitre, nous allons d'abord exposer les détails du calcul et les approximations que nous avons utilisées, puis nous présentons nos résultats de simulation.

4.1 Détails du calcul

Rappelons que, pour le cas du système LiH, le coefficient d'absorption réduit total est la somme de quatre coefficients correspondant à quatre types de transition permises : $A \leftarrow X$, $B \leftarrow X$, $c \leftarrow a$ et $b \leftarrow a$. Comme les deux états moléculaires $X \ ^1\Sigma^+$ et $A \ ^1\Sigma^+$ ont des potentiels très profonds, la transition $A \leftarrow X$ doit contribuer avec toutes les transitions possibles, à savoir, b-b, b-f, f-b et f-f. L'état $B \ ^1\Pi$ est caractérisé par un puits de potentiel très peu profond. Nous pouvons donc négliger ses trois niveaux liés. Les contributions f-f et f-b dans la transition $B \leftarrow X$ sont donc les plus importantes. Concernant maintenant les états triplets, comme nous avons vu précédemment, les courbes d'énergie potentielle relatives aux deux états moléculaires $a \ ^3\Sigma^+$ et $c \ ^3\Sigma^+$ sont répulsives. Par contre, l'état $b \ ^3\Pi$ admet un potentiel suffisamment profond. Ainsi, les plus importantes contributions au coefficient d'absorption total sont les transitions f-f, relativement aux transitions $c \leftarrow a$ et $b \leftarrow a$, et f-b, relativement à la transition $b \leftarrow a$.

Avant de calculer les coefficients d'absorption réduits pour chaque type de transition, nous avons introduit quelques approximations utiles. Etant donné que les nombres quantiques de rotation J utilisés dans nos calculs sont élevés, les approximations $J' \pm 1$, $J'' \pm 1$ et $J' \simeq J'' = J$

savèrent être bien adaptées. De là, il découle les approximations suivantes

$$\Phi_{J'+1}(R) \simeq \Phi_{J'}(R) \quad (4.1)$$

$$\Phi_{J'-1}(R) \simeq \Phi_{J'}(R). \quad (4.2)$$

Pour alléger les écritures, nous posons

$$C(\nu, T) = \frac{8\pi^3\nu}{3c} \varpi \left(\frac{2\pi\hbar^2}{\mu k_B T} \right)^{3/2} \quad (4.3)$$

avec

$$\varpi = \frac{2 - \delta_{0,\Lambda'+\Lambda''}}{2 - \delta_{0,\Lambda''}} \frac{2S_{\text{LiH}} + 1}{(2S_{\text{Li}} + 1)(2S_{\text{H}} + 1)}. \quad (4.4)$$

Les équations (1.66), (1.72), (1.73) et (1.74) donnant les différents coefficients d'absorption réduits sont réécrites sous les nouvelles formes [66, 79]

$$k_r^{\text{fb}}(\nu, T) = C(\nu, T) \sum_{v''J} (2J+1) M_{\epsilon'', J\Lambda'', v'J\Lambda'}^2 \exp\left(-\frac{\epsilon''}{k_B T}\right) \quad (4.5)$$

$$k_r^{\text{bf}}(\nu, T) = C(\nu, T) \sum_{v''J} (2J+1) M_{v''J\Lambda'', \epsilon'J\Lambda'}^2 \exp\left(-\frac{E_{v''J\Lambda''}}{k_B T}\right) \quad (4.6)$$

$$k_r^{\text{bb}}(\nu, T) = \frac{1}{h} C(\nu, T) \sum_{v''J} \sum_{v'} g(\nu - \nu_{\text{tr}}) (2J+1) M_{v''J\Lambda'', v'J\Lambda'}^2 \exp\left(-\frac{E_{v''J\Lambda''}}{k_B T}\right) \quad (4.7)$$

$$k_r^{\text{ff}}(\nu, T) = C(\nu, T) \sum_J (2J+1) \int d\epsilon' M_{\epsilon'', J\Lambda'', \epsilon'J\Lambda'}^2 \exp\left(-\frac{\epsilon''}{k_B T}\right). \quad (4.8)$$

Par ailleurs, dans le but d'obtenir les fonctions d'onde radiales des états libres et liés nécessaires pour le calcul des éléments de matrice $M_{\xi'', \xi'}$, nous avons résolu numériquement l'équation d'onde radiale (1.47) en utilisant l'algorithme de Numerov [80]. En particulier, nous avons utilisé la méthode quadratique de Gauss-Laguerre [37] avec 100 points pondérés pour l'évaluation de l'intégrale qui figure dans l'équation (4.8). Il faut mentionner que cette intégrale diverge, dû au fait que les fonctions d'onde deviennent pour les grandes valeurs de R des fonctions d'onde *planes*. Pour surmonter cette difficulté, nous avons eu recours à la transformation mathématique proposée par Hermann et Sando [24, 81]

$$M_{\epsilon'' J\Lambda'', \epsilon' J\Lambda'} = \langle \Phi_{\epsilon' J\Lambda'} | D(R) | \Phi_{\epsilon'' J\Lambda''} \rangle \quad (4.9)$$

$$= \langle \Phi_{\epsilon' J\Lambda'} | [D(R) - D_\infty] | \Phi_{\epsilon'' J\Lambda''} \rangle + D_\infty \frac{\langle \Phi_{\epsilon' J\Lambda'} | \Delta V(R) | \Phi_{\epsilon'' J\Lambda''} \rangle}{\epsilon'' - \epsilon'}. \quad (4.10)$$

En utilisant les équations (4.5), (4.6), (4.7) et (4.8), nous avons calculé les coefficients

d'absorption réduits dans le domaine des longueurs d'onde compris entre 200 et 1200 nm avec un pas de fréquence $\Delta\nu = 10 \text{ cm}^{-1}$ et dans une gamme de températures allant de 4000 à 20 000 K. Nous pensons qu'à de telles températures les interactions du dimère LiH sont perturbées par la présence des atomes de lithium ou d'hydrogène très excités et ionisés. En effet, comme il a été souligné par Krupenie *et al.* [2], la molécule LiH constitue, à 1500 K, moins de 5 % du mélange Li + H et l'ionisation peut atteindre, à 6000 K, les 5 %. Enfin, dans le but de simuler le spectre de photoabsorption, nous avons utilisé dans nos calculs les valeurs maximales des nombres quantiques rotationnels $J_{\text{max}} = 250$ pour les transitions de type *free-free* et $25 \leq J_{\text{max}} \leq 98$ pour le reste des transitions.

4.2 Résultats et discussion

La Figure 4-1 représente nos spectres théoriques de photoabsorption du système LiH pour six températures distinctes, 6000, 8000, 10 000, 14 000, 16 000 et 20 000 K. Les calculs révèlent que le spectre total est composé de deux ailes de part et d'autre de la longueur d'onde non perturbée $\lambda_0 = 670.8 \text{ nm}$. Les spectres dévoilent surtout la présence de deux satellites ; le premier prend naissance dans l'aile *rouge* au voisinage de la longueur d'onde $\lambda \sim 1000 \text{ nm}$ et le second apparaît dans l'aile *bleue* aux alentours de $\lambda \sim 510 \text{ nm}$. Ces deux valeurs coïncident respectivement avec les valeurs 1040 et 482 nm prévues classiquement par la technique des différences des courbes d'énergie potentielle décrite au Chapitre 2. Notons particulièrement que le satellite au niveau de l'aile rouge apparaît pour toutes les températures étudiées. Par contre, celui de l'aile bleue commence réellement à croître au-delà de la température d'environ 14 000 K.

La Figure 4-2(a) illustre les quatre contributions partielles au spectre total qui est lui-même représenté pour $T = 8000 \text{ K}$ sur la Figure 4-2(b). On constate nettement que les transitions $A \leftarrow X$ contribuent avec la plus grande part et dominant le profil du spectre total. En effet, le spectre relatif aux transitions $A \leftarrow X$ est composé de deux branches et contribue donc à la formation des deux ailes, rouge et bleue, du spectre total. De plus, ces mêmes transitions donnent naissance au satellite de l'aile rouge. Plus précisément ce dernier provient des transitions de type *bound-bound* et *free-bound*, comme nous pouvons le voir sur la Figure 4-2(c). D'autre part, les ondulations proviennent des transitions $A \leftarrow X$ et surgissent essentiellement des transitions de type *bound-bound* qui constituent la plus grande part. Ces ondulations sont dues au fait que l'état initial $X \ ^1\Sigma^+$ et l'état excité $A \ ^1\Sigma^+$ admettent tous les deux des puits de potentiel très profonds ($D_e^{(X)} = 20269.2 \text{ cm}^{-1}$ et $D_e^{(A)} = 8704.2 \text{ cm}^{-1}$) et donc mettent en jeu un nombre important d'états rotationnels-vibrationnels. La Figure 4-2(a) montre également que les transitions $B \leftarrow$

X contribuent à la formation de l'aile bleue seulement et se caractérisent par des ondulations relativement lisses. Nous pouvons également voir dans la même figure qu'à cette température les transitions $c \leftarrow a$ n'ont pratiquement aucune influence sur la forme générale du spectre. Ses contributions se limitent à la création du satellite de l'aile bleue, autour de $\lambda \sim 510$ nm. Comme le montre la Figure 4-2(a), l'intensité de ce satellite ($\sim 10^{-39}$) est cent fois plus petite par rapport à celle des transitions $A \leftarrow X$ et $B \leftarrow X$, mais son importance se manifeste à des températures bien plus élevées comme nous allons le voir plus loin. Notons finalement que les transitions $b \leftarrow a$ présentent seulement une branche de faible intensité dans l'aile bleue et n'influe pas la forme générale du profil spectral.

Nous représentons respectivement sur les Figures 4-3(a) et 4-3(b) les contributions des différentes transitions et le spectre total pour une température plus élevée, à savoir 14 000 K. Nous remarquons qu'à cette température les intensités correspondant aux deux transitions $A \leftarrow X$ et $B \leftarrow X$ diminuent fortement et deviennent de même ordre que celles des transitions $c \leftarrow a$ et, par suite, la structure satellitaire de l'aile bleue commence à apparaître sur le spectre total. Pour une température encore plus élevée, 20 000 K, les intensités qui correspondent aux deux transitions $A \leftarrow X$ et $B \leftarrow X$ diminuent encore et le satellite en considération apparaît d'une façon plus claire et nette comme le montrent les Figures 4-4(a) et 4-4(b).

4.2.1 Effet de la température

Il ressort de tout ce qu'on vient de voir l'importance de la température et l'effet qu'elle a sur la forme du spectre de photoabsorption. On note surtout que l'influence de la température sur l'aile bleue est plus remarquable que sur l'aile rouge. En effet, l'intensité des deux ailes diminue au fur et à mesure que la température augmente, mais l'aile bleue est beaucoup plus affectée par cette diminution comme nous pouvons le voir sur la Figure 4-1.

Pour étudier l'effet de la température sur l'intensité et la position des satellites, nous présentons sur les Figures 4-5(a) et 4-5(b) le comportement des deux satellites avec la température quand celle-ci varie de 4000 à 14 000 K. De la Figure 4-5(a), nous remarquons que l'amplitude des ondulations issues des transitions $A \leftarrow X$ est réduite et que l'intensité du satellite situé à la longueur d'onde 1000 nm diminue considérablement quand la température augmente. Rappelons que ce satellite est généré par les transitions *bound-bound* lors de l'excitation $A \leftarrow X$. Par suite, au fur et à mesure que la température augmente, la population des états liés des niveaux inférieurs diminue entraînant ainsi la réduction du pic du satellite. Plus précisément, l'intensité du satellite considéré à la température $T = 14\ 000$ K est 1000 fois plus petite qu'à $T = 4000$ K.

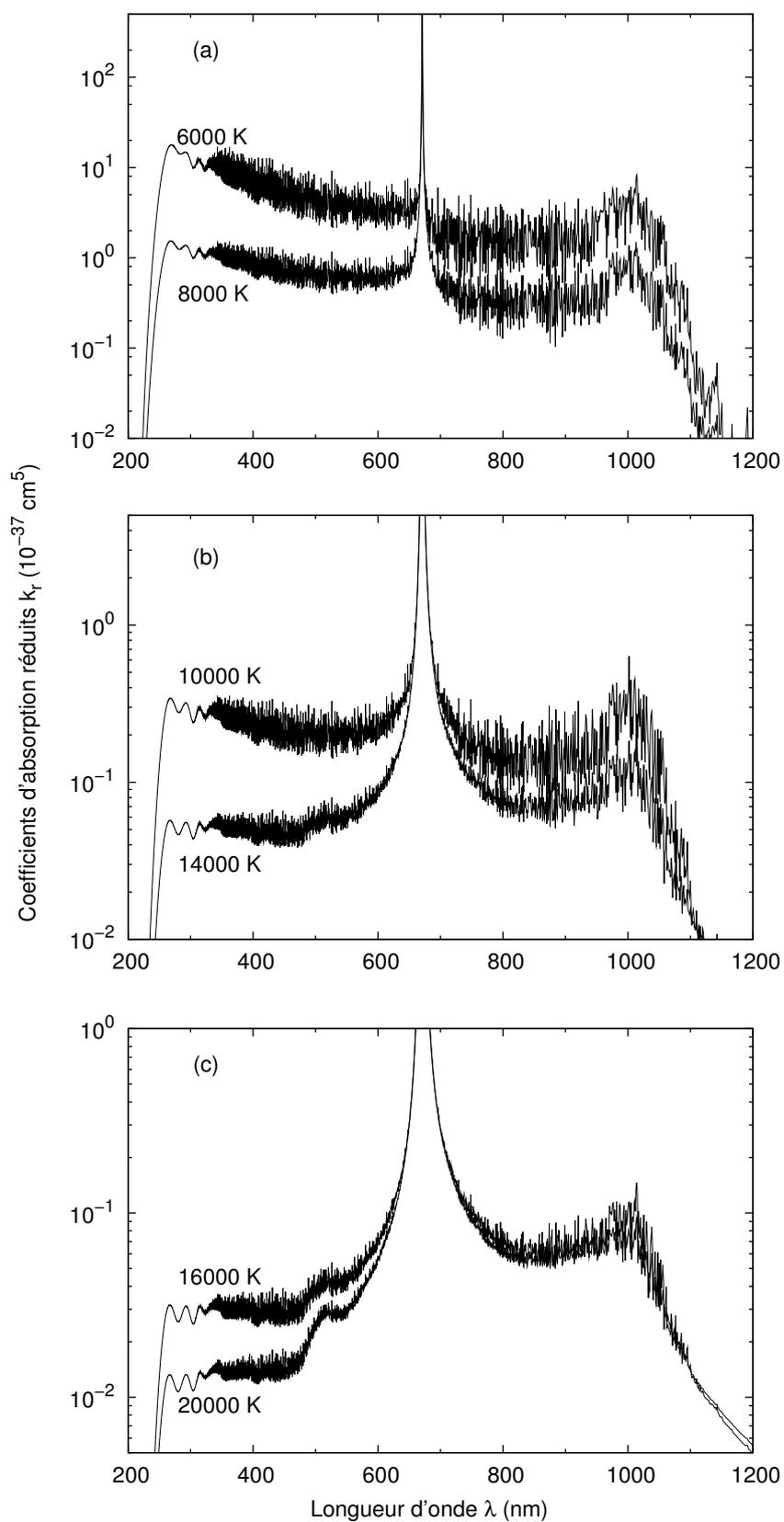


FIG. 4-1 – Spectres de photoabsorption du système LiH calculés quantiquement aux températures : 6000, 8000, 10 000, 14 000, 16 000 et 20 000 K.

