

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR  
BADJI MOKHTAR UNIVERSITY



جامعة باجي مختار - عنابة -

Faculté des Sciences  
Département de Physique

Année 2010

**THESE**

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

**DOCTORAT**

**Détermination des satellites dans les ailes lointaines  
du spectre d'absorption des dimères alcalins**

**Option: Matière et rayonnement**

par

**Foued TALBI**

**Directeur de  
Thèse:**

Moncef BOULEDROUA    Professeur    Université Badji Mokhtar, Annaba

**Devant le jury**

**Président:** Réda ATTALLAH    Professeur    Université Badji Mokhtar, Annaba  
**Examineurs:** Abdessetar EL AKRMI    Professeur    Université Badji Mokhtar, Annaba  
Djamel KHATMI    Professeur    Université 8 mai 1945, Guelma  
Salim HOUAMER    M.C.    Université Ferhat Abbas, Sétif

# ملخص

في هذه الأطروحة نقوم بدراسة نظرية كمية لتأثير التفاعلات الذرية على خط طيف (p) S-4) لطيف الامتصاص الفتوي لغاز مكون من ذرات البوتاسيوم. هذا التأثير يكون بظهور بني قمرية في أجنحة الطيف. تبين الحسابات ظهور بنية قمرية في أربعة مواضع اثنان منها في الجناح الأحمر للطيف عند طولي الموجة 1048 و 1100 نانومتر والآخران في الجناح الأزرق وعند طولي الموجة 721 و 731 نانومتر. هذه النتائج تتطابق جيدا مع النتائج التجريبية والنتائج النظرية الأخرى. في هذه الأطروحة درسنا كذلك تأثير درجة الحرارة في المجال المحصور بين 850 و 3000 كلفين على طيف الامتصاص. النتائج تشير إلى أن البني القمرية الناتجة عن الانتقالات بين الحالات الأحادية تتأثر بقوة بتغير الحرارة بينما تأثر البني القمرية الناتجة عن الانتقالات بين الحالات الثلاثية يكون ضعيفا. مواضع البني القمرية تبقى ثابتة.

# Page Arabe

# Résumé

Dans cette thèse, nous avons étudié quantiquement l'effet des interactions interatomiques sur la raie de résonance  $4p \leftarrow 4s$  du spectre de photoabsorption d'un gaz d'atomes de potassium K. Ce phénomène se manifeste, entre autre, par l'apparition d'une structure satellitaire dans les ailes du spectre. La simulation du coefficient d'absorption réduit conduit à l'existence de quatre satellites. Les deux premiers se trouvent dans l'aile rouge aux alentours des longueurs d'onde 1048 et 1100 nm. Les deux autres appartiennent à l'aile bleue et se situent aux longueurs d'onde 721 et 731 nm. Ces résultats s'accordent bien avec ceux obtenus expérimentalement ou par d'autres études théoriques. Nous avons également étudié l'effet de la température, dans l'intervalle 850 – 3000 K, sur le spectre de photoabsorption. Les calculs montrent que l'influence de la température sur l'intensité des satellites est importante pour les transitions entre les états singulets mais très faible pour celles entre les états triplets. Cependant, les positions des satellites restent inchangées.

# Abstract

In this thesis, we have studied quantum mechanically the effect of the interatomic interactions on the resonance line  $4p \leftarrow 4s$  of the photoabsorption spectra of a gas made of potassium atoms K. This phenomenon shows the appearance of a satellite structure in the wings of the spectra. The simulation of the reduced absorption coefficient leads to the existence of four satellites. The first two satellites appear in the red wing near the wavelengths 1048 and 1100 nm. The two others belong to the blue wing and are situated close to the wavelengths 721 and 731 nm. These results agree very well with those obtained experimentally or by other theoretical studies. We have also studied the effect of temperature, in the interval 850 – 3000 K, on the photoabsorption spectra. The calculations show that the influence of temperature on the intensity of the satellites is important for transitions between singlet states but very weak for those among the triplet states. However, the positions of the satellites remain unchanged.

# Remerciements

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

Je tiens à remercier sincèrement Monsieur Réda ATTALLAH, Professeur à l'Université Badji Mokhtar, Annaba, d'avoir accepté la présidence du jury de ma thèse de doctorat. Je lui exprime mes profonds respects et gratitude.

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

J'adresse un remerciement particulier à Monsieur Djamel KHATMI, Professeur à l'Université 8 mai 1945, Guelma, qui m'a fait l'honneur de faire partie du jury de ma thèse. Qu'il trouve ici l'expression de mes profonds respects.

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

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. Je remercie plus particulièrement Mlle Lamia Reggami pour m'avoir fourni les courbes d'énergie potentielle du potassium qu'elle a construites pour son travail de magistère. Je tiens aussi à

remercier Dr Monique Aubert-Frécon, de l'Université Claude Bernard, Lyon, pour m'avoir calculé et fourni tous les moments dipolaires de transition.

Annaba, le 23 janvier 2010.

# Table des matières

<b>Table des matières</b>	<b>1</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>3</b>
<b>Table des figures</b>	<b>5</b>
<b>Introduction</b>	<b>7</b>
<b>1 Théorie générale</b>	<b>10</b>
1.1 Coefficient d'absorption . . . . .	11
1.1.1 Densité des états moléculaires de l'état initial . . . . .	13
1.1.2 Probabilité de transition . . . . .	14
1.2 Equation d'onde . . . . .	16
1.3 Fonctions d'onde . . . . .	18
1.4 Différents types de transition . . . . .	20
1.4.1 Transitions de type libre-lié . . . . .	20
1.4.2 Autres types de transition . . . . .	23
<b>2 Potentiels et moments dipolaires de transition</b>	<b>26</b>
2.1 Potentiels diatomiques . . . . .	26
2.1.1 Généralités . . . . .	26
2.1.2 Courbes d'énergie potentielle du système $K_2$ . . . . .	28
2.2 Moments dipolaires de transition . . . . .	32
<b>3 Calculs préliminaires</b>	<b>40</b>



3.1	Etats ro-vibrationnels . . . . .	40
3.1.1	Etats sans rotation . . . . .	40
3.1.2	Etats sans vibration . . . . .	41
3.1.3	Cas général . . . . .	42
3.2	Durées de vie des états excités . . . . .	43
3.3	Coefficient de diffusion . . . . .	51
<b>4</b>	<b>Coefficient d'absorption réduit</b>	<b>54</b>
4.1	Approximations et détails de calcul . . . . .	54
4.2	Résultats et discussion . . . . .	56
4.2.1	Spectre d'absorption à 1000 K . . . . .	57
4.2.2	Effet de la température . . . . .	58
	<b>Conclusion</b>	<b>71</b>
	<b>A Article publié</b>	<b>73</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>74</b>

# Liste des tableaux

2.1	Coefficients de dispersion (en u.a.) adoptés pour le système fondamental et excité du $K_2$ . . . . .	30
2.2	Valeurs des paramètres constants $A$ et $B$ qui apparaissent dans l'équation (2.1). . . . .	32
2.3	Paramètres spectroscopiques des états fondamentaux et excités du système $K_2$ comparés avec d'autres résultats. . . . .	34
2.4	Données <i>ab initio</i> adoptées pour la construction des moments dipolaires de transition $D(R)$ du potassium. Ces données sont fournies par Aubert-Frécon [24]. . . . .	38
3.1	Niveaux vibrationnels sans rotation $E(v, J = 0)$ , en $\text{cm}^{-1}$ , des états fondamentaux et excités du potassium. Ces valeurs sont mesurées par rapport à la dissociation. . . . .	44
3.2	Niveaux vibrationnels sans rotation $E(v, J = 0)$ , en $\text{cm}^{-1}$ , de l'état fondamental $X^1\Sigma_g^+$ , comparés avec d'autres résultats. Ces valeurs sont mesurées par rapport au minimum du potentiel. . . . .	45
3.3	Niveaux vibrationnels sans rotation $E(v, J = 0)$ , en $\text{cm}^{-1}$ , de l'état fondamental $a^3\Sigma_u^+$ , comparés avec d'autres résultats. Ces valeurs sont mesurées par rapport au minimum du potentiel. . . . .	45
3.4	Niveaux vibrationnels sans rotation $E(v, J = 0)$ , en $\text{cm}^{-1}$ , de deux états excités, comparés avec d'autres résultats. Ces valeurs sont mesurées par rapport au minimum du potentiel. . . . .	46

3.5	Durées de vie (en ns) des états ro-vibrationnels de la symétrie moléculaire $A^1\Sigma_u^+$ calculées théoriquement. . . . .	49
3.6	Durées de vie (en ns) des états ro-vibrationnels de la symétrie moléculaire $b^3\Sigma_g^+$ calculées théoriquement. . . . .	50
3.7	Durées de vie radiatives, en ns, de la transition atomique $4p - 4s$ . . . . .	50
4.1	Valeurs maximales des nombres quantiques de vibration $v$ et de rotation $J$ utilisées pour les transitions de type bound-bound, bound-free et free- bound . . . . .	56
4.2	Positions des satellites (en nm) déduites de nos calculs de simulation. Elles sont comparées avec quelques résultats expérimentaux. . . . .	66

# Table des figures

2-1	Courbes d'énergie potentielle construites des états fondamentaux et excités, singulets et triplets, du système $K_2$ . . . . .	33
2-2	Différences de potentiel des états singulets et triplets en fonction de la distance internucléaire $R$ . . . . .	35
2-3	Courbes des moments dipolaires de transition $D(R)$ en fonction de la distance internucléaire $R$ . . . . .	39
3-1	Variation avec l'énergie $E$ de la section efficace pondérée $\sigma_D(E)$ effective dans la diffusion d'atomes excités de potassium $K(4p)$ dans leur gaz parent fondamental. . . . .	53
4-1	Profil du spectre d'absorption total à la température $T = 1000$ K. . . . .	58
4-2	Contribution des différentes transitions, $(X - A)$ , $(X - B)$ , $(a - b)$ et $(a - c)$ , au spectre d'absorption total à $T = 1000$ K. . . . .	59
4-3	Contribution des quatre types de transition, bound-bound, bound-free, free-bound et free-free, aux transitions entre les états moléculaires triplets $(a - b)$ et $(a - c)$ à $T = 1000$ K. . . . .	60
4-4	Contribution des quatre types de transition, bound-bound, bound-free, free-bound et free-free, aux transitions entre les états moléculaires singulets $(X - A)$ et $(X - B)$ à $T = 1000$ K. . . . .	61

4-5	Effet de la température sur la forme générale du profil du spectre de photoabsorption pour des températures allant de 850 à 3000 K. La figure (a) montre qu'aux basses températures il y a dominance des transitions $A \leftarrow X$ et $B \leftarrow X$ ; la figure (b) montre qu'aux températures 2000 et 3000 K les bandes $A \leftarrow X$ et $B \leftarrow X$ tendent à disparaître et la contribution des satellites devient prédominante. . . . .	63
4-6	Profil expérimental du spectre de photoabsorption du potassium reproduit à partir de l'article de Vadla <i>et al.</i> [2] pour quatre températures : (a) $T = 880$ K; (b) $T = 925$ K; (c) $T = 960$ K; (d) $T = 1025$ K. . . . .	64
4-7	Effet de la température sur l'intensité et la position des satellites situés dans l'aile bleue à proximité des longueurs d'onde 719 et 731 nm. . . . .	67
4-8	Effet de la température sur l'intensité et la position du satellite situé dans l'aile rouge aux alentours de 1 100 nm. . . . .	68
4-9	Effet de la température sur l'intensité et la position du satellite situé dans l'aile rouge près de 1 050 nm. . . . .	69
4-10	Comparaison de nos résultats avec ceux déterminés expérimentalement par Vadla <i>et al.</i> [2]. Les satellites concernés sont situés aux alentours de : (a) 719 nm et (b) 1 100 nm. . . . .	70

# Introduction

L'étude des phénomènes radiatifs dans les gaz et les plasmas a attiré l'intérêt des spectroscopistes et a suscité depuis quelques années leur engouement et curiosité.