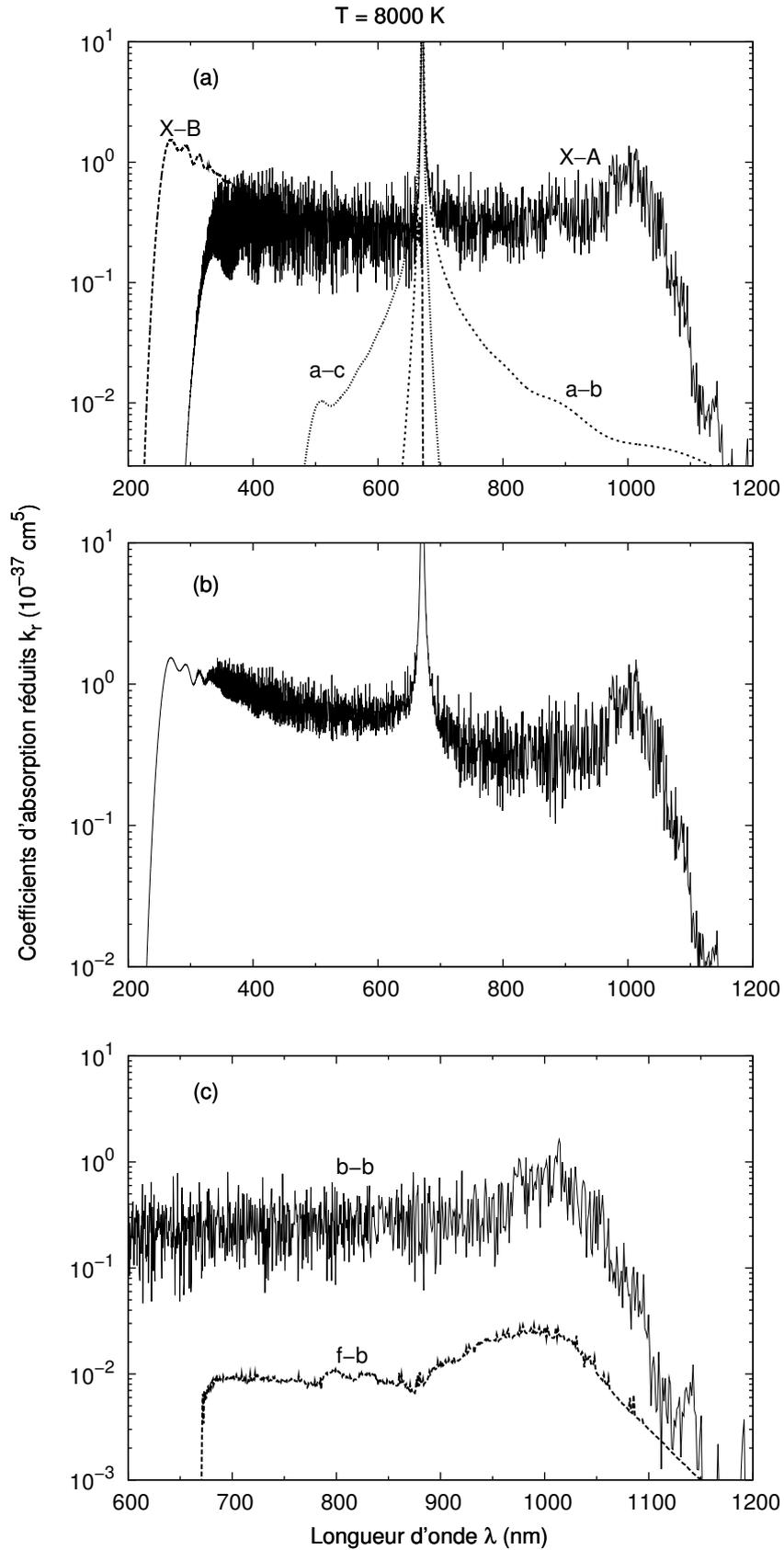


FIG. 4-2 – Coefficients d'absorption réduits du système LiH à $T = 8000 \text{ K}$. (a) représente les quatre transitions partielles, $A \leftarrow X$, $B \leftarrow X$, $c \leftarrow a$ et $b \leftarrow a$; (b) montre la somme de toutes ces contributions; (c) représente les transitions *bound-bound* et *free-bound* qui contribuent dans la transition $A \leftarrow X$ responsable de la formation du satellite à proximité de 1000 nm.

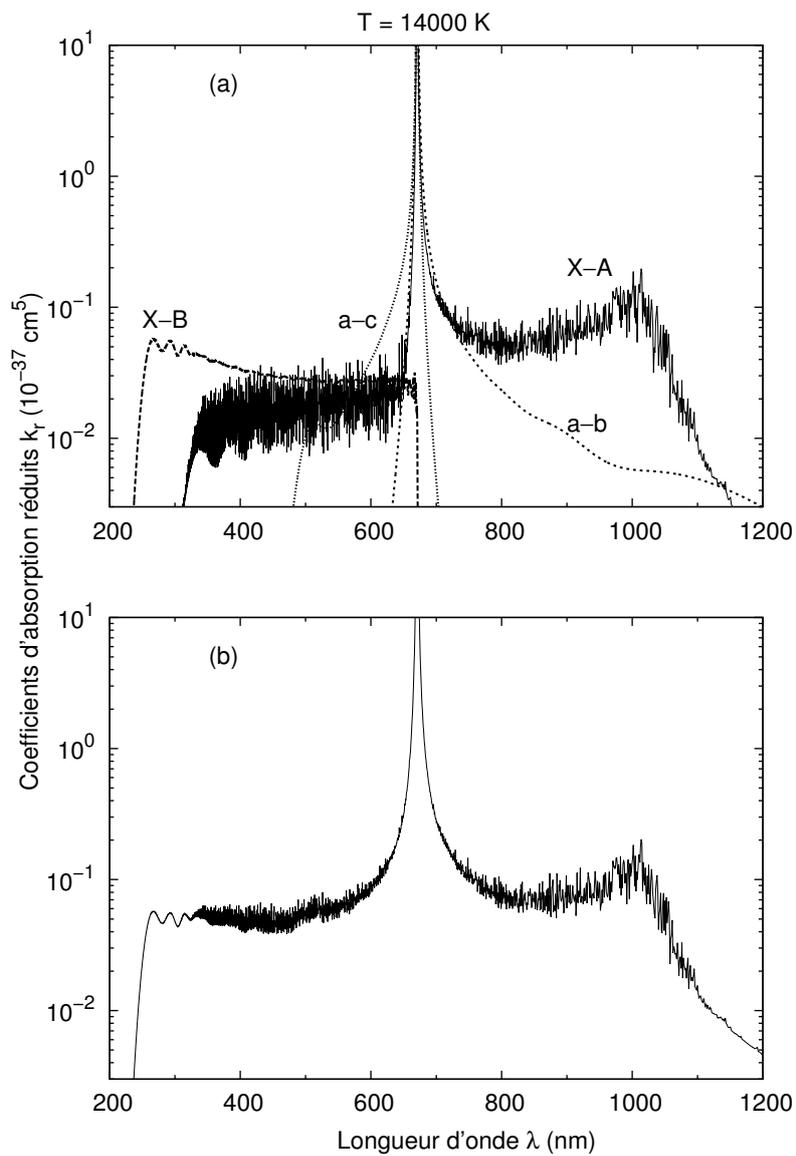


FIG. 4-3 – Coefficients d'absorption réduits du système LiH à $T = 14\,000 \text{ K}$. (a) représente les différentes transitions et (b) montre la somme de toutes les contributions.

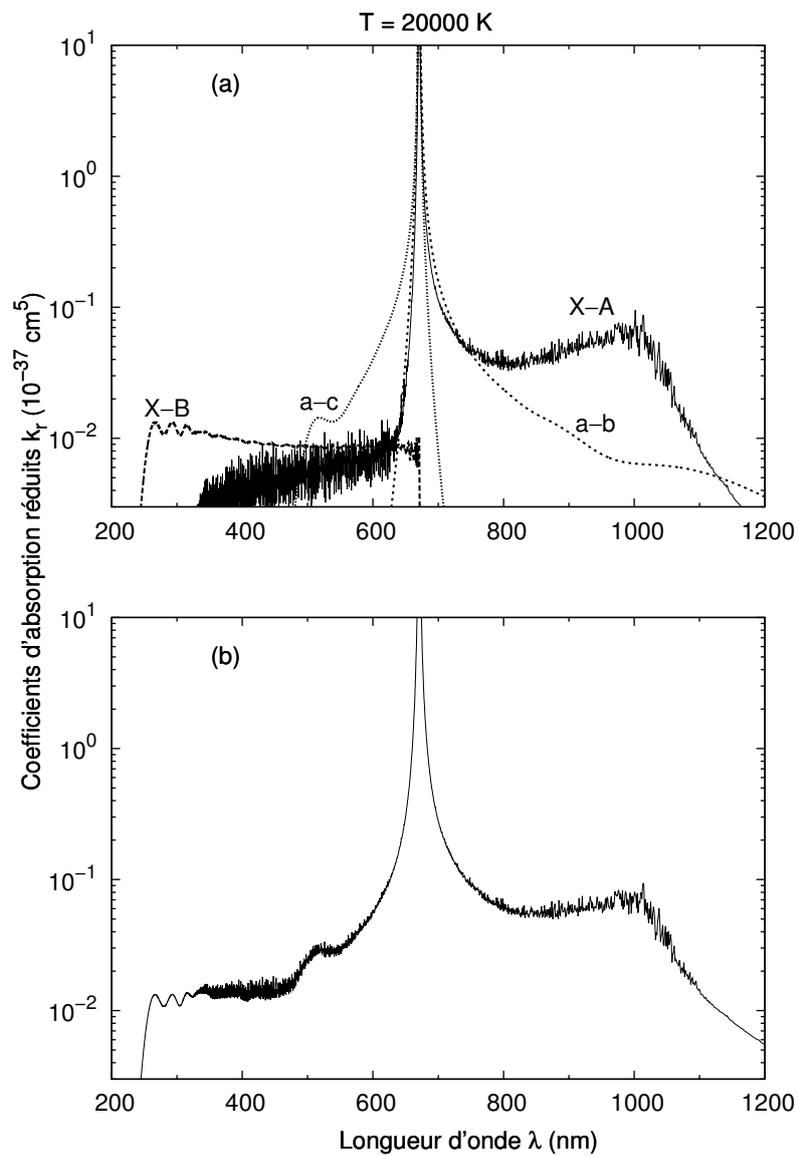


FIG. 4-4 – Coefficients d'absorption réduits du système LiH à $T = 20\ 000 \text{ K}$. (a) représente les différentes transitions et (b) montre la somme de toutes les contributions.

Cependant, comme le montre la Figure 4-5(b), le satellite résultant des transitions $c \leftarrow a$ et situé à proximité de la longueur d'onde 510 nm croît très lentement avec la température et est voire même légèrement déplacé vers le rouge. Nous évaluons ce déplacement à 2 % pour le domaine de température $4000 \leq T \leq 14\,000$ K. Finalement, nous signalons que, lorsque la température passe de 4000 à 14 000 K, l'amplitude du satellite bleu augmente alors que celle du satellite rouge diminue.

4.2.2 Comparaison des résultats

A l'exception d'un calcul semi-classique fait pour nous par Allard [20], nous n'avons malheureusement trouvé dans la littérature aucun résultat, expérimental ou théorique, traitant le spectre de photoabsorption du système LiH pour pouvoir comparer nos résultats. En utilisant des potentiels que nous avons construits à partir des données RKR de Coxon et Dickinson [49,50], Allard [20] a déterminé pour nous le spectre d'absorption du système Li ($2p \leftarrow 2s$) H dans un intervalle de longueurs d'onde allant de 750 à 1200 nm pour trois différentes températures, 4000, 5000 et 6000 K. Elle a pu détecter un satellite au voisinage de la longueur d'onde $\lambda \sim 980$ nm. Pour une meilleure comparaison de nos résultats avec ceux d'Allard, nous avons choisi de représenter sur la Figure 4-6 le coefficient de photoabsorption réduit à la température $T = 6000$ K. D'une manière générale, l'accord entre les deux résultats est bon.

Nous avons de plus reproduit les profils spectraux à proximité des positions des satellites déterminés. Nous avons essentiellement utilisé, pour les transitions singulets $A \leftarrow X$, les potentiels construits à partir des points RKR de Coxon et Dickinson [49, 50] et, pour les transitions triplets $c \leftarrow a$, à partir des données *ab initio* de Boutalib et Gadéa [55]. Comme le montrent les Figures 4-7(a) et 4-7(b), les satellites dans les ailes bleue et rouge, générés par les différents potentiels, sont pratiquement entièrement confondus, ce qui confirme la fiabilité et la bonne qualité de nos potentiels et moments dipolaires construits.

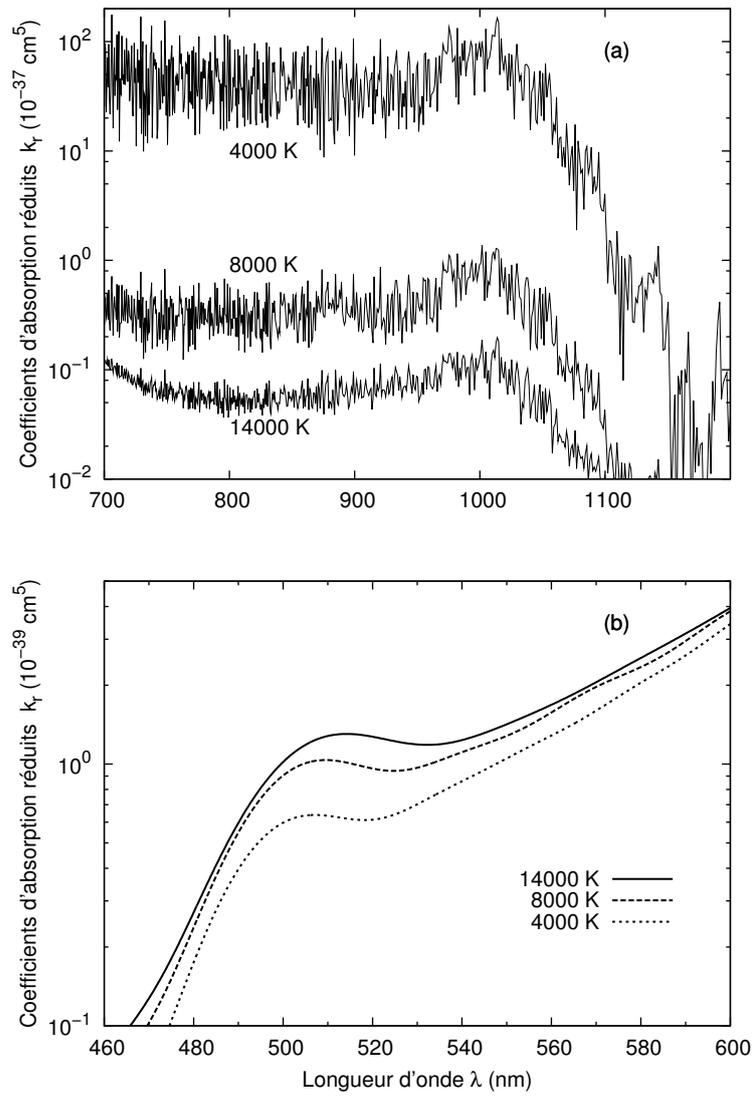


FIG. 4-5 – Effet de la température sur la position et l'intensité des deux satellites pour des températures allant de 4000 à 14 000 K.

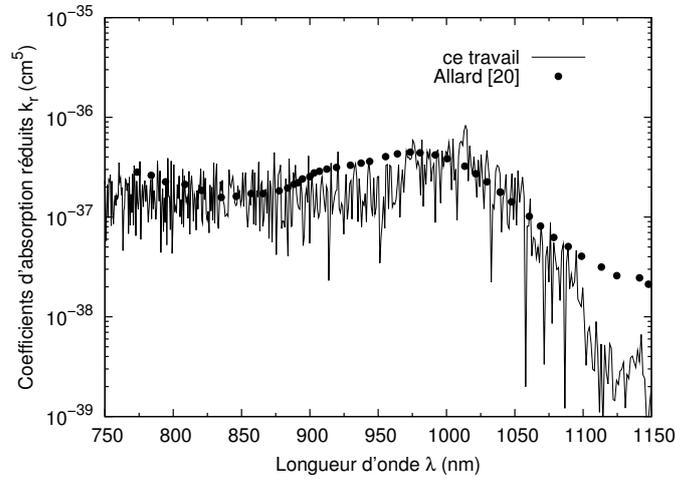


FIG. 4-6 – Comparaison de la présente structure satellitaire localisée, à $T = 6000$ K, aux alentours de $\lambda \sim 1000$ nm avec celle calculée par Allard [20].

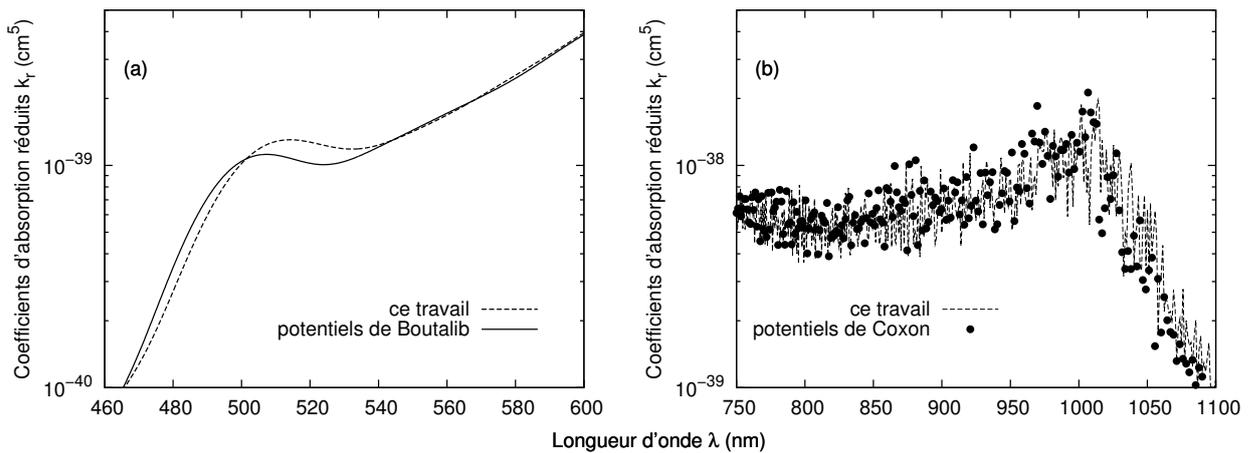


FIG. 4-7 – Satellites bleue et rouge générés par les présents potentiels. Ils sont comparés avec ceux produits avec les potentiels de Boutalib et Gadéa [55] et Coxon et Dickinson [49, 50].

Conclusion

Nous avons présenté dans cette thèse une étude théorique et purement quantique du phénomène d'élargissement de pression dans les ailes lointaines de la raie de résonance du lithium $\text{Li}(2s - 2p)$ perturbé par collision avec un atome d'hydrogène $\text{H}(1s)$ pour des températures comprises entre 4000 et 20 000 K.

Nous avons commencé ce travail par la construction des courbes d'énergie potentielle relatives aux états singulets et triplets du dimère LiH et les moments dipolaires de transition correspondants. La construction de ces potentiels et TDMS a été faite dans les trois domaines de séparation à partir des données *ab initio* et de formes analytiques adéquates. La qualité et l'exactitude des potentiels et TDMS que nous avons construits ont été évaluées par comparaison avec la littérature de quelques paramètres physiques, tels que les niveaux ro-vibrationnels des états liés, les durées de vie de chaque état excité ainsi que celle de l'état atomique et le coefficient du taux d'association radiative d'un atome de lithium $\text{Li}(2s/2p)$ avec un atome d'hydrogène $\text{H}(1s)$ pour former la molécule fondamentale LiH . Les résultats obtenus s'accordent généralement convenablement avec ceux d'autres auteurs, ce qui nous a donné confiance dans nos constructions.

Nous avons ensuite résolu numériquement l'équation d'onde radiale pour déterminer les fonctions d'onde des états libres et liés. Puis, nous avons calculé les coefficients d'absorption réduits relatifs au système LiH . L'analyse des spectres de photoabsorption montre la présence d'un satellite dans l'aile rouge aux alentours de la longueur d'onde $\lambda \sim 1000$ nm qui surgit de la transition $A \leftarrow X$. Un calcul semi-classique fait par Allard [20] dans le domaine des longueurs d'onde 750 et 1200 nm détecte le même satellite au voisinage de 980 nm. Nos calculs révèlent aussi l'apparition d'un second satellite au-delà de la température $T = 14\,000$ K dans l'aile bleue provenant des transitions $c \leftarrow a$. Nos résultats montrent particulièrement l'importance de l'effet de la température sur la forme générale du spectre et les intensités des satellites. Cependant, il a été trouvé que l'intensité du satellite rouge décroît fortement avec la température alors que celle du satellite de l'aile bleue est moins affectée.

Annexe A

Article et communications

Le travail présenté dans cette thèse a fait l'objet d'un article dans *Physical Review A* et de deux communications internationales.

A.1 Article

N. Lamoudi, M. Bouledroua, K. Alioua, A.-R. Allouche, and M. Aubert-Frécon, *Theoretical investigation of the lithium $2p \leftarrow 2s$ photoabsorption spectra perturbed by atomic hydrogen*, *Physical Review A* **87**, 052713 (2013).

A.2 Communications

- N. Lamoudi, K. Alioua, M. Bouledroua, M. Aubert-Frécon, and A.-R. Allouche, *Theoretical investigation of the lithium $2s-2p$ line broadened by ground hydrogen*, 43th Congress of the European Group for Atomic Systems (EGAS43), University of Fribourg, 28 June-2 July 2011, Fribourg, Suisse.
- N. Lamoudi, M. Bouledroua, A.-R. Allouche, and M. Aubert-Frécon, *Far-wing profile of photoabsorption spectra of $Li(2p-2s)$ perturbed by hydrogen*, Molecular Electronic Structure at Troy (MEST2012), Çanakkale Onsekiz Mart University, 9-13 September 2012, Çanakkale, Turkey.

Theoretical investigation of the lithium $2p \leftarrow 2s$ photoabsorption spectra perturbed by atomic hydrogen

N. Lamoudi,¹ M. Bouledroua,² K. Alioua,^{2,3} A.-R. Allouche,⁴ and M. Aubert-Frécon⁴

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

²Laboratoire de Physique des Rayonnements, Badji Mokhtar University, B.P. 12, Annaba 23000, Algeria

³Chérif Messadia University, B.P. 1553, Souk-Ahras 41000, Algeria

⁴Institut Lumière Matière, UMR5306 Université Lyon 1-CNRS, Université de Lyon, 69622 Villeurbanne Cedex, France

(Received 19 February 2013; published 28 May 2013)

This work proposes a theoretical study of the $\text{Li}(2p \leftarrow 2s)$ photoabsorption spectra perturbed by ground hydrogen atoms. The temperature effect on the far-wing spectra is examined in the temperature range 4000–20 000 K. For this purpose, the ground and excited LiH potential curves and the transition dipole moments that connect them are constructed from *ab initio* data. The investigation shows that the profile spectra are dominated at all temperatures by the singlet $A \leftarrow X$ transitions and exhibit in the red wing a satellite structure near the wavelength 1000 nm. The spectra revealed also the appearance beyond 14 000 K of a second satellite structure in the blue wing close to the wavelength 510 nm originating from the triplet $c \leftarrow a$ transitions.

DOI: [10.1103/PhysRevA.87.052713](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.87.052713)

PACS number(s): 34.50.Gb, 34.90.+q, 31.50.Df, 32.70.Jz

I. INTRODUCTION

Over the last decades, lithium hydride dimer, LiH , and its various excited and ionized forms received extensive attention [1–4] and have continued to be the subject of numerous investigations during the past few years [5–9]. The cumbersome physical and chemical studies on this molecular system are primarily due to its particular interest in several fields, such as astrophysics and astrochemistry. Indeed, the lithium hydride molecule, which is widespread in the interstellar medium, played an important role in the early universe chemistry and contributed to the cooling of the primordial gas. Furthermore, the large dipole moment of the LiH system makes this hydride suitable for studying the early universe evolution and detecting the primary clouds [8–15].

To our knowledge, the pressure-broadened spectrum of lithium atoms evolving in a hydrogen bath has not been explored in the past, neither experimentally nor theoretically. We thus propose in this work to carry out *full* quantum-mechanical calculations of the far-wing absorption profile of the lithium ${}^7\text{Li}(2p \leftarrow 2s)$ resonance line broadened by collisions with ground hydrogen ${}^1\text{H}(1s)$ atoms at various temperatures. To fulfill this task, we first start by building up the interaction potentials, through which $\text{Li}(2p \leftarrow 2s)$ approaches $\text{H}(1s)$, and the needed transition dipole moments (TDMs). The quality of the constructed potentials and dipole moments will be assessed by comparing, with whatever available theoretical or experimental data, the radiative lifetimes of some excited $\text{Li}(2p) - \text{H}(1s)$ rotational-vibrational levels and the temperature-dependent rate coefficients for radiative association of $\text{Li}(2s/2p)$ and $\text{H}(1s)$ to form the ground LiH molecule. We will then compute numerically the photoabsorption coefficients to study the satellite features in the *blue* and *red* wings of the LiH absorption profile and to examine their behavior with temperature.

Throughout this paper, all the physical data are expressed in atomic units, a.u., unless otherwise specified.

II. THEORY

We propose in the present work a quantum-mechanical investigation of the pressure-broadening phenomena which affect the far-wing photoabsorption spectra of lithium $\text{Li}(2p \leftarrow 2s)$ perturbed by ground hydrogen $\text{H}(1s)$ atoms. Such a spectral broadening occurs when the radiator Li absorbs a photon and interacts simultaneously with the disturbing atom H [16,17]. During this process, the formed LiH dimer goes under supposed conditions from its ground state dissociating into $\text{Li}(2s) + \text{H}(1s)$ to its first excited states dissociating into $\text{Li}(2p) + \text{H}(1s)$. The phenomenon is quantified in molecular spectroscopy by means of the absorption coefficient $k(\nu, T)$ at temperature T , with ν being the frequency of the absorbed photon.

In the following, we calculate the *reduced* photoabsorption coefficient $k_r(\nu, T)$ defined as the ratio

$$k_r(\nu, T) = \frac{k(\nu, T)}{[\text{Li}][\text{H}]} \quad (1)$$

of the absorption coefficient and the lithium and hydrogen number densities, noted here $[\text{Li}]$ and $[\text{H}]$. Generally, the photoabsorption coefficient of an allowed molecular transition is the sum of four absorption coefficients corresponding to four possible transitions, namely, *bound-bound* (b-b), *bound-free* (b-f), *free-bound* (f-b), and *free-free* (f-f), between two electronic states labeled by the vibrational and rotational quantum numbers, v and J , the projection Λ of the total electronic orbital angular momentum on the internuclear axis, and the energy ϵ for the case of free states. In this study, we utilize the reduced photoabsorption coefficients as formulated by Chung *et al.* [18]. Note that the values of the angular momentum quantum numbers used in the computations described below, J' and J'' , respectively, for the *upper* and *lower* molecular states, are generally high. Hence, one may assume as valid the approximation $J' \simeq J'' = J$.