La majorité des radiations électromagnétiques dans les plasmas de laboratoire ou les plasmas naturels est d'origine atomique, donc quantique. A cet égard, les perturbations des émissions de raie et les élargissements correspondants proviennent surtout des interactions entre l'atome, la molécule ou l'ion radiateur et les particules voisines qui constituent le gaz ou le plasma considéré. L'étude du spectre de photoabsorption ou de photoémission d'un mélange gazeux nous permet donc de récolter des informations qui concernent les microchamps locaux et les forces interatomiques. De même, elle nous procure des renseignements valables sur la composition et la température des plasmas.

La découverte durant ces dernières années de nombreuses naines brunes et de quelques planètes extrasolaires et géantes a ouvert un nouveau champ de recherche dans le domaine de la modélisation spectrale et a déclenché une série d'observations et d'études théoriques concernant les naines brunes. Ces observations montrent que les environnements atmosphériques de ces objets sont surtout froids et que leurs opacités atmosphériques sont essentiellement dues à la présence de métaux alcalins. En effet, lors de l'étude de Gliese 229B, une naine brune découverte en 1995, Burrows *et al.* [1] ont identifié les ailes rouges, élargies par pression, des raies de résonance de potassium à 776 nm. C'est la raison pour laquelle l'étude des spectres optiques et les analyses spectrales des métaux alcalins doivent constituer un outil assez puissant qui permet de fournir un diagnostic des propriétés des naines brunes et permettent une bonne compréhension de leurs structures atmosphériques.

Sous l'effet des collisions, les profils spectraux vont être modifiés de deux manières. La première a lieu au coeur des raies de résonances et se manifeste par un déplacement et

un élargissement de ces raies. La deuxième est l'apparition de structures satellitaires dans les ailes qui s'étendent de part et d'autre des raies de résonance.

Le travail que nous présentons dans cette thèse s'intéresse à l'étude du profil du spectre de photoabsorption dans les ailes lointaines du spectre de potassium K et de son évolution avec la température. Le choix du potassium a été dicté par deux considérations principales. La première est en relation avec la disponibilité des courbes d'énergie potentielle fiables, basées sur des observations spectroscopiques ou calculées par des méthodes *ab initio* très précises, ainsi que la disponibilité des courbes des moments dipolaires de transition. La seconde considération est la parution récente en 2006 d'une étude expérimentale menée par Vadla *et al.* [2] qui traite le coefficient de photoabsorption du potassium dans l'intervalle de température qui nous intéresse. Ceci nous permettra donc de valider nos résultats de simulation en les comparant avec l'expérience.

Le présent manuscrit est constitué de la présente Introduction qui expose le sujet, suivie de quatre chapitres et d'une Conclusion qui résume le travail effectué.

Le premier Chapitre est consacré à l'étude théorique qui permet de calculer d'une manière quantique le coefficient d'absorption réduit. Après avoir établi les expressions des densités d'états moléculaires et des probabilités de transition, nous avons été mené à calculer les fonctions d'onde du système étudié. Pour cela, nous avons eu recours à la théorie quantique des collisions atomiques où nous nous sommes limité aux collisions binaires. En supposant les interactions élastiques et en utilisant l'approximation de Born-Oppenheimer, nous montrons que 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. La résolution de l'équation de Schrödinger du système étudié nous donne alors les fonctions d'onde pour les états libres et liés. Nous avons commencé par le calcul du coefficient d'absorption réduit correspondant aux transitions à partir des états libres et vers les états liés (free-bound) et ensuite nous avons déduit les expressions de ce coefficient pour les autres types de transition, c'est-à-dire, pour les transitions libre-libre (free-free), lié-libre (bound-free) et lié-lié (bound-bound).

Au second Chapitre, nous présentons les méthodes utilisées pour la construction des courbes d'énergie potentielle et des moments dipolaires de transition. Nous nous sommes

intéressés qu'aux états moléculaires entrant en jeu dans les transitions permises. Nous calculons aussi quelques paramètres spectroscopiques qui caractérisent nos potentiels et que nous comparons avec d'autres résultats.

Dans le troisième Chapitre, nous entamons quelques calculs préliminaires afin de s'assurer de la fiabilité de nos courbes d'énergie potentielle et de moments dipolaires de transition. Nous commençons par la détermination des états rotationnels-vibrationnels de chaque symétrie moléculaire et cela en modifiant l'algorithme ALF du programme Level v. 7.4 de Le Roy. Nous comparons avec ce qui est disponible dans la littérature. Nous calculerons ensuite les durées de vie des états excités. Ce dernier calcul nous permet de valider à la fois les courbes d'énergie potentielle ainsi que les moments dipolaires de transition. Nous terminerons ce Chapitre par le calcul du coefficient de diffusion d'atomes de potassium dans leur état excité  $K(4p)$  dans un gaz fait d'atomes de potassium fondamental  $K(4s)$ , et nous établirons sa loi de variation avec la température.

Le dernier Chapitre est réservé à l'exposition de nos résultats de simulation concernant le calcul du coefficient d'absorption réduit, qui constitue le but principal de cette thèse. Nous commençons par la présentation du spectre à la température  $T = 1000$  K, où nous détaillons la contribution de chacune des quatre familles de transitions permises ( $X - A$ ,  $X - B$ ,  $a - b$  et  $a - c$ ) ainsi que l'apport des quatre types de transition existants bound-bound, bound-free, free-bound et free-free à chaque transition permise. Nous préciserons aussi, en terme de longueur d'onde, la position des satellites qui apparaissent dans les deux ailes du spectre et nous mentionnerons leurs origines respectives. Nous essayerons aussi de comparer ces positions avec celles obtenues par d'autres études expérimentales et théoriques. Nous étudierons également l'effet de la température sur l'allure générale du spectre total et l'évolution de chaque satellite en fonction de la température. Pour terminer, nous comparerons notre coefficient d'absorption réduit avec les résultats expérimentaux de Vadla *et al.* [2] aux voisinages des satellites situés aux longueurs d'onde 719 et 1 100 nm.



# Chapitre 1

## Théorie générale

Dans ce travail, nous nous intéressons à l'étude du phénomène de *photoabsorption* dans un gaz monoatomique de potassium. Nous supposons essentiellement que le gaz est suffisamment dilué pour ne considérer que les collisions binaires et élastiques (les collisions à trois corps seront donc ignorées). Plus particulièrement, nous supposons que l'atome *radiateur* absorbe ou émet un photon alors qu'il est en interaction avec un atome *perturbateur*. Ainsi, un tel atome perturbateur est en interaction soit avec l'atome radiateur excité, soit avec l'atome radiateur fondamental.

Si un atome individuel existe dans un état excité *supérieur* d'énergie  $E'$ , il peut spontanément passer vers un autre état *inférieur* d'énergie  $E''$ . La différence d'énergie apparaît alors sous forme d'un photon émis de fréquence  $\nu$ , directement liée aux énergies supérieures et inférieures par la formule bien connue de Bohr

$$E' - E'' = 2\pi\hbar\nu \quad (1.1)$$

avec  $\hbar$  étant la constante de Planck réduite. C'est le phénomène de *photoémission* spontanée. Si maintenant l'atome existe dans un état inférieur  $E''$ , alors qu'il se trouve en même temps dans un champ de radiations comportant en particulier une radiation de fréquence  $\nu$ , il est possible qu'il s'excite vers l'état supérieur  $E'$  en absorbant le photon d'énergie  $2\pi\hbar\nu = E' - E''$ . C'est le phénomène de *photoabsorption*.

Dans le cas où l'atome radiateur est isolé, les raies spectrales absorbées ou émises

correspondent alors aux raies de transitions atomiques. En réalité, les atomes radiateurs dans un gaz ne sont pas isolés mais sont plutôt en interaction avec les constituents de leur environnement gazeux. Dans une telle situation, les spectres d'absorption ou d'émission sont modifiées. En effet, sous l'effet des interactions et des collisions, les raies de résonance de l'atome radiateur sont élargies et parfois déplacées. Aussi, on observe généralement dans le spectre d'absorption ou d'émission la formation d'ailes de part et d'autre de la raie centrale. Ces ailes sont souvent caractérisées par la présence de satellites, i.e., des pics avec des intensités et des positions bien précises. L'étude de ces spectres d'absorption modifiés doit nous renseigner sur les potentiels d'interactions qui interviennent lors des collisions interatomiques.

Dans des conditions bien précises, le phénomène de déplacement et d'élargissement de raie est généralement bien décrit par le modèle quantique de Baranger [3]. Ce modèle qui se base sur l'*approximation d'impact* utilise la théorie des déphasages quantiques. Par contre, les modifications dans les ailes lointaines sont convenablement décrites par le modèle *quasimoléculaire*, initié par Jablonski [4], basé sur un traitement quantique des interactions atomiques.

C'est ce dernier modèle que nous allons développer dans ce qui suit.

## 1.1 Coefficient d'absorption

Quand une radiation de fréquence  $\nu$  et d'intensité  $I_0$  traverse une certaine matière d'épaisseur  $l$ , au bout de son parcours son intensité est plus faible et est donnée par la loi de Beer-Lambert [5]

$$I(\nu) = I_0 \exp(-k_\nu l) \quad (1.2)$$

où  $k_\nu = k(\nu)$  est le *coefficient d'absorption* qui dépend de la fréquence de la radiation utilisée. On remarque ici que ce coefficient est une grandeur physique macroscopique qui peut être déterminée expérimentalement par la mesure directe de  $I_0$ ,  $I$  et  $l$ . Théoriquement, le calcul du coefficient d'absorption peut se faire d'une manière précise en reliant la grandeur macroscopique  $k_\nu$  aux grandeurs microscopiques du milieu absorbant considéré.

Dans le cadre de l'approximation quasimoléculaire, la distribution de l'intensité du

spectre d'absorption est obtenue par l'étude de l'interaction entre l'atome radiateur et l'atome perturbateur. En effet, lorsqu'un atome de potassium, par exemple, se trouvant dans un état fondamental  $K(4s)$ , entre en collision avec un autre atome de potassium  $K(4s)$ , il y a formation temporaire d'une quasimolécule de potassium qui se trouve dans un des deux états moléculaires possibles  $X\ ^1\Sigma_g^+$  ou  $a\ ^3\Sigma_u^+$ . Si durant l'interaction un des deux atomes absorbe un photon d'énergie  $2\pi\hbar\nu$  lui permettant d'atteindre l'état excité  $K(4p)$ , la quasimolécule devient alors dans un des huit états moléculaires possibles :  $^1\Sigma_g^+$ ,  $^1\Sigma_u^+$ ,  $^1\Pi_g$ ,  $^1\Pi_u$ ,  $^3\Sigma_g^+$ ,  $^3\Sigma_u^+$ ,  $^3\Pi_g$  ou  $^3\Pi_u$ .

Dans la théorie de la spectroscopie diatomique [6], il est admis que les transitions entre les différents états électroniques moléculaires ne sont pas toutes possibles, mais obéissent à des règles de sélection bien définies. Ces règles sont obtenues en considérant les moments dipolaires de transitions électroniques non nuls entre deux états. D'après les notations définies et décrites dans [6], on peut les résumer comme suit :

- $\Delta J = 0, \pm 1$ ;
- $\Delta S = 0$ ; ne sont permises que les transitions entre les états de même multiplicité;
- $\Delta \Lambda = 0, \pm 1$ ;
- les états doivent être de même signe ;
- les états doivent de être parités différentes ;

où  $J$  est le moment rotationnel,  $S$  est la multiplicité de la symétrie moléculaire  $^S\Lambda_{g,u}^{(+)}$ . D'après ces règles, seulement quatre états moléculaires peuvent être combinés avec les deux états  $X\ ^1\Sigma_g^+$  et  $a\ ^3\Sigma_u^+$ , à savoir  $A\ ^1\Sigma_u^+$  et  $B\ ^1\Pi_u$  pour les états singulets et  $b\ ^3\Sigma_g^+$  et  $c\ ^3\Pi_g$  pour les états triplets.

Par ailleurs, le taux de transition par unité de flux est proportionnel à la densité des états moléculaires de l'état initial  $i$  pondéré par une probabilité de transition et divisé par la valeur du flux de la radiation utilisée. Le coefficient d'absorption  $k_{if}$  s'exprime alors par la relation [7]

$$k_{if} = \frac{P_{if}N_i}{F}, \quad (1.3)$$

avec  $P_{if}$  étant la probabilité de transition d'un état initial  $|i\rangle$  vers un état final  $|f\rangle$  par état moléculaire et par unité de temps. Dans cette relation,  $N_i$  est la densité des états moléculaires à l'équilibre thermodynamique et  $F$  représente le flux des photons incidents

sur la molécule.

Pour le cas d'une onde électromagnétique, associée à un champ électrique  $\mathbf{E}$  qui varie d'une manière harmonique selon la relation [8]

$$\mathbf{E} = E_0 \cos(2\pi\nu t) \mathbf{e} \quad (1.4)$$

$$\mathbf{E} = \frac{E_0}{2} (e^{+2\pi i\nu t} + e^{-2\pi i\nu t}) \mathbf{e} \quad (1.5)$$

où  $\mathbf{e}$  est le vecteur unitaire dans la direction de polarisation de l'onde électromagnétique et  $E_0$  étant l'amplitude du champ électrique  $\mathbf{E}$ . Dans ce cas, le flux n'est autre que la moyenne temporelle de la partie réelle du vecteur de Poynting divisée par l'énergie d'un photon  $2\pi\hbar\nu$ . Il s'exprime par la relation [8]

$$F = \frac{c}{16\pi^2\hbar\nu} E_0^2 \quad (1.6)$$

$c$  étant la vitesse de la lumière dans le vide.

Pour déterminer le coefficient d'absorption, il faut connaître les quantités  $P_{if}$  et  $N_i$ . Commençons par le calcul de cette densité des états moléculaires de l'état initial.

### 1.1.1 Densité des états moléculaires de l'état initial

Cette densité est définie comme étant le nombre de molécules formées par unité de volume. Soient  $N_K$  le nombre d'atomes libres de potassium et  $N_{K_2}$  le nombre de molécules formées. A l'équilibre thermodynamique, nous pouvons écrire l'équation [9]

$$\frac{N_{K_2}}{N_K^2} = \frac{f_{K_2}(T)}{[f_K(T)]^2} \quad (1.7)$$

où  $f_K$  et  $f_{K_2}$  sont respectivement les fonctions de partition de l'atome K et de la molécule  $K_2$ . Ces fonctions suivent les lois de distribution de Maxwell-Boltzmann [9]

$$f_K(T) = V \left( \frac{2\pi m_K k_B T}{h^2} \right)^{3/2} f_K^0 \exp\left(-\frac{E_K}{k_B T}\right) \quad (1.8)$$

$$f_{K_2}(T) = V \left( \frac{2\pi m_{K_2} k_B T}{h^2} \right)^{3/2} f_{K_2}^0 \exp\left(-\frac{E_{K_2}}{k_B T}\right) \quad (1.9)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $V$  est le volume dans lequel évolue le système étudié. Les fonctions  $f_K^0$  et  $f_{K_2}^0$  sont les fonctions de partition des degrés de liberté internes de l'atome K et de la molécule  $K_2$  et  $E_K$  et  $E_{K_2}$  sont leurs énergies respectives. En substituant (1.8) et (1.9) dans (1.7) et sachant que  $m_{K_2} = 2m_K$ , on obtient

$$\frac{N_{K_2}}{N_K^2} = \frac{1}{V} \left( \frac{h^2}{2\pi\mu k_B T} \right)^{3/2} \frac{f_{K_2}^0}{[f_K^0]^2} \exp \left[ -\frac{(E_{K_2} - 2E_K)}{k_B T} \right] \quad (1.10)$$

$\mu = m_K/2$  étant la masse réduite du système formé par les deux atomes de potassium.

Sachant que

$$E_{K_2} - 2E_K = \frac{(\hbar\mathbf{k}_i)^2}{2\mu} \quad (1.11)$$

$\mathbf{k}_i$  est le vecteur d'onde relatif à la paire en collision dans un état initial  $i$ . Le rapport

$$w = \frac{f_{K_2}^0}{[f_K^0]^2} \quad (1.12)$$

renferme normalement tous les degrés de liberté internes (rotation, spin électronique, spin nucléaire) du système étudié [6]. On a finalement de  $N_i = N_{K_2}/V$  la relation

$$N_i = n_K^2 w \left( \frac{h^2}{2\pi\mu k_B T} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{\hbar^2 k_i^2}{2\mu k_B T} \right) \quad (1.13)$$

où  $n_K = N_K/V$  représente la densité atomique.

Il nous reste à présent à calculer le terme  $P_{if}$  qui est de loin le terme le plus important dans l'équation (1.3).

### 1.1.2 Probabilité de transition

Sous l'effet des radiations électromagnétiques dues au champ électrique externe  $\mathbf{E}$  défini par l'équation (1.5), la paire d'atomes de potassium en collision va transiter d'un état initial  $|i\rangle$  vers un état final  $|f\rangle$ . En effet, l'onde électromagnétique agit sur le moment dipolaire  $\mathbf{P}$  du dimère formé et apporte au système une énergie supplémentaire  $W$  qui apparaît comme un terme additionnel dans l'hamiltonien de l'équation de Schrödinger qui régit le mouvement du dimère radiateur-perturbateur. Ce terme joue le rôle d'une

perturbation dépendante du temps [10]. Dans l'approximation dipolaire, il s'exprime par

$$W = -\mathbf{P} \cdot \mathbf{E}. \quad (1.14)$$

Le moment dipolaire  $\mathbf{P}$  étant défini par  $\mathbf{P} = -e\mathbf{r}$  où  $\mathbf{r}$  représente l'ensemble des vecteurs  $\mathbf{r}_i$  des électrons de charge  $e$ . En remplaçant  $\mathbf{E}$  par la relation (1.5), on obtient

$$W = \frac{eE_0}{2} (e^{+2\pi i\nu t} + e^{-2\pi i\nu t}) \mathbf{e} \cdot \mathbf{r}. \quad (1.15)$$

La probabilité de transition d'un état initial  $|i\rangle$  d'énergie  $E''$  vers un état final  $|f\rangle$  d'énergie  $E'$  par unité de temps et par unité de densité de vecteur d'onde initial est donnée par la règle d'or de Fermi qui s'écrit [11]

$$P_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | W | i \rangle|^2 \rho_f(E') \quad (1.16)$$

où  $\rho_f(E')$  est la densité des états finals. 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  $|\mathbf{e} \cdot \mathbf{r}|_{moy}^2$  est donc égale à  $\frac{1}{3} |\mathbf{r}|^2$  et l'équation (1.16) devient

$$P_{if} = \frac{\pi^2 E_0^2}{3\hbar} |\langle f | e\mathbf{r} | i \rangle|^2 \rho_f(E'). \quad (1.17)$$

En utilisant les équations (1.6), (1.13) et (1.17), l'expression (1.3) devient

$$k_{if} = n_K^2 w \left( \frac{8\pi^3 \nu}{3c} \right) \left( \frac{\hbar^2}{2\pi\mu k_B T} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{\hbar^2 k_i^2}{2\mu k_B T} \right) |\langle f | e\mathbf{r} | i \rangle|^2 \rho_f(E'). \quad (1.18)$$

Il va sans dire que pour évaluer l'élément de matrice  $\langle f | e\mathbf{r} | i \rangle$ , il nous faut d'abord les fonctions d'onde des états initiaux  $|i\rangle$  et finals  $|f\rangle$ . Pour cela, nous devons résoudre l'équation d'onde de Schrödinger relative aux deux atomes de potassium en interaction.

## 1.2 Equation d'onde

Le mouvement non relativiste des deux atomes de potassium en collision est, quantiquement, régi par l'équation de Schrödinger

$$H\Psi = E_T\Psi \quad (1.19)$$

où  $H$  est l'hamiltonien du système composé des deux atomes de potassium et  $E_T$  est l'énergie totale du système. En négligeant l'interaction spin-orbite,  $H$  s'écrit comme

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_{\mathbf{R}_1}^2 - \frac{\hbar^2}{2M}\nabla_{\mathbf{R}_2}^2 - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + V_{el}(\mathbf{R}_{1,2}, \mathbf{r}) + V_N(\mathbf{R}_{1,2}). \quad (1.20)$$

Ici,  $\mathbf{R}$  et  $\mathbf{r}$  désignent respectivement les vecteurs positions des noyaux et des électrons par rapport à un repère fixe,  $N$  représente le nombre total des électrons du système étudié,  $m_e$  est la masse d'un électron et  $M$  est celle du noyau de potassium. Les trois premiers termes de (1.20) sont tout simplement les énergies cinétiques des deux noyaux et des électrons. Le terme  $V_{el}(\mathbf{R}_{1,2}, \mathbf{r})$  est l'énergie potentielle des électrons due aux interactions de type électron-électron et électron-noyaux. Le dernier terme  $V_N(\mathbf{R}_{1,2})$  traduit tout simplement l'énergie potentielle entre les deux noyaux.