The *bound-bound* reduced absorption coefficient for transitions from the lower vibrational-rotational states

$\xi'' = (v''J\Lambda'')$ to the upper vibrational-rotational states $\xi' = (v'J\Lambda')$ is [18]

$$k_r^{\text{b-b}}(v, T) = \frac{1}{h} C(v, T) \sum_{v''J} \sum_{v'} g(v - v_{\text{tr}}) (2J + 1) \times M_{v''J\Lambda'', v'J\Lambda'}^2 \exp\left(-\frac{E_{v''J\Lambda''}}{k_B T}\right), \quad (2)$$

where the factor $C(v, T)$ is

$$C(v, T) = \frac{8\pi^3 v}{3c} \varpi \left(\frac{2\pi\hbar^2}{\mu k_B T}\right)^{3/2}. \quad (3)$$

The symbols c and $h = 2\pi\hbar$ have their usual meaning, k_B is the Boltzmann constant, μ is the reduced mass of the radiator-perturber system LiH, and ϖ is the probability the lithium and hydrogen atoms form a molecule in the lower electronic state. The latter is given by

$$\varpi = \frac{2 - \delta_{0, \Lambda' + \Lambda''}}{2 - \delta_{0, \Lambda''}} \frac{2S_{\text{LiH}} + 1}{(2S_{\text{Li}} + 1)(2S_{\text{H}} + 1)}, \quad (4)$$

where δ is the well-known Kronecker symbol and S_{LiH} , S_{Li} , and S_{H} are the spin multiplicities for the LiH molecule and the Li and H atoms. The line-shape function $g(v - v_{\text{tr}})$ is replaced in this problem by the inverse of frequency bin size, and the *bound-bound* transition frequency v_{tr} can be derived from the expression

$$hv_{\text{tr}} = E_{\xi'} - E_{\xi''} + hv_0, \quad (5)$$

where $E_{\xi'}$ and $E_{\xi''}$ are the rovibrational energies of the upper and lower electronic states, respectively, and $v_0 = 446.92$ THz is the Li($2s - 2p$) *atomic* transition frequency. The dipole matrix elements $M_{\xi'', \xi'}$ are defined as

$$M_{\xi'', \xi'} = \int_0^\infty \Phi_{\xi''}(R) D(R) \Phi_{\xi'}(R) dR, \quad (6)$$

with R being the internuclear separation and $D(R)$ the electronic transition dipole moment which correlates the initial and final states involved in the allowed transitions. Similarly, the remaining b-f, f-b, and f-f reduced absorption coefficients are expressed by the following set of formulas [18]:

$$k_r^{\text{b-f}}(v, T) = C(v, T) \sum_{v''J} (2J + 1) \times M_{v''J\Lambda'', \epsilon'J\Lambda'}^2 \exp\left(-\frac{E_{v''J\Lambda''}}{k_B T}\right), \quad (7)$$

$$k_r^{\text{f-b}}(v, T) = C(v, T) \sum_{v''J} (2J + 1) M_{\epsilon''J\Lambda'', v'J\Lambda'}^2 \exp\left(-\frac{\epsilon''}{k_B T}\right), \quad (8)$$

$$k_r^{\text{f-f}}(v, T) = C(v, T) \sum_J \int d\epsilon' (2J + 1) \times M_{\epsilon''J\Lambda'', \epsilon'J\Lambda'}^2 \exp\left(-\frac{\epsilon''}{k_B T}\right). \quad (9)$$

The *energy-* and *space-*normalized radial wave functions in Eq. (6), $\Phi_{\xi} = \Phi_{\epsilon J\Lambda}(R)$ and $\Phi_{\xi} = \Phi_{vJ\Lambda}(R)$, respectively, are

the solution of the radial wave equation

$$\frac{d^2 \Phi_{\xi}(R)}{dR^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[\mathcal{E} - V_{\Lambda}(R) - \frac{\hbar^2 J(J+1) - \Lambda^2}{2\mu R^2} \right] \times \Phi_{\xi}(R) = 0, \quad (10)$$

where $V(R) = V_{\Lambda}(R)$ is the interatomic potential energy with $\Lambda = 0$ for Σ states and $\Lambda = 1$ for Π states. The energy $\mathcal{E} = \epsilon$ is *positive* for the continuous free states and $\mathcal{E} = E$ is *negative* for the discrete bound states.

According to the above relationships (2) and (7)–(9), the absorption coefficients can only be computed once the interatomic potentials $V(R)$ and the transition dipole moments $D(R)$ are known in the entire range of the internuclear separation R .

III. POTENTIAL AND TDM CONSTRUCTIONS

At thermal equilibrium, the ground Li($2s$) and H($1s$) atoms interact mutually along the singlet $X \ ^1\Sigma^+$ or the triplet $a \ ^3\Sigma^+$ potential-energy curve, whereas the excited Li($2p$) interacts with the ground H($1s$) along one of the four possible excited molecular curves, namely, $A \ ^1\Sigma^+$, $B \ ^1\Pi$, $b \ ^3\Pi$, and $c \ ^3\Sigma^+$. In the present photoabsorption investigation, knowledge of the LiH potentials in connection with the above six states is needed in the whole range of the interatomic distances. More precisely, the potentials are described in the short- and long-range regions using parametrized analytical forms, while in the intermediate distances they are determined from accurate and reliable *ab initio* calculations performed for several values of R .

In the intermediate range of internuclear distances, the LiH quasimolecule is treated as a two-active electron system, using a nonempirical pseudopotential, of the Durand and Barthelat type [19], to describe the Li atom. Core-polarization effects are included *via* a core-polarization potential (CPP) for the Li atom in the form first proposed by Müller and Meyer [20] and later revisited by Foucault *et al.* [21]. For lithium, we used the Gaussian basis set and the CPP previously used in [22]. To describe the hydrogen atom, we used a basis set obtained from a cc-pv6z one slightly modified. The molecular orbitals of LiH are obtained from a self-consistent field calculation, and the electronic correlation between the two active electrons is taken into account through full configuration interaction (CI) calculations. All calculations were performed using the CIPSI code [23,24]. The computed energy points are smoothly connected in the short-range region to the Born-Mayer form $V_{\text{SR}}(R) = \alpha \exp(-\beta R)$ [25], with α and β being two parameters to be determined, and in the long-range region to the usual relationship $V_{\text{LR}}(R) = -C_6/R^6 - C_8/R^8 - C_{10}/R^{10}$, with C_n being the dispersion coefficients. In these constructions, we adopted the dispersion coefficients generated by Mitroy and collaborators [26,27] and Zhu *et al.* [28]. Their values are shown in Table I with the computed constants α and β .

To construct the $X \ ^1\Sigma^+$ molecular state, we used the *ab initio* points we have produced in the range $1.5 \leq R \leq 17a_0$. The upper singlet $A \ ^1\Sigma^+$ and $B \ ^1\Pi$ states are also constructed from the *ab initio* points computed over the same interval. The triplet energy curves rely on the *ab initio* data points in the intervals of R going from $1.5a_0$ to $17a_0$, for the $a \ ^3\Sigma^+$ and $b \ ^3\Pi$ states, and from $1.5a_0$ to $22a_0$, for the

TABLE I. Short- and long-range constant parameters (in a.u.) used in the construction of the ground and excited LiH potentials.

Dissociation limit	Molecular state	Short range		Long range		
		α	β	C_6	$10^{-3} \times C_8$	$10^{-5} \times C_{10}$
Li($2s$) + H($1s$)	$X \ ^1\Sigma^+$	35.028	3.752	66.544 ^a	3.2821 ^a	2.2318 ^a
	$a \ ^3\Sigma^+$	2.981	1.677	66.544 ^a	3.2821 ^a	2.2318 ^a
Li($2p$) + H($1s$)	$A \ ^1\Sigma^+$	4.921	2.184	160.1 ^b	24.04 ^b	28.12 ^b
	$B \ ^1\Pi$	3.574	1.828	85.418 ^c	1.143 ^b	
	$b \ ^3\Pi$	4.133	1.995	85.418 ^c	1.143 ^b	
	$c \ ^3\Sigma^+$	2.970	1.600	160.1 ^b	24.04 ^b	

^aReference [26].^bReference [27].^cReference [28].

$c \ ^3\Sigma^+$ state. In all cases, we kept in mind the so-called Le Roy criterion [29], which suggests to apply the $\sum_n C_n/R^n$ expansion beyond the Le Roy radii $R \gtrsim 12a_0$ and $R \gtrsim 14a_0$ for the $^1\Sigma^+$ and $^3\Sigma^+$ interactions [30]. The obtained hybrid singlet and triplet potential-energy curves are plotted in part (a) of Fig. 1. Some of the theoretical and Rydberg-Klein-Rees (RKR) data points produced by Geum *et al.* [31,32] and Coxon and Dickinson [33,34] are also presented for comparison. The well-known spectroscopic constants (the potential well depth D_e , the equilibrium distance R_e , and the minimum-to-minimum electronic excitation energy T_e) deduced from the constructed potentials are tabulated in Table II. They are also compared with experimental and theoretical data when available. The present description of the $^1\Sigma^+$ states is seen to be accurate when compared to the measured and

computed R_e and D_e values [34–36], while the $^1,3\Pi$ states seem to be less accurate, especially for the D_e values for which the relative differences may reach 10%. Furthermore, present calculations predict the $^3\Sigma^+$ states to be slightly bound. In fact, most of the previous theoretical investigations predicted these states to be mainly repulsive, though the $a \ ^3\Sigma^+$ state is revealed to be shallower from two different theoretical investigations [37,38].

To see how accurate the constructed potentials are, it is interesting to examine the LiH vibrational levels of each electronic state. We could detect 24, 27, and 3 rotationless vibrational levels for the $X \ ^1\Sigma^+$, $A \ ^1\Sigma^+$, and $B \ ^1\Pi$ states, respectively. For these three states, we compare in Table III the vibrational energy level differences $\Delta G_v = G_{v+1} - G_v$. Our values are, in general, quite well consistent with the published

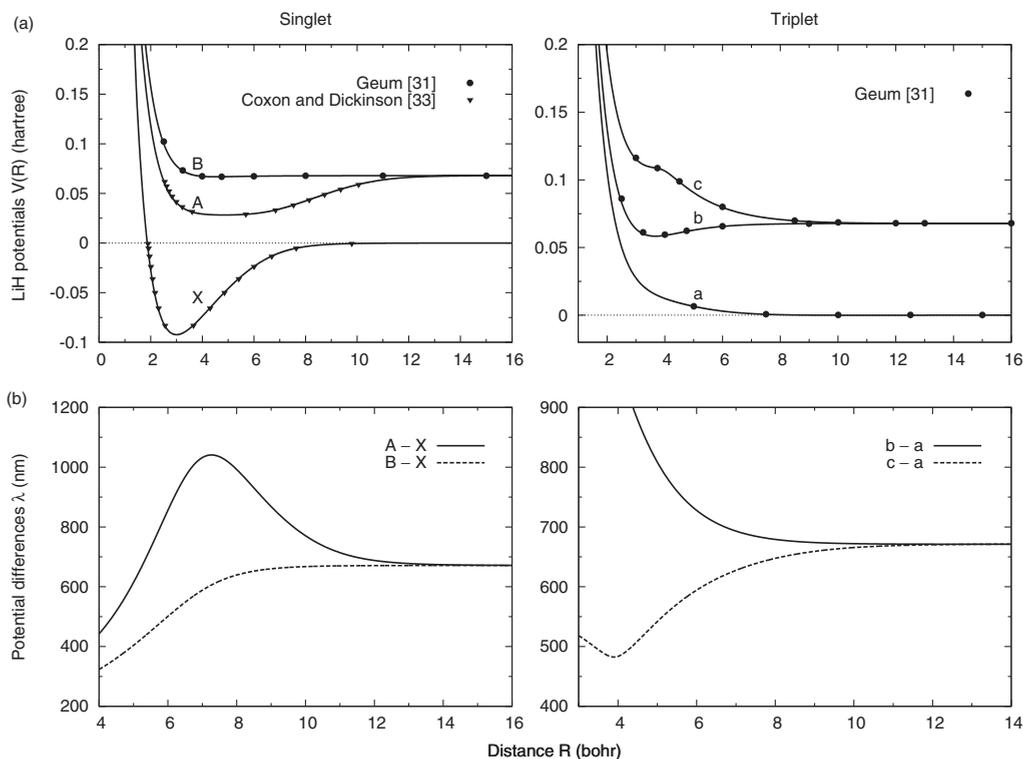


FIG. 1. Potential-energy curves (Part a) and potential differences (Part b) relative to the Li($2s$) + H($1s$) and Li($2p$) + H($1s$) dimers. Present potential curves of the $X \ ^1\Sigma^+$ and $A \ ^1\Sigma^+$ states are compared with the RKR values from [33]. The singlet $B \ ^1\Pi$ and all the triplet curves are compared with *ab initio* points from [31]. The potential differences are transformed into wavelengths, given in nanometers.

TABLE II. Spectroscopic constants of the ground and excited LiH potentials compared with experimental and theoretical values.

LiH states	D_e (cm ⁻¹)	R_e (a ₀)	T_e (cm ⁻¹)	Refs.
$X \ ^1\Sigma^+$	20269.2	3.000		This work
	20286.0	3.015		[33] ^a
	20287.7 ± 0.3	3.015		[35] ^a
	20349.4	3.003		[36] ^b
$a \ ^3\Sigma^+$	6.90	11.053	35168.97	This work
	4.2	11.527		[37] ^b
	4.84	11.369		[38] ^b
$A \ ^1\Sigma^+$	8704.2	4.840	26471.73	This work
	8680.7	4.908		[33] ^a
	8681.6 ± 0.3	4.906	26509.77	[35] ^a
	8686.6	4.862		[36] ^b
$B \ ^1\Pi$	255.05	4.520	34920.83	This work
	288.9 ± 0.3	4.504	34902.84	[35] ^a
	258.10	4.524	34821	[39] ^b
$b \ ^3\Pi$	2084.04	3.673	33091.82	This work
	1822.81	3.693		[4] ^b
	2083	3.677	32990	[39] ^b
$c \ ^3\Sigma^+$	2.77527	15.147	35173.11	This work

^aExperimental.