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer [12], où l'on suppose que le mouvement des électrons est complètement séparé de celui des noyaux, on peut écrire la fonction d'onde du système  $\Psi(\mathbf{R}_{1,2}, \mathbf{r})$  comme étant le produit d'une fonction d'onde électronique  $\Psi_{el}(\mathbf{R}_{1,2}, \mathbf{r})$  et une fonction d'onde nucléaire  $\Psi_N(\mathbf{R}_{1,2})$ , i.e.,

$$\Psi(\mathbf{R}_{1,2}, \mathbf{r}) = \Psi_{el}(\mathbf{R}_{1,2}, \mathbf{r}) \Psi_N(\mathbf{R}_{1,2}). \quad (1.21)$$

La fonction d'onde électronique doit satisfaire l'équation d'onde pour les électrons quand les noyaux sont fixés aux positions  $\mathbf{R}$ . Ceci nous ramène à écrire

$$H_{el}\Psi_{el}(\mathbf{R}_{1,2}, \mathbf{r}) = \left[ -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + V_{el}(\mathbf{R}_{1,2}, \mathbf{r}) \right] \Psi_{el}(\mathbf{R}_{1,2}, \mathbf{r}) = E_{el}(\mathbf{R}_{1,2}) \Psi_{el}(\mathbf{R}_{1,2}, \mathbf{r}). \quad (1.22)$$

L'équation de Schrödinger (1.19) s'écrit alors en tenant compte de (1.20) et (1.22)

$$H\Psi(\mathbf{R}_{1,2}, \mathbf{r}) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_{\mathbf{R}_1}^2 - \frac{\hbar^2}{2M}\nabla_{\mathbf{R}_2}^2 + H_{el} + V_N(\mathbf{R}_{1,2}) \right] \Psi(\mathbf{R}_{1,2}, \mathbf{r}). \quad (1.23)$$

En utilisant la relation (1.21), nous aboutissons à la relation

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_{\mathbf{R}_1}^2 - \frac{\hbar^2}{2M}\nabla_{\mathbf{R}_2}^2 + E_{el} + V_N(\mathbf{R}_{1,2}) \right] \Psi_N(\mathbf{R}_{1,2}) = E_T\Psi_N(\mathbf{R}_{1,2}). \quad (1.24)$$

En posant maintenant  $V(\mathbf{R}_{1,2}) = V_N(\mathbf{R}_{1,2}) + E_{el}$ , la dynamique des noyaux du système est obtenue par la résolution de l'équation

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_{\mathbf{R}_1}^2 - \frac{\hbar^2}{2M}\nabla_{\mathbf{R}_2}^2 + V(\mathbf{R}_{1,2}) \right] \Psi_N(\mathbf{R}_{1,2}) = E_T\Psi_N(\mathbf{R}_{1,2}). \quad (1.25)$$

Le problème sera considérablement simplifié si nous travaillons dans le système du centre de masse des deux noyaux. La position du centre de masse de ce système est donnée par le vecteur

$$\boldsymbol{\rho} = \frac{M\mathbf{R}_1 + M\mathbf{R}_2}{2M} = \frac{1}{2}(\mathbf{R}_1 + \mathbf{R}_2). \quad (1.26)$$

La masse totale du système est  $M_{tot} = 2M$  et sa masse réduite est  $\mu = M/2$ . En écrivant  $\mathbf{R} = \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2$  le vecteur relatif entre les deux noyaux, l'équation (1.25) devient alors

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2M_{tot}}\nabla_{\boldsymbol{\rho}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_{\mathbf{R}}^2 + V(\mathbf{R}) \right] \Psi_N(\boldsymbol{\rho}, \mathbf{R}) = E_T\Psi_N(\boldsymbol{\rho}, \mathbf{R}). \quad (1.27)$$

Le premier terme  $-\frac{\hbar^2}{2M_{tot}}\nabla_{\boldsymbol{\rho}}^2$  représente l'énergie cinétique du centre de masse. Ce terme n'a aucune influence sur le mouvement relatif des deux atomes. La collision va être alors décrite par l'équation d'onde [13]

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_{\mathbf{R}}^2 + V(\mathbf{R}) \right] \Psi_N(\mathbf{R}) = E\Psi_N(\mathbf{R}) \quad (1.28)$$

où  $E = E_T - E_{\rho}$ , avec  $E_{\rho}$  étant l'énergie du centre de masse.

Ainsi, d'après l'équation (1.28), l'étude de la collision de deux atomes est réduite à l'étude de la diffusion d'une seule particule de masse  $\mu$  par un potentiel  $V(\mathbf{R})$ . La



résolution de cette équation va nous permettre de trouver les fonctions d'onde des états initiaux et finals.

### 1.3 Fonctions d'onde

En réalité, le potentiel  $V(\mathbf{R})$  est un potentiel central, c'est-à-dire, qu'il dépend seulement du module  $R$  du vecteur position  $\mathbf{R}$  et non pas de sa direction. Dans ce cas, nous pouvons écrire la fonction d'onde  $\Psi_N(\mathbf{R})$  de l'équation (1.28) comme étant le produit de deux fonctions d'onde, l'une purement radiale qui décrit le mouvement relatif de translation des deux noyaux et l'autre purement angulaire liée à leur rotation relative

$$\Psi_N(\mathbf{R}) = \frac{\Phi_J(R)}{R} Y_J^m(\theta, \phi). \quad (1.29)$$

$\Phi_J(R)$  est la fonction d'onde radiale et  $Y_J^m(\theta, \phi)$  sont les harmoniques sphériques qui sont les fonctions propres du carré du moment cinétique orbitale  $J$  et de sa composante  $J_z$  sur l'axe fixe  $Oz$ . Les angles  $\theta$  et  $\phi$  sont respectivement les angles polaire et azimutal par rapport à la direction de  $\mathbf{R}$ . En coordonnées sphériques, le Laplacien  $\nabla_R^2$  qui figure dans l'équation (1.28) s'écrit

$$\nabla_R^2 = \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left( R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) - \frac{J^2}{\hbar^2 R^2} \quad (1.30)$$

et l'équation (1.28) devient en tenant compte de la relation (1.29)

$$\frac{d^2 \Phi_J(R)}{dR^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[ E - V(R) - \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} \right] \Phi_J(R) = 0 \quad (1.31)$$

où nous avons utilisé la relation

$$J^2 Y_J^m(\theta, \phi) = J(J+1) \hbar^2 Y_J^m(\theta, \phi). \quad (1.32)$$

L'équation (1.31) est appelée équation d'onde radiale. C'est une équation unidimensionnelle et sa solution dépend du signe de l'énergie  $E$ . En effet, si  $E < 0$ , on cherche alors des fonctions d'onde qui s'écrivent pour la symétrie moléculaire  $\Lambda$  sous la forme

$\Phi_J(R) = \Phi_{v,J,\Lambda}(R)$  caractérisées par les nombres quantiques vibrationnel  $v$  et rotationnel  $J$ . Les états d'énergie  $E$  sont dits *liés*, car le système des deux atomes forme dans ce cas une quasi-molécule, et leurs fonctions d'onde vérifient la relation d'orthogonalité

$$\int_0^\infty \Phi_{v,J,\Lambda}^*(R) \Phi_{v',J',\Lambda'}(R) dR = \delta_{vv'} \delta_{JJ'}, \quad (1.33)$$

où  $\delta$  est le symbole de Kronecker. Dans le cas où  $E > 0$ , les états associés au système sont dits *libres* et appartiennent donc à un continuum d'énergie  $\epsilon = E$ . Les fonctions d'onde sont cherchées sous la forme  $\Phi_J(R) = \Phi_{\epsilon,J,\Lambda}(R)$  et ont le comportement asymptotique

$$\Phi_J(R) \underset{R \rightarrow \infty}{\sim} A_J(K) \sin\left(KR - \frac{J}{2}\pi\right) - B_J(K) \cos\left(KR - \frac{J}{2}\pi\right) \quad (1.34)$$

où  $K = \sqrt{2\mu E}/\hbar$  est le nombre d'onde et  $A_J(K)$  et  $B_J(K)$  sont deux paramètres constants. Après transformation, l'équation (1.34) peut se mettre sous la forme

$$\Phi_J(R) \underset{R \rightarrow \infty}{\sim} C_J(K) \sin\left(KR - \frac{J}{2}\pi + \eta_J(K)\right) \quad (1.35)$$

avec  $C_J(K)$  étant une constante.  $\eta_J(K)$  est le déphasage de la  $J^{\text{ième}}$  onde partielle donné par

$$\tan \eta_J(K) = -\frac{A_J(K)}{B_J(K)}. \quad (1.36)$$

Si ces fonctions d'onde sont normalisées par rapport au nombre d'onde  $K$ , la condition de normalisation se traduit par l'intégrale

$$\int \Phi_K(R) \Phi_{K'}(R) dR = \frac{\pi}{2} \delta(K - K') \quad (1.37)$$

où  $\delta$  est, ici, la fonction de Dirac. Ces fonctions auront le comportement asymptotique suivant

$$\Phi_{K,J}(R) \sim \frac{\sqrt{2}}{\pi} \sin\left(KR - \frac{J}{2}\pi + \eta_J(K)\right) \quad (1.38)$$

Par contre, si ces fonctions d'onde sont normalisées par rapport à l'énergie, c'est-à-dire, selon la relation

$$\int \Phi_\epsilon(R) \Phi_{\epsilon'}(R) dR = \frac{\pi}{2} \delta(\epsilon - \epsilon') \quad (1.39)$$

et sachant que  $E = \hbar^2 K^2 / 2\mu$ , on aura alors

$$\delta(K - K') = \frac{d\epsilon}{dK} \delta(\epsilon - \epsilon') \quad (1.40)$$

$$= \frac{\hbar^2 K}{\mu} \delta(\epsilon - \epsilon') \quad (1.41)$$

Les fonctions d'onde  $\Phi_\epsilon(R)$  auront le comportement asymptotique

$$\Phi_\epsilon(R) \sim \sqrt{\frac{2\mu}{\pi \hbar^2 K}} \Phi_K(R). \quad (1.42)$$

## 1.4 Différents types de transition

Nous venons de voir que, selon le signe de  $E$ , nous avons soit des *états liés*, soit des *états libres*. Il est donc possible de prévoir quatre types de transition entre les symétries moléculaires inférieure  $\Lambda''$  et supérieure  $\Lambda'$ , à savoir, des transitions de type *libre-libre*, *libre-lié*, *lié-libre* et *lié-lié*, plus connus en anglais comme free-free (ff), free-bound (fb), bound-free (bf) et bound-bound (bb), respectivement. Commençons par décrire les transitions de type *libre-lié* et ensuite nous en déduirons les autres types de transitions.

### 1.4.1 Transitions de type libre-lié

Dans ce cas, le coefficient d'absorption est obtenu en intégrant l'équation (1.18) sur tous les états initiaux ( $\epsilon'', J'', \Lambda''$ ) et en la sommant sur tous les états finals ( $\nu', J', \Lambda'$ ). Cette équation (1.18) devient

$$k_{if} = n_K^2 \frac{8\pi^3 \nu}{3c} \left( \frac{h^2}{2\pi\mu k_B T} \right)^{3/2} \sum_{\nu', J', m'} \int_0^\infty w d\mathbf{K}_i \exp\left(-\frac{\hbar^2 K_i^2}{2\mu k_B T}\right) |\langle f | \mathbf{e}\mathbf{r} | i \rangle|^2 \rho_f(E'). \quad (1.43)$$

L'état final est un état lié d'énergie  $E'$  et l'état initial est un état libre d'énergie  $E'' = \epsilon''$ . La densité d'état  $\rho_f(E')$  peut donc être remplacée par la fonction delta de Dirac [12]

$$\rho_f(E') = \delta(h\nu - h\nu_{if}), \quad (1.44)$$

avec  $\nu_{if}$  étant la fréquence de transition particulière entre les états moléculaires considérés qui est définie par

$$h\nu_{if} = E' - E'' + h\nu_0. \quad (1.45)$$

La fréquence  $\nu_0$  est la fréquence de résonance atomique. En remplaçant  $\int d\mathbf{K}_i \delta(h\nu - h\nu_{if})$  par la transformation [14]

$$\int d\mathbf{K}_i \delta(h\nu - h\nu_{if}) = \int d\Omega \int K_i^2 \frac{dK_i}{d\nu} \frac{1}{h} \delta(\nu - \nu_{if}) d\nu \quad (1.46)$$

$$= 4\pi \frac{K_i^2}{h} \frac{dK_i}{d\nu} \Big|_{\nu=\nu_{if}}, \quad (1.47)$$

l'équation (1.43) devient

$$k_{if} = n_K^2 \frac{8\pi^3 \nu}{3c} \left( \frac{h^2}{2\pi\mu k_B T} \right)^{3/2} \sum_{v,J',m'} w 4\pi \frac{K_i^2}{h} \frac{dK_i}{d\nu} \Big|_{\nu=\nu_{if}} \exp\left(-\frac{\hbar^2 K_i^2}{2\mu k_B T}\right) |\langle f | \mathbf{er} | i \rangle|^2. \quad (1.48)$$

Evaluons à présent l'élément de matrice  $\langle f | \mathbf{er} | i \rangle$ . D'après l'équation (1.21), on peut avoir

$$\langle f | \mathbf{er} | i \rangle = \iint \Psi_N'^*(\mathbf{R}) \Psi_{el}'^*(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \mathbf{er} \Psi_N''(\mathbf{R}) \Psi_{el}''(\mathbf{R}, \mathbf{r}) d\mathbf{R} d\mathbf{r}. \quad (1.49)$$

$$= \int \Psi_N'^*(\mathbf{R}) \left[ \int \Psi_{el}'^*(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \mathbf{er} \Psi_{el}''(\mathbf{R}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} \right] \Psi_N''(\mathbf{R}) d\mathbf{R} \quad (1.50)$$

$$= \int \Psi_N'^*(\mathbf{R}) \mathbf{D}_{if}(\mathbf{R}) \Psi_N''(\mathbf{R}) d\mathbf{R} \quad (1.51)$$

où  $\mathbf{D}_{if}(\mathbf{R})$  est l'opérateur moment dipolaire de transition défini par la relation

$$\mathbf{D}_{if}(\mathbf{R}) = \int \Psi_{el}'^*(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \mathbf{er} \Psi_{el}''(\mathbf{R}, \mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (1.52)$$

Dans le cas d'une symétrie sphérique, l'opérateur  $\mathbf{D}_{if}(\mathbf{R})$  est selon l'axe internucléaire  $\mathbf{R}$ . Nous l'écrivons alors sous la forme

$$\mathbf{D}_{if}(\mathbf{R}) = D(R) \mathbf{u}_R, \quad (1.53)$$

$\mathbf{u}_R$  étant le vecteur unitaire dans la direction du vecteur  $\mathbf{R}$ . D'après la relation (1.29), nous pouvons écrire alors

$$\Psi'_N(\mathbf{R}) = \frac{\Phi_{J'}(R)}{R} Y_{J'}^{m'}(\theta, \phi) \quad (1.54)$$

et

$$\Psi''_N(\mathbf{R}) = \frac{\Phi_{J''}(R)}{R} Y_{J''}^{m''}(\theta, \phi). \quad (1.55)$$

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  $\mathbf{K}_i$  selon la relation [14]

$$\Psi''_N(\mathbf{R}) = \frac{\sqrt{4\pi}}{K_i R} \sum_{J''} (2J'' + 1)^{\frac{1}{2}} i^{J''} \exp(i\delta_{J''}) \Phi_{J''}(R) Y_{J''}^0(\theta, \phi). \quad (1.56)$$

Le coefficient d'absorption donné par l'équation (1.48) devient

$$\begin{aligned} k_{if} &= n_K^2 \frac{8\pi^3 \nu}{3c} \left( \frac{h^2}{2\pi\mu k_B T} \right)^{3/2} \\ &\times \sum_{v', J'} \sum_{m', J''} w \frac{4\pi}{K_i^2} (2J'' + 1) \frac{4\pi K_i^2}{h} \frac{dK_i}{d\nu} \Big|_{\nu=\nu_{if}} \exp\left(-\frac{\hbar^2 K_i^2}{2\mu k_B T}\right) \\ &\times \left| \int \Phi_{J'}(R) D(R) \Phi_{J''}(R) dR \int Y_{J''}^{*0}(\theta, \phi) \mathbf{u}_R Y_{J'}^{m'}(\theta, \phi) d\Omega \right|^2 \end{aligned} \quad (1.57)$$

La seconde intégrale qui figure dans (1.57) ne prend des valeurs non nulles que pour  $J'' = J' \pm 1$  et  $m' = 0, \pm 1$  [15]. En sommant sur toutes les valeurs de  $J''$  et  $m''$ , nous obtenons finalement

$$\begin{aligned} k_{if}^{fb} &= n_K^2 \frac{8\pi^3 \nu}{3c} \left( \frac{h^2}{2\pi\mu k_B T} \right)^{3/2} \sum_{v', J'} 2w \left( \frac{2\mu}{\hbar K_i} \right) \exp\left(-\frac{\hbar^2 K_i^2}{2\mu k_B T}\right) \\ &\times [(J' + 1) |\langle \Phi_{J'}(R) | D(R) | \Phi_{J'-1}(R) \rangle|^2 \\ &+ J' |\langle \Phi_{J'}(R) | D(R) | \Phi_{J'+1}(R) \rangle|^2] \end{aligned} \quad (1.58)$$

Dans le cas où les fonctions d'onde radiales de l'élément initial sont normalisées par rapport à l'énergie, c'est-à-dire, qu'ils vérifient la relation suivante

$$\int \Phi_\epsilon(R) \Phi_{\epsilon'}(R) dR = \frac{\pi}{2} \delta(\epsilon - \epsilon'), \quad (1.59)$$

il faut alors multiplier le second membre de l'équation (1.58) par  $\pi\hbar^2 K_i/2\mu$ . On utilise souvent le coefficient d'absorption réduit  $k_r$  défini par  $k_r^{fb} = k_{if}^{fb}/n_K^2$  qui est donné par la relation

$$\begin{aligned}
k_r^{fb} &= \frac{8\pi^3\nu}{3c} \left( \frac{\hbar^2}{2\pi\mu k_B T} \right)^{3/2} \sum_{v', J'} w \exp\left(-\frac{\epsilon''}{k_B T}\right) \\
&\times [(J' + 1) |\langle \Phi_{v', J', \Lambda'}(R) | D(R) | \Phi_{\epsilon'', J'-1, \Lambda''}(R) \rangle|^2 \\
&+ J' |\langle \Phi_{v', J', \Lambda'}(R) | D(R) | \Phi_{\epsilon'', J'+1, \Lambda''}(R) \rangle|^2]. \tag{1.60}
\end{aligned}$$

Le paramètre  $w$ , qui représente tous les degrés de liberté du système étudié, est en fait le produit de deux termes  $w_1$  et  $w_2$ . Il s'écrit  $w = w_1 \cdot w_2$  où  $w_1$  renferme les degrés de liberté de rotation et de spin électronique et  $w_2$  est un facteur statistique lié au spin nucléaire. Le premier terme  $w_1$  est donné par [6]

$$w_1 = \frac{2 - \delta_{0, \Lambda' + \Lambda''}}{2 - \delta_{0, \Lambda''}} \frac{2S_{K_2} + 1}{(2S_K + 1)^2} \tag{1.61}$$

où  $\delta$  est le symbole de Kronecker et  $S_{K_2}$  et  $S_K$  étant, respectivement, les multiplicités de spin moléculaire et atomique. Le terme  $w_2$  est dû au fait que l'interaction a lieu entre deux particules indiscernables. Ainsi, si l'interaction de deux atomes de spin nucléaire  $I$  a lieu entre des états moléculaires singulets, alors  $w_2 = I/(2I + 1)$  pour les valeurs paires de  $J$  et  $w_2 = (I + 1)/(2I + 1)$  pour les valeurs impaires de  $J$ . Par contre, si l'interaction a lieu entre des états moléculaires triplets, nous avons juste l'inverse. Rappelons que pour le potassium  $^{39}\text{K}$ , le spin nucléaire  $I = 3/2$ .

## 1.4.2 Autres types de transition

Commençons par les transitions du type *libre-libre*. Dans ce cas, les états finals appartiennent à un continuum d'énergie défini par les états  $(\epsilon', J', \Lambda')$ . Pour obtenir le coefficient d'absorption relatif à ce type de transition, il faut remplacer les sommes sur les  $v', J'$  qui figurent dans l'équation (1.60) par  $\int \rho(\mathbf{K}_f) d\mathbf{K}_f$  où

$$\rho(\mathbf{K}_f) = \left( \frac{1}{2\pi} \right)^3 \tag{1.62}$$

est la densité des états finals. Si on veut calculer l'intégrale par rapport à l'énergie de l'état final, il faut remplacer  $\rho(\mathbf{K}_f) d\mathbf{K}_f$  par  $\rho(\epsilon') d\epsilon'$ . Sachant que

$$\rho(\mathbf{K}_f) d\mathbf{K}_f = 4\pi K_f^2 \rho(\mathbf{K}_f) dK_f \quad (1.63)$$

on obtient aisément

$$\rho(\epsilon') = \rho(\mathbf{K}_f) 4\pi K_f^2 \frac{dK_f}{d\epsilon'}. \quad (1.64)$$

On obtient alors

$$\rho(\epsilon') = 4\pi\mu (2\mu\epsilon')^{\frac{1}{2}}. \quad (1.65)$$

En tenant compte que les fonctions d'onde de l'état final sont normalisées par rapport à l'énergie, nous devons multiplier le second terme de l'équation (1.60) par  $\pi\hbar\sqrt{\epsilon'/2\mu}$ . Le coefficient d'absorption réduit pour les transitions libre-libre est donc donné par [7, 16]

$$\begin{aligned} k_r^{ff} &= \frac{8\pi^3\nu}{3c} \left( \frac{h^2}{2\pi\mu k_B T} \right)^{3/2} \sum_{J'} w \int_0^\infty d\epsilon' \exp\left(-\frac{\epsilon'}{k_B T}\right) \\ &\times [(J' + 1) |\langle \Phi_{\epsilon', J', \Lambda'}(R) | D(R) | \Phi_{\epsilon'', J'-1, \Lambda''}(R) \rangle|^2 \\ &+ J' |\langle \Phi_{\epsilon', J', \Lambda'}(R) | D(R) | \Phi_{\epsilon'', J'+1, \Lambda''}(R) \rangle|^2]. \end{aligned} \quad (1.66)$$