^bTheoretical.

TABLE IV. Rotationless vibrational energy levels, in cm⁻¹, of the triplet LiH molecular states.

v	$a \ ^3\Sigma^+$	$c \ ^3\Sigma^+$	$b \ ^3\Pi$
0	-0.3002	-0.0106	-1179.5005
1			-1228.5501
2			-775.4053
3			-424.8452
4			-180.9808
5			-44.9808
6			-1.4071

experimental and computed data. Concerning the triplet states, the calculations yield seven bound levels for the $b \ ^3\Pi$ state and just one level for both $a \ ^3\Sigma^+$ and $c \ ^3\Sigma^+$ states. The results are listed in Table IV.

Moreover, we present in part (b) of Fig. 1 the four possible potential differences $V_{A-X}(R)$, $V_{B-X}(R)$, $V_{b-a}(R)$, and $V_{c-a}(R)$. According to the semiclassical theory [17], a satellite occurs when the potential-difference curve exhibits an extremum. The energy position of such an extremum, transformed in wavelengths, leads to the position of the satellite. Consequently, as one may note from Fig. 1(b), two satellites should arise, one in the red wing from the $A \leftarrow X$

TABLE III. Comparison of calculated and observed rotationless vibrational level spacing $\Delta G_v = G_{v+1} - G_v$, in cm⁻¹, among the singlet LiH molecular states.

v	$X \ ^1\Sigma^+$			$A \ ^1\Sigma^+$			$B \ ^1\Pi$		
	This work	[36] ^a	[40] ^b	This work	[36] ^a	[30] ^b	This work	[39] ^a	[41] ^b
0	1354.32	1355.81	1359.71	280.04	278.43	281.5	115.8086	117.07	130.76
1	1309.75	1311.43	1314.89	312.80	310.93	309.3	35.6473	34.18	44.97
2	1266.60	1267.93	1270.89	335.85	333.96	335.1			
3	1224.16	1225.25	1227.77	353.05	351.32	352.1			
4	1182.23	1183.28	1185.44	366.12	364.47	365.1			
5	1140.81	1141.93	1143.77	375.97	374.40	375.2			
6	1099.89	1101.05	1102.60	383.15	381.70	382.3			
7	1059.35	1060.46	1061.78	388.06	386.58	387.2			
8	1019.08	1020.00	1021.17	390.97	389.59	390.2			
9	978.60	979.43	980.52	392.12	390.79	391.7			
10	937.90	938.43	939.62	392.15	390.37	391.1			
11	896.54	896.77	898.09	389.78	388.55	389.9			
12	854.10	854.04	855.48	386.52	385.33	386.0			
13	810.02	809.68	811.19	381.97	380.82	381.8			
14	763.55	763.20	764.44	376.12	375.02	374.8			
15	713.72	713.69	714.22	368.93	367.88	367.7			
16	659.24	660.02	659.27	360.30	359.31	361.1			
17	598.43	600.82	597.89	350.03	349.11	352.3			
18	529.15	533.93	527.91	337.80	337.00	343.5			
19	448.80	456.87	446.61	323.13	322.47	327.1			
20	354.53	366.46	350.99	305.22	304.78	305.9			
21	243.97	259.59	237.71	282.89	282.75	284.0			
22	117.49			254.25	254.54	256.9			
23				216.28	217.49	219.5			
24				164.33	166.72	160.6			
25				92.37		74.9			

^aTheoretical.

^bExperimental.

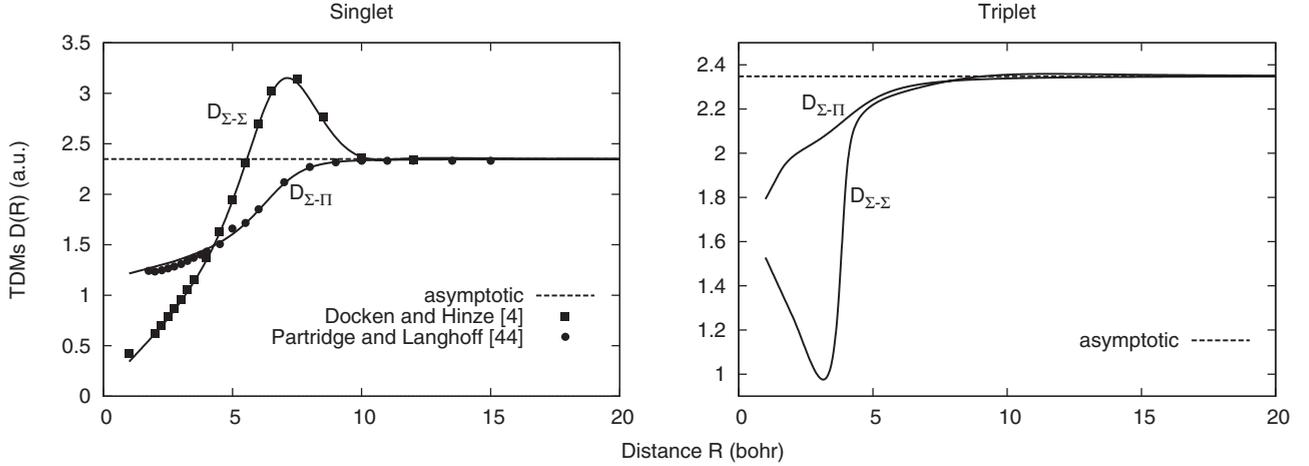


FIG. 2. Constructed singlet and triplet transition dipole moments $D(R)$. The singlet $\Sigma - \Sigma$ and $\Sigma - \Pi$ moments are compared with theoretical data from Docken and Hinze [4] and Partridge and Langhoff [44], respectively.

transitions near the wavelength $\lambda \sim 1040$ nm and another in the blue wing from the $b \leftarrow a$ transitions near the wavelength $\lambda \sim 482$ nm.

On the other hand, the transition dipole moments are constructed with a similar numerical procedure to that reported previously for the potential curves. We have calculated the *ab initio* TDM values in the intermediate region using the wave functions obtained with the method described above. For short and long distances, the TDMs vary according to the analytical forms

$$D(R) \sim \begin{cases} a + bR \\ D_{\infty} + AR^{-3}, \end{cases} \quad (11)$$

respectively. Here, a , b , and A are constant parameters and D_{∞} is the asymptotic value of $D(R)$. In order to obtain the values of D_{∞} and A , we have fitted our computed long-range TDM data points to a form similar to Eq. (11). We have found $D_{\infty} = 2.348$, which is very close to the experimental value 2.350 of Wiese *et al.* [42] and to 2.343 used by Zemke and Stwalley [43]. We have also found $A = +24.9562$ and $A = -7.1089$ for the $\Sigma - \Sigma$ and $\Sigma - \Pi$ transitions, respectively. Figure 2 shows our constructed TDMs compared with published singlet $X \leftarrow A$ and $X \leftarrow B$ data from [4,44].

The potential-energy and TDM data points generated by our *ab initio* calculations can be provided on request.

TABLE V. Radiative lifetimes, in nanoseconds, of the LiH $A^1\Sigma^+$ and $B^1\Pi$ states compared with some computed and measured values from [43–47].

$A^1\Sigma^+ (\Lambda' = 0)$				$B^1\Pi (\Lambda' = 1)$						
v'	J'	This work	[45] ^a	[46] ^a	v'	J'	This work	[47] ^a	[43] ^b	[44] ^b
2	3	32.56	29.4 ± 1.3		0	0	10.80	11.4 ± 0.6	11.3	11.3
5	3	36.81	30.5 ± 1.3		1	0	18.31	17.0 ± 0.8	17.0	17.0
5	5	36.89		32.6 ± 4.2	2	0	25.86	23.4 ± 4.0	24.0	23.5
5	10	37.26		32.6 ± 3.0						
5	15	37.78		29.0 ± 3.2						
7	3	38.57	34.9 ± 1.9							
7	12	38.94	36.9 ± 1.9							
8	15	38.92		32.2 ± 5.9						

^aExperimental.

^bTheoretical.

IV. FURTHER POTENTIAL AND TDM ASSESSMENTS

Before any further use, it is important at this stage to properly assay the potential-energy curves and transition dipole moments we have generated above. To this end, we have chosen to look at the radiative lifetimes of the individual rotational-vibrational levels and the T -dependent rate coefficients for radiative association of Li($2s/2p$) and H($1s$) to form the LiH($X^1\Sigma^+$) molecule.

A. Radiative lifetime

Assuming once again the approximation on the angular momenta, $J' \approx J'' = J$, the radiative lifetime $\tau = 1/\mathcal{A}(v'J\Lambda')$ is related to the total spontaneous emission rate

$$\mathcal{A}(v'J\Lambda') = \frac{64\pi^4}{3hc^3} \frac{2 - \delta_{0,\Lambda'+\Lambda''}}{2 - \delta_{0,\Lambda'}} \left[\int_0^{\infty} v_{v'J\Lambda',e''J\Lambda''}^3 M_{v'J\Lambda',e''J\Lambda''}^2 \times d\epsilon'' + \sum_{v''} v_{v'J\Lambda',v''J\Lambda''}^3 M_{v'J\Lambda',v''J\Lambda''}^2 \right], \quad (12)$$

corresponding to transitions from the upper bound level $\xi' = (v'J\Lambda')$ to all the lower continuum $\xi'' = (e''J\Lambda'')$ and bound $\xi'' = (v''J\Lambda'')$ states. In this equation, the first and second

TABLE VI. LiH rate coefficients $\alpha(T)$ for radiative association at various temperatures. All the data are compared with results from Gianturco and Gori Giorgi [53,54].

Temperature T (K)	$X \ ^1\Sigma^+ \leftarrow X \ ^1\Sigma^+$		$X \ ^1\Sigma^+ \leftarrow A \ ^1\Sigma^+$		$X \ ^1\Sigma^+ \leftarrow B \ ^1\Pi$	
	This work ^a	[54] ^a	This work ^b	[53] ^b	This work ^c	[53] ^c
100	2.997	2.34	3.865	4.47	0.775	0.382
500	3.226	2.28	4.763	5.72	0.430	0.216
1000	2.686	1.66	4.954	5.75	0.339	0.174
1500	2.207	1.22	4.816	5.39	0.297	0.154
3000	1.321	0.61	4.097	4.30	0.239	0.130
5000	0.810	0.33	3.275	3.30	0.202	0.110
6000	0.675		2.950	2.90	0.189	0.099
7000	0.580		2.671	2.60	0.177	0.092
7500	0.543		2.546		0.171	
8000	0.511		2.430		0.166	

^aIn units $10^{-20} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

^bIn units $10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

^cIn units $10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

terms represent the probabilities of the spontaneous *bound-free* and *bound-bound* emissions, respectively.

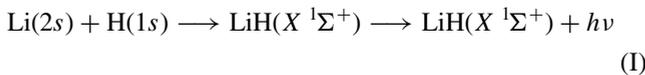
We compare in Table V the calculated $A \ ^1\Sigma^+$ and $B \ ^1\Pi$ lifetime values of some rovibrational levels ($v'J'$) with measurements and computations from [43–47]. It appears the presented results are in fair accordance with the experimental data, mainly for the higher levels. We have further attempted to estimate the *atomic* lifetime of the lithium $2s - 2p$ transition by averaging all the possible transitional cases. This could be accomplished by considering the *highest* rotationless vibrational states close to the dissociation limit. In such a case, the atomic lifetime τ_a is the weighted sum

$$\frac{1}{\tau_a} = \frac{1}{4} \left[\frac{1}{3} \mathcal{A}(v'_{\max}00) + \frac{2}{3} \mathcal{A}(v'_{\max}01) \right] + \frac{3}{4} \left[\frac{1}{3} \mathcal{A}(v'_{\max}00) + \frac{2}{3} \mathcal{A}(v'_{\max}01) \right]. \quad (13)$$

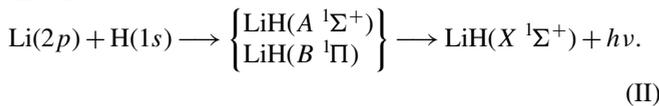
The theoretical calculations we have carried out yielded the value 27.36 ns, which does not differ more than 1.4% from the measured values 27.22 ± 0.20 ns of Carlsson and Sturesson [48], 27.102 ± 0.009 ns of McAlexander *et al.* [49], and 27.11 ± 0.06 ns of Volz and Schmoranzler [50]. Most recently, improved atomic radiative lifetimes have been determined experimentally by Le Roy *et al.* [51], who found 27.1018 ± 0.0014 ns for $^7\text{Li}(2p)$ and 27.1024 ± 0.0014 ns for $^6\text{Li}(2p)$. All these data agree very closely with the NIST recommended value 27.11 ns [52].