Des calculs similaires permettent de trouver le coefficient d'absorption réduit pour les transitions de type *lié-libre* et *lié-lié*. Ces coefficients sont respectivement donnés par les deux relations [17]

$$\begin{aligned} k_r^{bf} &= \frac{8\pi^3\nu}{3c} \left( \frac{h^2}{2\pi\mu k_B T} \right)^{3/2} \sum_{v'', J''} w \exp\left(-\frac{E_{v'', J''}}{k_B T}\right) \\ &\times [(J'' + 1) |\langle \Phi_{\epsilon', J''-1, \Lambda'}(R) | D(R) | \Phi_{v'', J'', \Lambda''}(R) \rangle|^2 \\ &+ J'' |\langle \Phi_{\epsilon', J''+1, \Lambda'}(R) | D(R) | \Phi_{v'', J'', \Lambda''}(R) \rangle|^2] \end{aligned} \quad (1.67)$$

et

$$\begin{aligned}
k_r^{bb} &= \frac{8\pi^3\nu}{3hc} \left( \frac{h^2}{2\pi\mu k_B T} \right)^{3/2} \sum_{v'', J''} \sum_{v'} w \exp \left( -\frac{E_{v'', J''}}{k_B T} \right) \\
&\times \left[ (J'' + 1) |\langle \Phi_{v', J''-1, \Lambda'}(R) | D(R) | \Phi_{v'', J'', \Lambda''}(R) \rangle|^2 \right. \\
&\left. + J'' |\langle \Phi_{v', J''+1, \Lambda'}(R) | D(R) | \Phi_{v'', J'', \Lambda''}(R) \rangle|^2 \right] g(\nu - \nu_{\text{tr}}). \quad (1.68)
\end{aligned}$$

Dans cette dernière équation,  $g(\nu - \nu_{\text{tr}})$  est une fonction de forme qui a la dimension de l'inverse d'une fréquence avec  $\nu_{\text{tr}}$  étant la fréquence de transition définie par

$$h\nu_{\text{tr}} = E_{v', J', \Lambda'} - E_{v'', J'', \Lambda''} + h\nu_0$$

où  $\nu_0$  est la fréquence de transition atomique. Dans ce travail, la fonction  $g(\nu - \nu_{\text{tr}})$  est approximée à  $\frac{1}{\Delta\nu}$  où  $\Delta\nu$  est le pas (bin size) choisi pour les valeurs de la fréquence. Pour une fréquence de transition donnée  $\nu_i$ , on comptabilise toutes les valeurs de  $\nu$  comprises entre  $\left(\nu_i + \frac{\Delta\nu}{2}\right)$  et  $\left(\nu_i - \frac{\Delta\nu}{2}\right)$ .

Enfin, pour calculer les éléments de matrice qui figurent dans les équations (1.60), (1.66), (1.67) et (1.68), il nous faut connaître les valeurs des moments dipolaires de transition et les fonctions d'onde radiales. Ces dernières sont obtenues en résolvant numériquement l'équation d'onde radiale (1.31), mais pour cela il nous faut connaître les potentiels d'interaction  $V(R)$ .

Le prochain Chapitre sera alors consacré à la construction de ces potentiels d'interaction ainsi qu'à la construction des moments dipolaires de transition.



# Chapitre 2

## Potentiels et moments dipolaires de transition

Le calcul des différents types de transition est conditionné, selon les équations (1.60), (1.66), (1.67) et (1.68), par la connaissance des potentiels d'interaction  $V(R)$  et des moments dipolaires de transition (TDM)  $D(R)$ . Le but de ce Chapitre est donc de construire ces potentiels et TDM.

### 2.1 Potentiels diatomiques

#### 2.1.1 Généralités

Il est bien connu que généralement deux atomes s'attirent mutuellement quand ils sont éloignés l'un de l'autre et, par contre, se repoussent quand ils sont très proches. Il est alors d'usage de classer les forces interatomiques en deux types, à savoir les forces à courte distance et les forces à grande distance.

##### A. Forces à courte distance

Ces forces sont généralement de nature répulsive et sont principalement dues, aux petites distances, au recouvrement des nuages électroniques des deux atomes. Elles sont également dues à l'interaction d'échange imposée par le principe d'exclusion de Pauli.

Ces forces se manifestent quand les deux atomes en interaction sont suffisamment rapprochés. Le potentiel d'interaction augmente brusquement quand la distance entre les deux noyaux décroît. La forme la plus adéquate et la plus simple pour représenter ce potentiel d'interaction a été proposée par Born et Mayer [18]. Elle a une dépendance exponentielle et s'écrit

$$V(R) \sim A \exp(-BR) \quad (2.1)$$

où  $A$  et  $B$  sont des paramètres constants.

## B. Forces à longue distance

Ce sont des forces fondamentales à la compréhension d'une importante variété de phénomènes physiques et ont fait l'objet d'importantes études théoriques et expérimentales durant ces dernières décennies. Ces interactions sont en grande partie attribuées à trois différentes contributions.

- **Forces électrostatiques** : Elles résultent de l'interaction de divers moments multipolaires : les charges électriques, les moments dipolaires, les moments quadripolaires, et ainsi de suite. Les formes analytiques des potentiels qui gouvernent les interactions entre les moments sont déduites de l'application directe de la loi électrostatique de Coulomb.

- **Forces à induction** : Elles proviennent de l'interaction d'une particule chargée avec un atome neutre. Dans un tel cas, la particule induit dans l'atome un moment dipolaire. On aura alors une énergie d'interaction entre particule chargée et un moment dipolaire induit.

- **Forces de dispersion** : Elles ont lieu entre deux atomes neutres. Dans ce cas, aucun des deux atomes n'a de moment dipolaire permanent et la source de l'énergie attractive est relativement difficile à percevoir. Bien qu'un atome peut ne pas posséder un moment dipolaire permanent, ses électrons sont en mouvement incessant de sorte que la densité des électrons dans un atome oscille continuellement dans l'espace et dans le temps. En conséquence, tout atome possède à chaque instant un dipôle électrique instantané qui fluctue lorsque la densité des électrons fluctue. Ce dipôle instantané dans un atome induit un autre dipôle instantané dans le second atome, qui vont tous les deux interagir pour produire une énergie attractive appelée énergie de dispersion. En d'autres termes, l'énergie

de dispersion est le résultat des corrélations entre les fluctuations des densités de charge dans chaque atome. Ces potentiels d'interaction ont la forme d'une série de puissance inverse par rapport à la distance des deux atomes [19]

$$V(R) = -\sum_n \frac{C_n}{R^n} \quad (2.2)$$

où  $n \geq 2$  est un nombre entier. Les constantes  $C_n$  sont appelées coefficients de dispersion. Elles sont déterminées par l'étude théorique des états électroniques du dimère atomique considéré à la dissociation.

Pour plus de détails concernant les forces à petite et grande distance, le lecteur pourra consulter les ouvrages cités en référence [20, 21] où un traitement quantique très détaillé y est exposé.

### 2.1.2 Courbes d'énergie potentielle du système $K_2$

Pour construire les courbes de potentiel, nous allons diviser la distance de séparation internucléaire  $R$  en trois principales régions.

#### A. Région des courtes distances

Elle correspond aux valeurs de  $R$  pour lesquelles  $0 \leq R \leq R_s$  où  $R_s$  est la première distance de séparation de l'ensemble de données pris pour la construction de  $V(R)$ . Dans cette zone, les potentiels d'interaction sont purement répulsifs et ont la forme exponentielle donnée par l'équation (2.1).

Les constantes  $A$  et  $B$  sont déterminées par les conditions de continuité que nous imposons au potentiel et à sa première dérivée au point  $R = R_s$ . Ceci se traduit par les deux relations

$$B = -\frac{1}{V(R_s)} \left. \frac{dV(R)}{dR} \right|_{R=R_s} \quad (2.3)$$

$$A = V(R_s) \exp(+BR_s). \quad (2.4)$$

## B. Région des grandes distances

Elle correspond aux valeurs de  $R$  pour lesquelles  $R \geq R_L$  où  $R_L$  est la dernière distance de séparation de l'ensemble de données pris pour la construction de  $V(R)$ . Dans cette région, les potentiels sont généralement attractifs et ont la forme donnée par l'équation (2.2).

Pour les états moléculaires correspondant à l'asymptote fondamentale  $4s + 4s$ , le potentiel  $V(R)$  est donné par

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

si on se limite aux trois premiers termes de la sommation. Pour les états moléculaires correspondant à l'asymptote excitée  $4p + 4s$ , il est donné par

$$V(R) = -\frac{C_3}{R^3} - \frac{C_6}{R^6} - \frac{C_8}{R^8}. \quad (2.6)$$

Pour notre construction, nous avons adopté les coefficients de dispersion de Marinescu *et al.* [22] pour les états fondamentaux et ceux de Marinescu et Dalgarno [23] pour les états excités. Pour le cas des six courbes d'énergie potentielle que nous comptons construire, ces coefficients  $C_n$  sont listés dans le Tableau 2.1.

## C. Région intermédiaire

Elle correspond aux valeurs de  $R$  comprises entre  $R = R_s$  et  $R = R_L$ . Pour cette région, nous utilisons les valeurs des énergies de potentiel obtenues de la littérature. Ces valeurs sont soit expérimentales, soit *ab initio*.

Les résultats expérimentaux sont déduits à partir de mesures spectroscopiques des molécules diatomiques, appelé méthode de Rydberg, Klein et Rees (RKR). Par contre, les valeurs *ab initio* résultent d'un traitement quantique théorique du problème moléculaire. Les méthodes *ab initio* se basent sur l'approximation de Born-Oppenheimer et utilisent en général la théorie du champ auto-consistant (SCF) de Hartree-Fock. C'est une méthode

TAB. 2.1 – Coefficients de dispersion (en u.a.) adoptés pour le système fondamental et excité du  $K_2$ .

Système	Symétrie moléculaire	$C_3$	$10^{-3} \times C_6$	$10^{-5} \times C_8$	$10^{-7} \times C_{10}$
K(4s – 4s)	$X \ ^1\Sigma_g^+$		3.813	4.096	5.248
	$a \ ^3\Sigma_u^+$		3.813	4.096	5.248
K(4p – 4s)	$A \ ^1\Sigma_u^+$	17.33	9.393	19.75	
	$b \ ^3\Sigma_g^+$	17.33	9.393	19.75	
	$B \ ^1\Pi_u$	–8.665	6.291	7.623	
	$c \ ^3\Pi_g$	–8.665	6.291	7.623	

itérative qui consiste à minimiser les valeurs de l'énergie en choisissant un critère de convergence. Certaines méthodes vont au delà de la théorie de Hartree-Fock. Elles sont appelées les méthodes post Hartree-Fock. Elles permettent de calculer les énergies de corrélation (limites de la théorie de H-F). On trouve plusieurs modèles que nous citons ci-dessous.

- méthode d'interaction de configuration (CI) avec ses trois variantes, IC complète (full CI), IC limitées et IC par perturbation. C'est sur cette troisième variante que se base le code CIPSI utilisé par la référence [24] ;
- méthodes perturbatives, Many Body Perturbation Theory (MBPT<sub>(n)</sub>) ou Moller-Plesset MP-*n*;
- méthodes de type liason de valence ou *valence bound* ;
- méthodes multiconfigurations ou multireferences MC-SCF et MR-CI ;
- méthodes de type *coupled cluster*.

#### D. Construction des potentiels

Pour le choix des points de potentiel à partir desquels nous avons construit les courbes d'énergie potentielle, nous avons adopté la construction faite par Reggami et Bouledroua [25, 26]. Ces auteurs ont bati leurs potentiels de la manière suivante.

- Etat  $X \ ^1\Sigma_g^+$  : Ils ont utilisé les données de la Réf. [27] dans le domaine des distances

$1.89a_0 \leq R \leq 3.78a_0$ , en les extrapolant avec un ensemble de données RKR de Heinze *et al.* [28] entre  $R = 5.48a_0$  et  $R = 13.60a_0$ . Pour  $13.97a_0 \leq R \leq 20.91a_0$ , ils ont adopté la construction de Côté *et al.* [29]. Rappelons que  $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$  est le rayon de Bohr.

- Etat  $a \ ^3\Sigma_u^+$  : Concernant la construction de ce potentiel, Reggami et Bouledroua ont adopté la courbe d'énergie potentielle construite par Côté *et al.* [29].
- Etat  $A \ ^1\Sigma_u^+$  : Pour cette symétrie, le potentiel a été construit à partir des données *ab initio* d'Aubert-Frécon [24] dans deux domaines de distances,  $5.4a_0 \leq R \leq 5.8a_0$  et  $17.6a_0 \leq R \leq 25.2a_0$ , complétés par un domaine intermédiaire de données RKR de Ross [30] pour  $5.96a_0 \leq R \leq 16.04a_0$ .
- Etat  $B \ ^1\Pi_u$  : Ce potentiel a été construit à partir des données *ab initio* d'Aubert-Frécon [24] dans deux domaines de distance,  $5.4a_0 \leq R \leq 6.0$  et  $14.4a_0 \leq R \leq 26.2a_0$ , qu'ils ont extrapolé avec un intervalle intermédiaire de données RKR de Heinze *et al.* [28] pour  $6.26a_0 \leq R \leq 12.3a_0$ .
- Etats  $b \ ^3\Sigma_g^+$  et  $c \ ^3\Pi_g$  : La construction de ces deux potentiels est basée sur des données exclusivement *ab initio* fournies par Aubert-Frécon [24] dans le domaine des distances  $5.4a_0 \leq R \leq 25.2a_0$ .

Pour que les courbes de potentiel soient correctement construites, les trois régions décrites ci-dessus sont reliées entre elles d'une manière parfaitement lisse et ceci en effectuant sur l'ensemble des données disponibles une interpolation numérique avec la procédure *cubic spline* qui s'avère être la plus efficace pour ce type de courbe [31]. Par ailleurs, les constantes  $A$  et  $B$  qui figurent dans l'équation (2.1) ont été calculées numériquement pour chaque type de symétrie moléculaire. Ces constantes sont données dans le Tableau 2.2.

Les potentiels ainsi construits sont représentés sur la Figure 2-1. Les principales caractéristiques de ces potentiels sont résumées dans le Tableau 2.3 où nous représentons quelques paramètres spectroscopiques, telles 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  $X$ . Ces paramètres sont comparés avec ceux obte-

TAB. 2.2 – Valeurs des paramètres constants  $A$  et  $B$  qui apparaissent dans l'équation (2.1).

Etats moléculaires	$A$	$B$
$X \ ^1\Sigma_g^+$	82.47	1.560
$a \ ^3\Sigma_u^+$	$3.538 \times 10^6$	3.673
$A \ ^1\Sigma_u^+$	3.406	0.832
$b \ ^3\Sigma_g^+$	13.83	1.127
$B \ ^1\Pi_u$	23.56	1.254
$c \ ^3\Pi_g$	23.07	1.156

nus par d'autres auteurs. De plus, nous avons représenté dans la Figure 2-2 les courbes de différence de potentiel entre l'état fondamental et l'état excité en fonction de la distance internucléaire  $R$  pour chaque transition permise.

Ces courbes sont d'une très grande importance pour l'étude du spectre d'absorption. En effet, d'après la théorie semi-classique [4], les éventuelles apparitions de satellites dans le spectre d'absorption sont le résultat de l'existence d'extrema dans les courbes de différence de potentiel. Les positions de ces satellites dans le spectre sont attendues pour les valeurs des longueurs d'onde qui correspondent aux valeurs des énergies de ces extrema  $\Delta V(R) = V'(R) - V''(R)$ . La Figure 2-2 montre que les courbes  $(A - X)$ ,  $(b - a)$  et  $(b - c)$  présentent respectivement des extrema pour les valeurs  $\Delta V_{A-X} = 0.0432$  u.a.,  $\Delta V_{b-a} = 0.041$  u.a. et  $\Delta V_{c-a} = 0.0636$  u.a. correspondant respectivement aux longueurs d'onde 1054.95 nm, 1112.80 nm et 717.05 nm. Remarquons enfin que la courbe  $(B - X)$  n'admet pas d'extremum.

## 2.2 Moments dipolaires de transition

Les moments dipolaires de transition (transition dipole moments, TDMs)  $D(R)$  sont pratiquement construits de la même manière que les courbes d'énergie potentielle et le

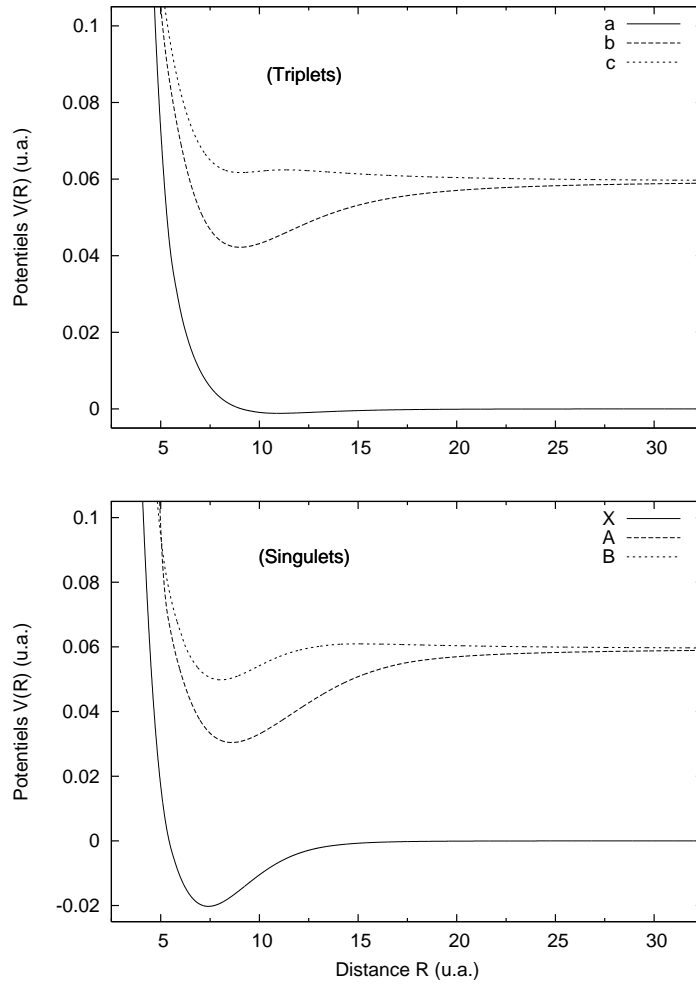


FIG. 2-1 – Courbes d'énergie potentielle construites des états fondamentaux et excités, singulets et triplets, du système  $K_2$ .



TAB. 2.3 – Paramètres spectroscopiques des états fondamentaux et excités du système  $K_2$  comparés avec d'autres résultats.

États moléculaires	$D_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$R_e$ ( $a_0$ )	$T_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Réfs.
$X \ ^1\Sigma_g^+$	4447	7.41		Ce travail
	4451	7.62		[32]
	4441	7.40		[33]
	4332	7.35		[34]
$a \ ^3\Sigma_u^+$	253	10.91	4194	Ce travail
		10.83		[32]
	253	10.82	4091	[34]
				[35]
$A \ ^1\Sigma_u^+$	6365	8.60	11124	Ce travail
	6328	8.59	11108	[33]
	6314	8.56	11041	[34]
		8.62	11106	[36]
	6332	8.59		[37]
		8.61	11106	[38]
$B \ ^1\Pi_u$	1907	8.03	15583	Ce travail
	2094	8.00	15377	[28]
	1908	7.98	15447	[34]
		7.94	15377	[36]
	1887	8.00		[39]
$b \ ^3\Sigma_g^+$	3784	8.98	13706	Ce travail
	3786	8.98	13570	[34]
	3791	8.98		[39]
	3630	9.01		[40]

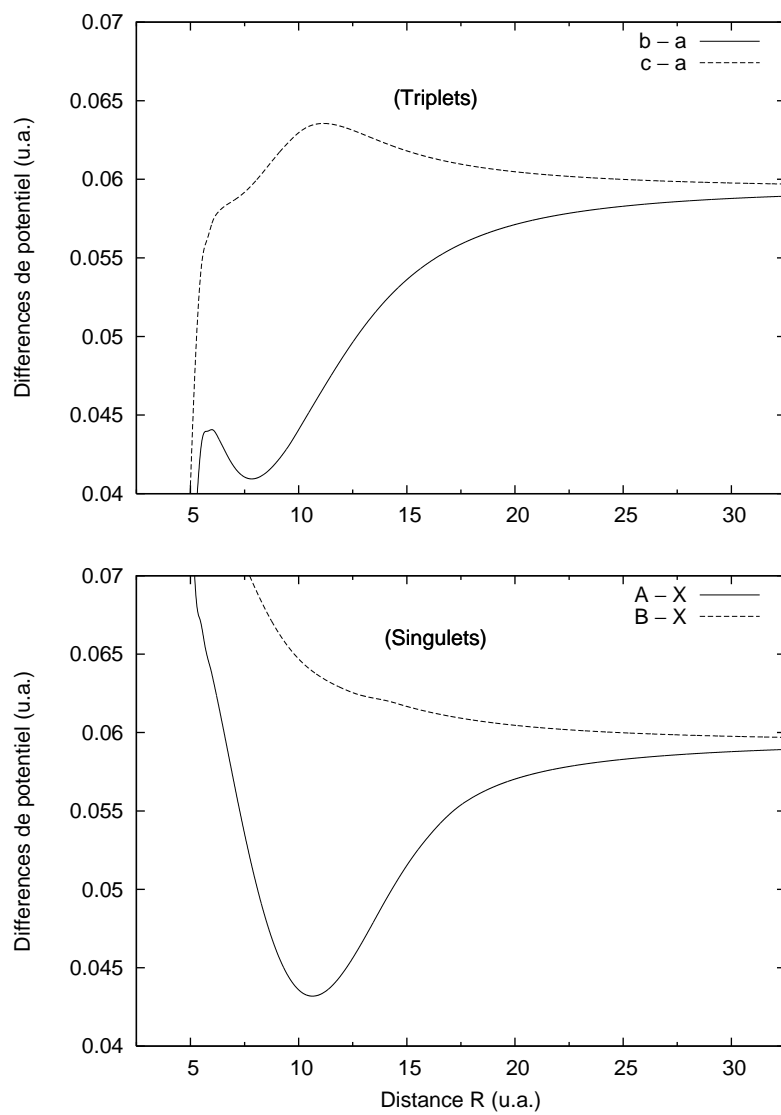


FIG. 2-2 – Différences de potentiel des états singulets et triplets en fonction de la distance internucléaire  $R$ .

domaine des séparations internucléaires  $R$  est également subdivisé en trois régions distinctes.