B. Radiative association

The radiative association of lithium and hydrogen atoms to form the LiH molecule occurs *via* one of the following mechanisms [15]:



and/or



Both processes induce spontaneous emission of photons and imply *free-bound* transitions between states associated to the

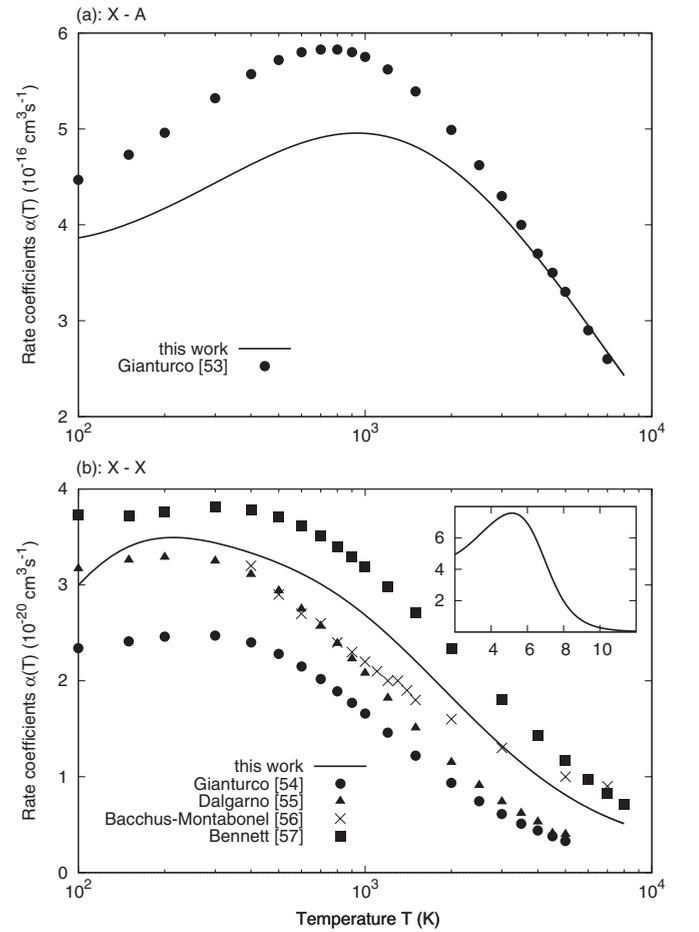


FIG. 3. Radiative association rate coefficients $\alpha(T)$ as a function of temperature for the $X \leftarrow A$ (part a) and the $X \leftarrow X$ (part b) transitions. The solid lines represent our results compared with values from published works [53–57]. The inset shows the $\text{LiH}(X \ ^1\Sigma^+)$ dipole moment versus the internuclear separation, both in a.u., from Partridge and Langhoff [44].

same potential-energy curve, like in scheme (I), or to two distinct potential curves, like in scheme (II). Gianturco and Gori Giorgi [53] found that the process (II) is, in this case, much more efficient than process (I).

A full quantum-mechanical theory yields the rate coefficients $\alpha(T)$ at temperature T as

$$\alpha(T) = \left(\frac{8}{\mu\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{k_B T}\right)^{3/2} \int_0^\infty \epsilon' Q(\epsilon') \exp\left(-\frac{\epsilon'}{k_B T}\right) d\epsilon'. \quad (14)$$

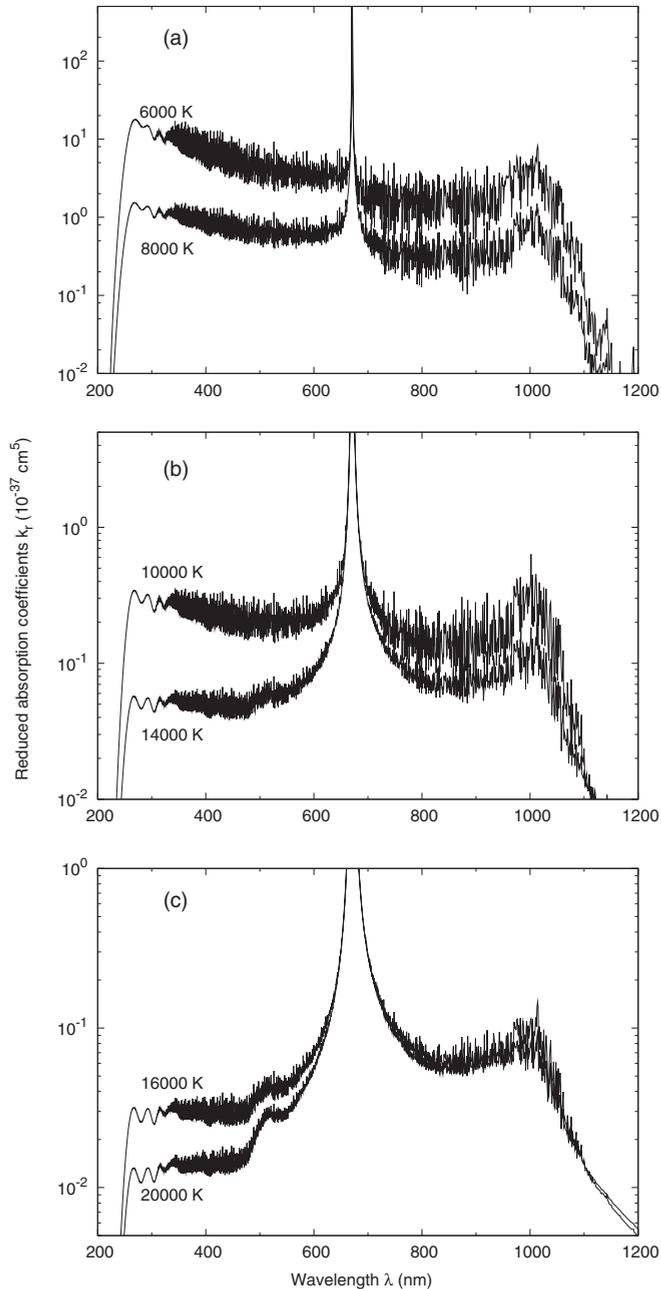


FIG. 4. LiH reduced photoabsorption coefficients for six temperatures ranging between 6000 and 20000 K.

These coefficients are deduced by averaging the radiative association cross sections [53,54]

$$Q(\epsilon') = \frac{64\pi^5}{3c^3 k^2} p \sum_{J'=0}^{J_{\max}} \sum_{v''=0}^{v_{\max}} v^3 [J' M_{v'' J' \Lambda'', \epsilon' J' - 1 \Lambda'}^2 + (J' + 1) M_{v'' J' \Lambda'', \epsilon' J' + 1 \Lambda'}^2] \quad (15)$$

over a Maxwellian velocity distribution. In this expression, $k = (2\mu\epsilon')^{1/2}/\hbar$ denotes the wave number of the colliding atoms and p is the statistical weight of the involved molecular transitions, which gets the values $p = 1/4$ for $X \leftarrow X$, $p = 1/12$ for $X \leftarrow A$, and $p = 1/6$ for $X \leftarrow B$.

Table VI gathers results of the LiH radiative association rate coefficients $\alpha(T)$ we gleaned from computations we have performed with the potentials and TDMs constructed in this work. The rates are given at some temperatures ranging from 100 to 8000 K relative to both schemes (I) and (II). They are also compared in the same table with values from [53,54]. One may notice that the rate coefficients in connection with the $X \leftarrow A$ transitions do not differ significantly, especially for $T \gtrsim 2000$ K, which can also be confirmed in Fig. 3(a). This is not the case with the other two recombination processes, $X \leftarrow X$ and $X \leftarrow B$, where the values deviate from the published data by a factor up to 3.

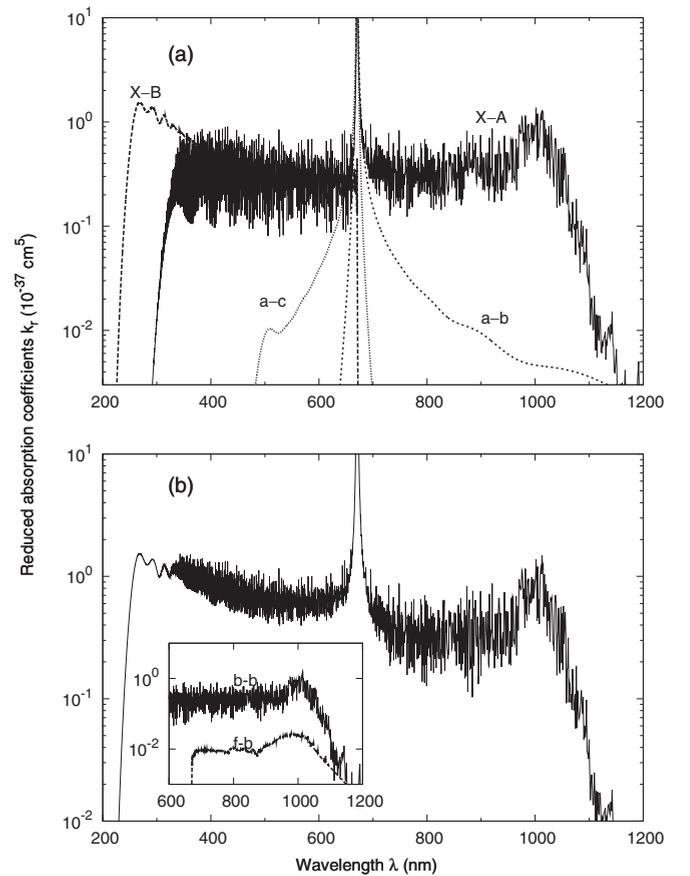


FIG. 5. LiH reduced photoabsorption coefficient at 8000 K. Part (a) displays the contribution of the $A \leftarrow X$, $B \leftarrow X$, $b \leftarrow a$, and $c \leftarrow a$ transitions and part (b) represents the sum of all the contributions. The inset shows the bound-bound and free-bound $A \leftarrow X$ transitions that contribute in the 1000-nm red satellite.

Nevertheless, as Fig. 3(b) illustrates, our higher temperature $X \leftarrow X$ results show good concordance with those already published in literature [54–57]. It is worth mentioning that we employed for the calculation of the $X \ ^1\Sigma^+ \leftarrow X \ ^1\Sigma^+$ rate coefficients the LiH R -dependent dipole moment, plotted in the inset of Fig. 3(b), determined theoretically by Partridge and Langhoff [44].

V. COMPUTATIONAL RESULTS AND DISCUSSION

The total LiH reduced absorption coefficient is the sum of the components corresponding to the *four* allowed transitions, namely, $A \leftarrow X$, $B \leftarrow X$, $c \leftarrow a$, and $b \leftarrow a$. Since both $X \ ^1\Sigma^+$ and $A \ ^1\Sigma^+$ states are characterized by relatively deep potentials, the $A \leftarrow X$ transition is then expected to contribute with all the possible b-b, b-f, f-b, and f-f transitions. Besides, the $B \ ^1\Pi$ potential well is very shallow. We can therefore neglect its three bound levels and consider only the f-f and b-f contributions in the $B \leftarrow X$ transition. Concerning now the LiH triplet states, the $a \ ^3\Sigma^+$ and $c \ ^3\Sigma^+$ potential-energy curves are mostly repulsive, whereas the $b \ ^3\Pi$ state has a deeper potential well. Accordingly, the main contributions to the total absorption coefficient come from the *free-free* $c \leftarrow a$ and $b \leftarrow a$ and *free-bound* $b \leftarrow a$ transitions.

Using Eqs. (2) and (7)–(9), we performed calculations for wavelengths and temperatures ranging from 200 to 1200 nm and from 4000 to 20 000 K, respectively, with a bin size $\Delta\nu = 10 \text{ cm}^{-1}$. We believe at such temperatures the LiH interactions are perturbed by the presence of highly excited and ionized lithium or hydrogen atoms. Indeed, as pointed out by Krupenie *et al.* [2], the LiH molecule constitutes at

1500 K less than 5% of the Li + H mixture, and ionization reaches 5% at 6000 K. To obtain the bound and free wave functions required in the computation of the matrix elements (6), we solved numerically the radial wave equation (10) by adopting the Numerov algorithm. In particular, the Gauss-Laguerre quadrature, with 100 weighted points, has been used to compute the *free-free* integral appearing in Eq. (9). In order to simulate the photoabsorption spectra, we used in the calculations the maximum values of the rotational quantum number $J_{\text{max}} = 250$ for the *free-free* transitions and $25 \leq J_{\text{max}} \leq 98$ for the remaining transitions.

The results of the quantum-mechanical LiH absorption spectra, achieved for six distinct temperatures, are shown in Fig. 4. The total spectra display the *blue* and *red* branches in either sides of the Li($2p \leftarrow 2s$) atomic resonance line $\lambda_0 = 670.8 \text{ nm}$. The profiles exhibit in the blue wing a satellite structure in the neighborhood of the wavelength $\lambda \sim 510 \text{ nm}$, whereas the red wing shows a second satellite around the wavelength $\lambda \sim 1000 \text{ nm}$. The former satellite starts its growth only beyond $T \gtrsim 14\,000 \text{ K}$, but the latter appears for almost all temperatures of interest. The two wavelength values seem to be consistent with those already deduced from the potential differences discussed above, which predicted semiclassically the wavelengths 1040 and 482 nm.

Figure 5(a) displays the four partial contributions at $T = 8000 \text{ K}$ to the total spectrum plotted in Fig. 5(b). One may note, in particular, the dominance of the $A \leftarrow X$ transition at this temperature on the total spectral profile in both wings. This transition is responsible for the appearance of the 1000-nm satellite in the red wing, which is generated by the *bound-bound* and *free-bound* transitions, as demonstrated in Fig. 5(b) in the inset. The undulations are mainly due to

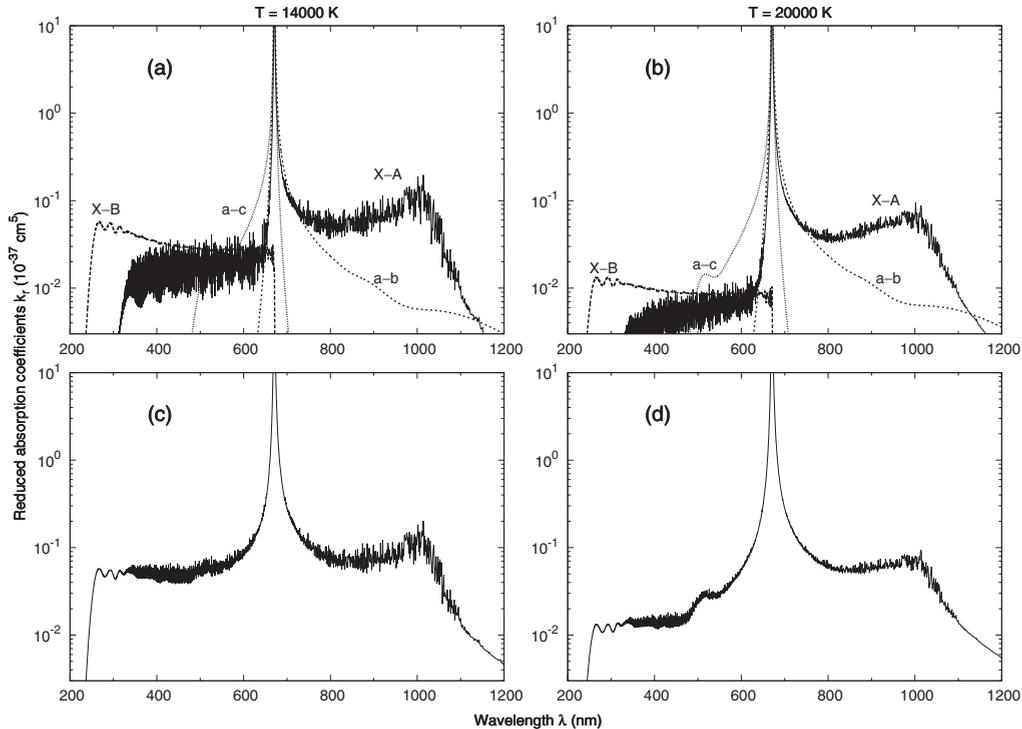


FIG. 6. LiH reduced photoabsorption coefficients at temperatures 14 000 and 20 000 K. Parts (a) and (b) display the contribution of the different transitions to the spectra, while parts (c) and (d) display the sum of all the contributions.

the abundance of bound levels involved in the *bound-bound* $A \leftarrow X$ transition, since both $X \ ^1\Sigma^+$ and $A \ ^1\Sigma^+$ LiH states possess very deep potential wells. Figure 5(a) also displays the contribution of the $B \leftarrow X$ transition, characterized by smooth undulations, which dominates the blue wing only. On the other hand, the $c \leftarrow a$ transition has practically no effects on the overall shape of the total spectrum at this temperature. Its contribution is limited to the creation of the satellite located in the blue wing around $\lambda \sim 510$ nm. As Fig. 5(a) shows, the intensity of this satellite is almost a hundred times weaker than those originating from the $A \leftarrow X$ and $B \leftarrow X$ transitions, but its importance should arise at higher temperatures, as it is going to be seen below. The $b \leftarrow a$ transition, solely present in the red wing, has almost no influence over the general shape of the spectral profile. Moreover, we present in Fig. 6 the contributions of the different transitions at higher temperatures, namely, 14 000 and 20 000 K. At such temperatures, the intensities of both $A \leftarrow X$ and $B \leftarrow X$ absorption coefficients decrease substantially and become of the same order of magnitude as the intensity corresponding to the $c \leftarrow a$ transition. The 510-nm satellite arising from this band begins to appear in the total spectra plotted in Fig. 6(b) at about 14 000 K and becomes, as stated above, noticeable beyond this temperature [Figs. 4(c) and 6(d)].

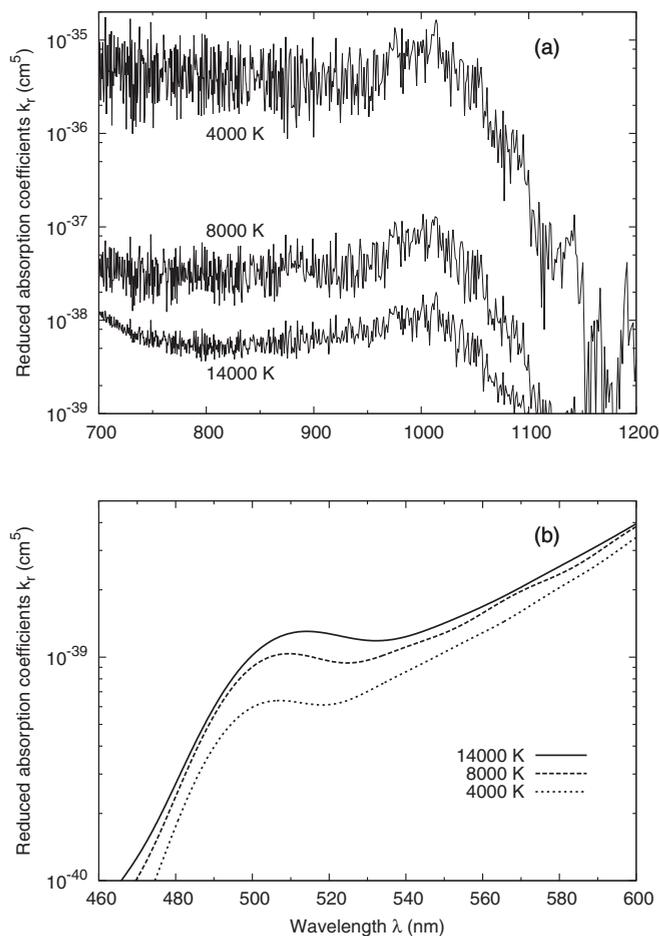


FIG. 7. Temperature effect on the position and intensity of the satellites. Part (a) represents the red-wing satellite and part (b) the blue-wing satellite.

It emerges from the above discussion that there is an important effect of temperature on the general shape and behavior of the photoabsorption spectra. Indeed, one may notice that the influence of temperature on the blue wing is more remarkable than on the red wing. The rate of intensity change in both wings is not the same as the temperature increases, and the blue wing is more affected. Figure 7 exhibits the 1000- and 510-nm satellite peaks and displays their modification in magnitude with temperature when T goes from 4000 to 14 000 K. According to Fig. 7(a), the amplitude of the undulations that arise from the singlet $A \leftarrow X$ transition is reduced and the magnitude of the 1000-nm satellite decreases considerably as the temperature increases. Since this satellite is mainly arising from *bound-bound* transitions, the population of the lower levels diminishes at higher temperatures, leading to the decrease of the peak amplitude. Its intensity at 14 000 K is about a factor of 10^3 less than at 4000 K. On the other hand, as Fig. 7(b) shows, the 510-nm satellite resulting from the triplet $c \leftarrow a$ transition grows very slowly and is remarkably redshifted by approximately 2% in the temperature range 4000–14 000 K. Additionally, it also shows the increase in the magnitude of the blue satellite while the red satellite amplitude decreases.

To the best of our knowledge, there are unfortunately no previous experimental or theoretical studies dealing with the LiH photoabsorption spectra with which one can contrast the computed data. Nevertheless, Allard [58] carried out, upon our request, semiclassical calculations with the LiH potentials of Coxon and Dickinson [34] that we have slightly modified in the short- and long-range internuclear separations. In the wavelength range 750–1200 nm and at three distinct temperatures 4000, 5000, and 6000 K, she could identify with her computational method a satellite near the wavelength 980 nm. For a better comparison of our results with those of Allard [58], we have chosen to plot in Fig. 8 the reduced absorption coefficient at $T = 6000$ K. On the whole, the agreement is excellent. In addition, we have reproduced the photoabsorption spectra, around the determined satellite positions, by making use of the RKR potentials of Coxon and Dickinson [34] for the singlet $A \leftarrow X$ transition, and of the *ab initio* data of Boutalib and Gad ea [39] for the

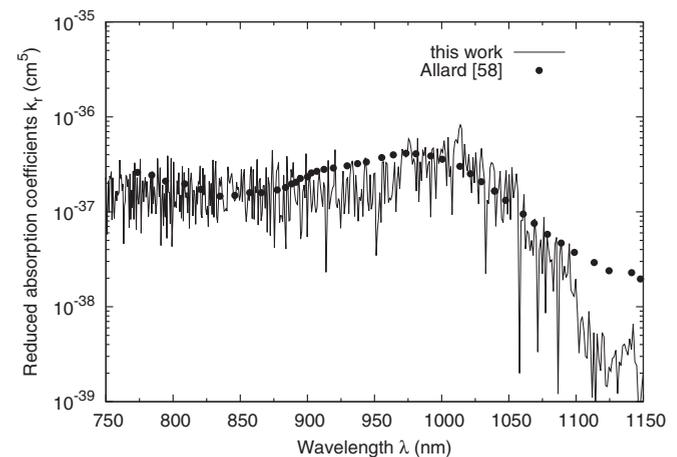


FIG. 8. Comparison between present satellite profile located around $\lambda \sim 1000$ nm at $T = 6000$ K with that computed by Allard [58].

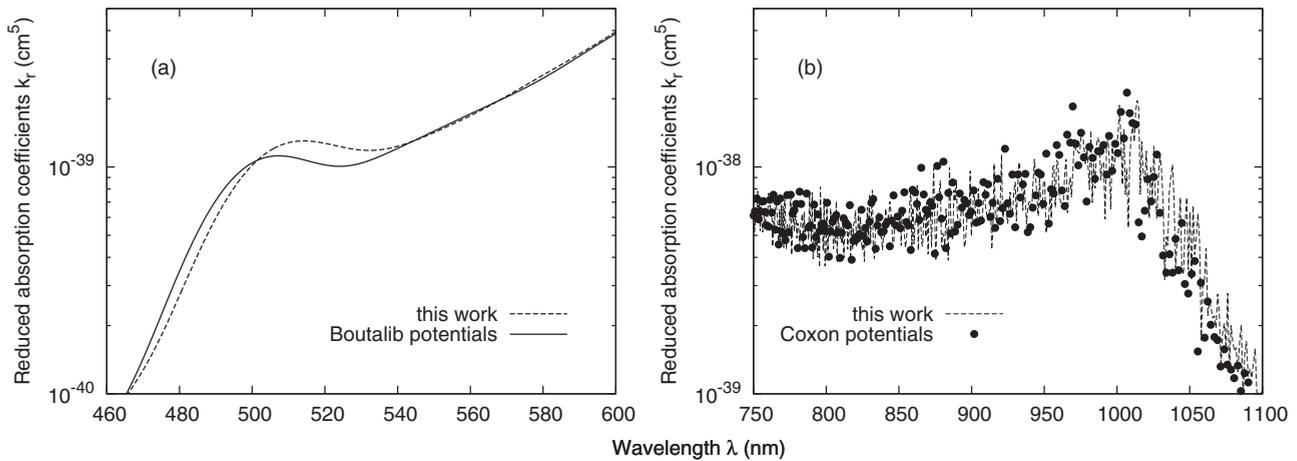


FIG. 9. Blue- and red-wing satellites at $T = 14000$ K generated from present potentials and from Boutalib and Gadéa [39] and Coxon and Dickinson [33,34] potentials.

triplet $c \leftarrow a$ transition. As Figs. 9(a) and 9(b) display, the blue- and red-wing satellites generated with the two potential sets are entirely confounded, which essentially demonstrates the accuracy and reliability of the present constructed LiH potentials and TDMs.

VI. CONCLUSION

In this work, the absorption spectra of the radiating Li($2s - 2p$) atoms perturbed by hydrogen H($1s$) has been treated theoretically. The computations have been performed by using the interaction potentials and TDMs, both constructed upon *ab initio* data which we have produced. Their reliability is evaluated by determining the excited-level lifetimes and the rate coefficients for radiative association. Good agreement is obtained in comparison with other published values. The results have specifically shown the sensitivity of the far wings

on temperature and the presence of satellite in the red wing, at all temperatures, near the wavelength 1000 nm due to the $A \leftarrow X$ transition. A semiclassical calculation performed by Allard in the wavelength range 750–1200 nm detected the same satellite in the vicinity of 980 nm. The present calculations could also point out the occurrence beyond $T \approx 14000$ K of a satellite structure in the blue wing located around 510 nm wavelength generated by the $c \leftarrow a$ transitions.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are very grateful to N. F. Allard, J. A. Coxon, and G.-H. Jeung for all the data points they provided. A part of this work is performed under the PNR project led by the Algerian Ministry of Higher Education and Scientific Research. The Algerian team (N.L., K.A., and M.B.) acknowledges the Ministry's financial support.

-
- [1] A. M. Karo and A. R. Olson, *J. Chem. Phys.* **30**, 1232 (1959).
 [2] P. H. Krupenie, E. A. Mason, and J. T. Vanderslice, *J. Chem. Phys.* **39**, 2399 (1963).
 [3] R. C. Sahni, B. C. Sawhney, and M. J. Hanley, *Trans. Faraday Soc.* **65**, 3121 (1969).
 [4] K. K. Docken and J. Hinze, *J. Chem. Phys.* **57**, 4928 (1972).
 [5] I. L. Cooper and A. S. Dickinson, *J. Chem. Phys.* **131**, 204303 (2009).
 [6] A. Bande, H. Nakashima, and H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* **496**, 347 (2010).
 [7] W.-C. Tung, M. Pavanello, and L. Adamowicz, *J. Chem. Phys.* **134**, 064117 (2011).
 [8] S. Bovino, M. Tacconi, F. A. Gianturco, D. Galli, and F. Palla, *Astrophys. J.* **731**, 107 (2011).
 [9] D. N. Friedel, A. Kembal, and B. D. Felds, *Astrophys. J.* **738**, 37 (2011).
 [10] P. C. Stancil, S. Lepp, and A. Dalgarno, *Astrophys. J.* **458**, 401 (1996).
 [11] E. Bougleux and D. Galli, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **288**, 638 (1997).
 [12] P. C. Stancil and A. Dalgarno, *Astrophys. J.* **479**, 543 (1997).
 [13] F. Combes and T. Wiklind, *Astron. Astrophys.* **334**, L81 (1998).
 [14] A. S. Dickinson and F. X. Gadéa, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **318**, 1227 (2000).
 [15] E. Bodo, F. A. Gianturco, and R. Martinazzo, *Phys. Rep.* **384**, 85 (2003).
 [16] N. F. Allard and J. F. Kielkopf, *Rev. Mod. Phys.* **54**, 1103 (1982).
 [17] J. Szudy and W. E. Baylis, *Phys. Rep.* **266**, 127 (1996).
 [18] H. K. Chung, K. Kirby, and J. F. Babb, *Phys. Rev. A* **63**, 032516 (2001).
 [19] P. Durand and J. C. Barthelat, *Theor. Chim. Acta* **38**, 283 (1975).
 [20] W. Müller and W. Meyer, *J. Chem. Phys.* **80**, 3311 (1984).
 [21] M. Foucrault, P. Millie, and J. P. Daudey, *J. Chem. Phys.* **96**, 1257 (1992).
 [22] M. Korek, A.-R. Allouche, M. Kobeissi, A. Chaalan, M. Dagher, K. Fakherddin, and M. Aubert-Frécon, *Chem. Phys.* **256**, 1 (2000).
 [23] B. Huron, J. P. Malrieu, and P. Rancurel, *J. Chem. Phys.* **58**, 5745 (1973).

- [24] S. Evangelisti, J. P. Daudey, and J. P. Malrieu, *Chem. Phys.* **75**, 91 (1983).
- [25] H. Pauly, in *Atomic-Molecule Collision Theory*, edited by R. B. Bernstein (Plenum, New York, 1979).
- [26] J. Mitroy and M. W. J. Bromley, *Phys. Rev. A* **68**, 062710 (2003).
- [27] J. Y. Zhang and J. Mitroy, *Phys. Rev. A* **76**, 022705 (2007).
- [28] J. M. Zhu, B. I. Zhoo, and Z. C. Yan, *J. Phys. B* **34**, 1535 (2001).
- [29] R. J. Le Roy, in *Molecular Spectroscopy 1* (Chem. Soc. Spec. Periodical), edited by R. F. Barrow, D. A. Long, and D. J. Millin (Chemical Society, London, 1973).
- [30] W. C. Stwalley, W. T. Zemke, K. R. Way, K. C. Li, and T. R. Proctor, *J. Chem. Phys.* **66**, 5412 (1977).
- [31] N. Geum, G.-H. Jeung, A. Derevianko, R. Côté, and A. Dalgarno, *J. Chem. Phys.* **115**, 5984 (2001).
- [32] G.-H. Jeung (private communications).
- [33] J. A. Coxon and C. S. Dickinson, *J. Chem. Phys.* **121**, 9378 (2004).
- [34] J. A. Coxon (private communication).
- [35] W. C. Stwalley and W. T. Zemke, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **22**, 87 (1993).
- [36] F. X. Gadéa and T. Leininger, *Theor. Chem. Acc.* **116**, 566 (2006).
- [37] R. Côté, M. J. Jamieson, Z.-C. Yan, N. Geum, G.-H. Jeung, and A. Dalgarno, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2806 (2000).
- [38] J. N. Murrell, T. G. Wright, and S. D. Bosanac, *J. Mol. Struct.: Theochem* **591**, 1 (2002).
- [39] A. Boutalib and F. X. Gadéa, *J. Chem. Phys.* **97**, 1144 (1992).
- [40] Y. C. Chan, D. R. Harding, W. C. Stwalley, and C. R. Vidal, *J. Chem. Phys.* **85**, 2436 (1986).
- [41] K. R. Way and W. C. Stwalley, *J. Chem. Phys.* **59**, 5298 (1973).
- [42] W. L. Wiese, M. W. Smith, and B. M. Glennon, *Atomic Transitions Probabilities*, Vol. 1. Hydrogen through Neon (National Bureau of Standards, Washington, DC, 1966).
- [43] W. T. Zemke and W. C. Stwalley, *J. Chem. Phys.* **68**, 4619 (1978).
- [44] H. Partridge and S. R. Langhoff, *J. Chem. Phys.* **74**, 2361 (1981).
- [45] P. J. Dagdigian, *J. Chem. Phys.* **64**, 2609 (1976).
- [46] P. H. Wine and L. A. Melton, *J. Chem. Phys.* **64**, 2692 (1976).
- [47] F. von Moers, S. Heitz, H. Büsener, H.-J. Sagner, and A. Hese, *Chem. Phys.* **116**, 215 (1987).
- [48] J. Carlsson and L. Sturesson, *Z. Phys. D* **14**, 281 (1989).
- [49] W. I. McAlexander, E. R. I. Abraham, and R. G. Hulet, *Phys. Rev. A* **54**, R5 (1996).
- [50] U. Volz and H. Schmoranzner, *Phys. Scr.*, **T 65**, 48 (1996).
- [51] R. J. Le Roy, N. S. Dattani, J. A. Coxon, A. J. Ross, P. Crozet, and C. Linton, *J. Chem. Phys.* **131**, 204309 (2009).
- [52] 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).
- [53] F. A. Gianturco and P. Gori Giorgi, *Phys. Rev. A* **54**, 4073 (1996).
- [54] F. A. Gianturco and P. Gori Giorgi, *Astrophys. J.* **479**, 560 (1997).
- [55] A. Dalgarno, K. Kirby, and P. C. Stancil, *Astrophys. J.* **458**, 397 (1996).
- [56] M. C. Bacchus-Montabonel and D. Talbi, *J. Mol. Struct.: Theochem* **463**, 91 (1999).
- [57] O. J. Bennett, A. S. Dickinson, T. Leininger, and F. X. Gadéa, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **341**, 361 (2003); **384**, 1743 (2008).
- [58] N. F. Allard (private communications).

Bibliographie

- [1] A.M. Karo and A.R. Olson, *J. Chem. Phys.* **30**, 1232 (1959).
- [2] P.H. Krupenie, E.A. Mason, and J.T. Vanderslice, *J. Chem. Phys.* **39**, 2399 (1963).
- [3] R.C. Sahni, B.C. Sawhney, and M.J. Hanley, *Trans. Faraday Soc.* **65**, 3121 (1969).
- [4] K.K. Doken and J. Hinze, *J. Chem. Phys.* **57**, 4928 (1972).
- [5] I.L. Cooper and A. Dickinson, *J. Chem. Phys.* **131**, 204303 (2009).
- [6] A. Bande, H. Nakashima, and H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* **496**, 347 (2010).
- [7] W.-C. Tung, M. Pavanello, and L. Adamowicz, *J. Chem. Phys.* **134**, 064117 (2011).
- [8] S. Bovino, M. Tacconi, F.A. Gianturco, D. Galli, and F. Palla, *Astrophys. J.* **731**, 107 (2011).
- [9] D.N. Friedel, A. Kemball, and B.D. Felds, *Astrophys. J.* **738**, 37 (2011).
- [10] P.C. Stancil, S. Lepp, and A. Dalgarno, *Astrophys. J.* **458**, 401 (1996).
- [11] E. Bougleux and D. Galli, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **288**, 638 (1997).
- [12] P.C. Stancil and A. Dalgarno, *Astrophys. J.* **479**, 543 (1997).
- [13] F. Combes and T. Wiklind, *Astron. Astrophys.* **334**, L81 (1998).
- [14] A.S. Dickinson and F.X. Gadéa, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **318**, 1227 (2000).
- [15] E. Bodo, F.A. Gianturco, and R. Martinazzo, *Phys. Rep.* **384**, 85 (2003).
- [16] N.F. Allard and J.F. Kielkopf, *Rev. Mod. Phys.* **54**, 1103 (1982).
- [17] J. Szudy and W.E. Baylis, *Phys. Rep.* **266**, 127 (1996).
- [18] N.F. Allard, F. Allard, P.H. Hauschildt, J.F. Kielkopf, and L.Machin, *Astron. Astrophys.* **411**, L473 (2003).
- [19] A. Burrows and M. Volobuyev, *Astrophys. J.* **583**, 985 (2003).
- [20] N.F. Allard (communications privées, 2008).
- [21] F. Shindo, J.F. Babb, K. Kirby, and K. Yoshino, *J. Phys. B* **40**, 2841 (2007).

- [22] W.R. Hindmarsh and J.M. Farr, *J. Phys. B* **2**, 1388 (1969).
- [23] H.-K. Chung, M. Shurgalin, and J.F. Babb, *AIP Conference Proceedings* **645**, 211 (2002).
- [24] K. Alioua and M. Bouledroua, *Phys. Rev. A* **74**, 032711 (2006).
- [25] R. Côté, PhD Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge (1995).
- [26] L.I. Schiff, *Quantum Mechanics*, (McGraw-Hill, Singapore, 1968).
- [27] H. Friedrich, *Theoretical Atomic Physics*, (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1990).
- [28] B.H. Bransden and C.J. Joachim, *Physics of Atoms and Molecules*, (Longman, New York, 1986).
- [29] J.D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, (John Wiley and Sons, Inc., New York, 1999).
- [30] F. Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, (McGraw-Hill Book Co., New York, 1965).
- [31] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol. I : *Spectra of Diatomic Molecules*, (D. van Nostrand Co., Princeton, 1963).
- [32] J.O. Hirschfelder, C.F. Curtis, and R.B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, (Wiley and Sons, Inc., New York, 1964).
- [33] K.M. Abramowitz and I.A. Stegun (Editors), *Handbook of Mathematical Functions*, (Dover Public., Inc., New York, 1972).
- [34] R.O. Doyle, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **8**, 1555 (1968).
- [35] E. Durand, *Mécanique Quantique*, (Edition Masson, Paris, 1970).
- [36] K.M. Sando and A. Dalgarno, *Mol. Phys.* **20**, 103 (1971).
- [37] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, and W.T. Vetterling, *Numerical Recipes. The Art of Scientific Computing*, (Cambridge University Press, Cambridge, 1987).
- [38] R.B. Bernstein, *Atom-Molecule Collision Theory*, (Plenum Press, New York, 1979).
- [39] H. Margenau and N.R. Kestner, *Theory of Intermolecular Forces*, (Pergamon Press, Oxford, 1971).
- [40] R.J. Le Roy, in *Molecular Spectroscopy 1*, (Chem. Soc. Spec. Periodical) edited by R.F. Barrow, D.A. Long, and D.J. Millin (Chemical Society, London, 1973).
- [41] J.M. Zhu, B.I. Zhoo, and Z.C. Yan, *J. Phys. B* **34**, 1535 (2001).
- [42] J. Mitroy and M.W.J. Bromley, *Phys. Rev. A* **68**, 062710 (2003).
- [43] J.Y. Zhang and J. Mitroy, *Phys. Rev. A* **76**, 022705 (2007).

- [44] M. Aubert-Frécon (communications privées, 2008).
- [45] B. Huron, J.P. Malrieu, and P. Rancurel, *J. Chem. Phys.* **58**, 5745 (1973).
- [46] W.C. Stwalley, W.T. Zemke, K.R. Way, K.C. Li, and T.R. Proctor, *J. Chem. Phys.* **66**, 5412 (1977).
- [47] N. Geum, G.-H. Jeung, A. Derevianko, R. Côté, and A. Dalgarno, *J. Chem. Phys.* **115**, 5984 (2001).
- [48] G.-H. Jeung (communications privées, 2001).
- [49] J.A. Coxon and C.S. Dickinson, *J. Chem. Phys.* **121**, 9378 (2004).
- [50] J.A. Coxon (communications privées, 2004).
- [51] W.C. Stwalley and W.T. Zemke, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **22**, 87 (1993).
- [52] F.X. Gadéa and T. Leininger, *Theor. Chem. Acc.* **116**, 566 (2006).
- [53] R. Côté, M.J. Jamieson, Z.-C. Yan, N. Geum, G.-H. Jeung, and A. Dalgarno, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2806 (2000).
- [54] J.N. Murrell, T.G. Wright, and S.D. Bosanac, *J. Mol. Struct. : Theochem* **591**, 1 (2002).
- [55] A. Boutalib and F.X. Gadéa, *J. Chem. Phys.* **97**, 1144 (1992).
- [56] M. Marinescu and A. Dalgarno, *Phys. Rev. A* **52**, 311 (1995).
- [57] W.L. Wiese, M.W. Smith, and B.M. Glennon, *Atomic Transitions Probabilities*, Vol. I : Hydrogen Through Neon (National Bureau of Standards, Washington D.C., 1966).
- [58] W.T. Zemke and W.C. Stwalley, *J. Chem. Phys.* **68**, 4619 (1978).
- [59] H. Partridge and S.R. Langhoff, *J. Chem. Phys.* **74**, 2361 (1981).
- [60] U. Volz and H. Schmoranzer, *Phys. Scr. T* **65**, 48 (1996).
- [61] C. Cohen-Tanoudji, F. Laloë, and B. Diu, *Mécanique Quantique*, Tomes I et II (Hermann, Paris, 1973).
- [62] R.J. Le Roy, LEVEL v. 7.4 program, University of Waterloo, Chemical Physics Research Report (2001).
- [63] G.F. Gribakin and V.V. Flambaum, *Phys. Rev. A* **48**, 546 (1993).
- [64] F.A. Gianturco, P. Gori Giorgi, H. Berriche, and F.X. Gadéa, *Astron. Astrophys. Suppl. Ser.* **117**, 377 (1996).
- [65] Y.C. Chan, D.R. Harding, W.C. Stwalley, and C.R. Vidal, *J. Chem. Phys.* **85**, 2436 (1986).
- [66] H.-K. Chung, K. Kirby, and J.F. Babb, *Phys. Rev. A* **60**, 2002 (1999).

- [67] P.J. Dagdigian, J. Chem. Phys. **64**, 2609 (1976).
- [68] P.H. Wine and L.A. Melton, J. Chem. Phys. **64**, 2692 (1976).
- [69] F. von Moers, S. Heitz, H. Büsener, H.-J. Sagner, and A. Hese, Chem. Phys. **116**, 215 (1987).
- [70] J. Carlsson and L. Sturesson, Z. Phys. D **14**, 281 (1989).
- [71] W.I. McAlexander, E.R.I. Abraham, N.W.M. Ritchie, C.J. Williams, H.T.C. Stoof, and R.G. Hulet, Phys. Rev. A **51**, R871 (1995).
- [72] R.J. Le Roy, N.S. Dattani, J.A. Coxon, A.J. Ross, P. Crozet, and C. Linton, J. Chem. Phys. **131**, 204309 (2009).
- [73] 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).
- [74] F.A. Gianturco and P. Gori Giorgi, Phys. Rev. A **54**, 5 (1996).
- [75] F.A. Gianturco and P. Gori Giorgi, Astrophys. J. **479**, 560 (1997).
- [76] A. Dalgarno, K. Kirby, and P.C. Stancil, Astrophys. J. **458**, 397 (1996).
- [77] M.C. Bacchus-Montabonel and D. Talbi, J. Mol. Struct. : Theochem **463**, 91 (1999).
- [78] O.J. Bennett, A.S. Dickinson, T. Leininger, and F.X. Gadéa, Mon. Not. R. Astron. Soc. **341**, 361 (2003) ; **384**, 1743 (2008).
- [79] H.-K. Chung, K. Kirby, and J.F. Babb, Phys. Rev. A **63**, 032516 (2001).
- [80] J.L.M. Quiroz González and D. Thompson, Comput. Phys. **11**, 514 (1997).
- [81] K.M. Sando and P.S. Herman, in *Spectral Line Shapes*, K. Burnett, Ed., (Walter de Gruyter & Co, Berlin, 1983).