La partie intermédiaire est reliée aux formes analytiques dans le domaine des grandes et petites distances internucléaires en utilisant la même méthode d'interpolation, à savoir *cubic spline*. Pour les petites distances, nous imposons aux moments dipolaires de transition d'avoir un comportement linéaire [7], i.e.,

$$D(R) = a + bR. \quad (2.7)$$

Les valeurs de  $a$  et  $b$  sont déterminées en utilisant la condition de continuité de la fonction des TDMs et de sa première dérivée au premier point de données  $R_s$ . Par contre, pour les grandes distances, nous adoptons la forme asymptotique proposée par Marinescu et Dalgarno [23]

$$D(R) = D_\infty + \frac{\alpha}{R^3}. \quad (2.8)$$

Ces auteurs aboutissent par des calculs purement quantiques aux valeurs  $\alpha = +615.54$  pour les transitions  $\Sigma\Sigma$  et  $\alpha = -307.77$  pour les transitions  $\Sigma\Pi$ . Quant à la constante  $D_\infty$ , qui représente la valeur des moments dipolaires de transition quand  $R \rightarrow \infty$ , ils trouvent  $D_\infty = 4.1630$ , une valeur comparable à  $D_\infty = 4.1775$  déjà proposée par Hameed *et al.* [41]. Pour la région intermédiaire, nous utilisons les valeurs *ab initio* qui nous ont été fournies par Aubert-Frécon [24] et calculées par une méthode similaire à celle utilisée dans la détermination des potentiels. Ces valeurs sont listées dans le Tableau 2.4 en fonction des distances internucléaires  $R$ . Les courbes des TDMs ainsi contruites sont présentées sur la Figure 2-3. Nous y présentons aussi, à titre de comparaison, les valeurs théoriques de Aymar [42] pour la transition  $X - B$ .

À présent, nous disposons de toutes les grandeurs physiques nécessaires pour la détermination du coefficient de photoabsorption qui est en fait le but principal de cette thèse. Mais avant d'entamer ce calcul, nous avons voulu vérifier l'exactitude et la fiabilité de nos courbes de potentiel et des moments dipolaires de transition que nous avons construits. Pour cela, nous allons calculer quelques paramètres physiques qui découlent de ces deux grandeurs et les comparer avec des résultats expérimentaux ou théoriques déjà publiés.

Plus précisément, le prochain Chapitre sera consacré à l'examen des niveaux rotationnel-vibrationnels des différents potentiels, des durées de vie des états excités et de la variation avec la température du coefficient de diffusion d'atomes de potassium excités diffusant dans un gaz parent.

TAB. 2.4 – Données *ab initio* adoptées pour la construction des moments dipolaires de transition  $D(R)$  du potassium. Ces données sont fournies par Aubert-Frécon [24].

Distance $R$	Singulet		Triplet	
	$A \leftarrow X$	$B \leftarrow X$	$b \leftarrow a$	$c \leftarrow a$
4.00			3.815	
4.50			3.931	
5.00			4.125	
5.50			4.313	2.618
6.00	3.959	3.462	4.144	2.712
6.50	4.103	3.480	4.550	2.821
7.00	4.243	3.506	4.655	2.899
7.50	4.391	3.541	4.740	2.977
8.00	4.538	3.580	4.800	3.067
8.50	4.673	3.632	4.823	3.174
9.00	4.784	3.682	4.826	3.301
9.50	4.863	3.733	4.808	3.443
10.0	4.904	3.783	4.775	3.585
11.0	4.869	3.874	4.684	3.809
12.0	4.723	3.943	4.584	3.928
13.0	4.551	3.992	4.492	3.989
14.0	4.413	4.024	4.416	4.023
15.0	4.328	4.047	4.358	4.046
16.0	4.283	4.063	4.315	4.063
17.0	4.258	4.076	4.283	4.076
18.0	4.243	4.086	4.258	4.086
19.0	4.231	4.095	4.240	4.094
20.0	4.220	4.101	4.226	4.101
22.0	4.202	4.111	4.204	4.111
24.0	4.190	4.119	4.190	4.119
26.0	4.180	4.124	4.180	4.124
28.0	4.173	4.128	4.173	4.128
30.0	4.168	4.131	4.167	4.131
34.0	4.160	4.136	4.160	4.136

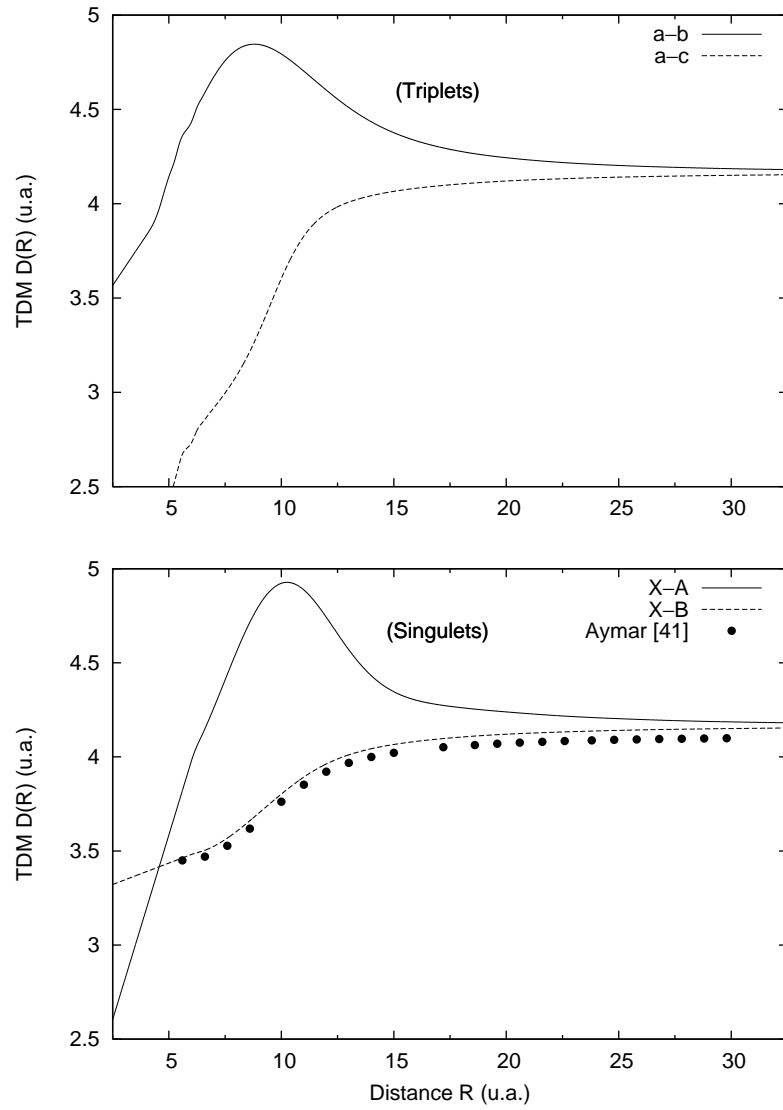


FIG. 2-3 – Courbes des moments dipolaires de transition  $D(R)$  en fonction de la distance internucléaire  $R$ .

# Chapitre 3

## Calculs préliminaires

Ainsi, ayant construit les potentiels interatomiques et les moments dipolaires de transition, il est judicieux, avant d'entamer les calculs du coefficient de photoabsorption et d'examiner les effets de la température sur les éventuelles structures satellitaires, de vérifier la qualité des constructions et d'évaluer l'exactitude des paramètres qui peuvent en découler.

### 3.1 Etats ro-vibrationnels

Nous avons vu au premier Chapitre que le mouvement des noyaux est décrit par l'équation d'onde radiale (1.31) que nous réécrivons sous la forme

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

Les valeurs de  $E_{v,J}$  sont tout simplement obtenues en résolvant numériquement cette équation.

#### 3.1.1 Etats sans rotation

Si l'état électronique considéré est lié, le potentiel  $V(R)$  possède alors un minimum  $V(R_e) = -D_e$  à une certaine séparation  $R_e$ . Dans ce cas, ce potentiel peut être développé

en puissances de  $(R - R_e)$  autour de  $R = R_e$

$$V(R) = V(R_e) + (R - R_e) \left. \frac{dV(R)}{dR} \right|_{R=R_e} + \frac{1}{2}(R - R_e)^2 \left. \frac{d^2V(R)}{dR^2} \right|_{R=R_e} + \dots \quad (3.2)$$

Le deuxième terme étant nul car le potentiel  $V(R)$  présente un extrémum en  $R = R_e$ . Si on néglige les termes d'ordre supérieur à deux, le potentiel s'écrit

$$V(R) \approx V(R_e) + \frac{1}{2}k(R - R_e)^2 \quad (3.3)$$

où

$$k = \left. \frac{d^2V(R)}{dR^2} \right|_{R=R_e} . \quad (3.4)$$

Dans ce cas, l'équation purement radiale (3.1) devient l'équation d'un oscillateur harmonique [11]. L'énergie de vibration est, dans un premier ordre, donnée par

$$G_{\text{vib}} = \hbar\omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right), \quad (3.5)$$

$v$  est le nombre quantique de vibration qui peut prendre des valeurs entières et  $\omega_e = \sqrt{k/\mu}$  est la pulsation de vibration. Dans cette approximation, nous remarquons que les niveaux d'énergie sont équidistants. Réellement, ces niveaux ne sont pas également espacés, mais ils se ressèrent de plus en plus quand  $v$  augmente. Alors, pour mieux décrire ces énergies de vibration, il faut tenir compte des termes d'ordre supérieur à deux dans le développement du potentiel. Dans ce cas, l'énergie  $G_{\text{vib}} = G(v, J = 0)$  sera donnée par une série en puissance de  $(v + \frac{1}{2})$

$$G_{\text{vib}} = \hbar\omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots, \quad (3.6)$$

$\omega_e x_e$  et  $\omega_e y_e$  sont les premiers coefficients d'anharmonicité.

### 3.1.2 Etats sans vibration

Supposons maintenant que les noyaux sont fixés à une distance  $R$  fixe. La problème sera donc décrit par les angles polaire  $\theta$  et azimutal  $\phi$  et l'état quantique du système est



donné par une fonction d'onde angulaire. L'équation (1.28) s'écrit alors en tenant compte des équations (1.29) et (1.30)

$$\left[ \frac{J^2}{2\mu R^2} - E_{\text{rot}} \right] Y_J^m(\theta, \phi) = 0. \quad (3.7)$$

Les énergies de rotation s'expriment alors par

$$E_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} J(J+1) \quad (3.8)$$

$$= BJ(J+1) \quad (3.9)$$

où

$$B = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2}. \quad (3.10)$$

### 3.1.3 Cas général

Dans le cas où il y a à la fois rotation et vibration du dimère, l'énergie du système découle de la somme des énergies rotationnelles et vibrationnelles.

Mais avant cela, il est impératif d'introduire quelques corrections qui concernent l'énergie de rotation. En effet, la molécule n'est pas un rotateur rigide. Par conséquent, la variation  $(R - R_e)$  de la distance moyenne change le moment d'inertie de la molécule et, par suite, l'énergie de rotation sera affectée. C'est l'origine physique de la correction de l'énergie de rotation. On aura alors un couplage rotation-vibration. Tout se passe donc comme si à chaque niveau de vibration est associée une constante de rotation effective  $B_v$  dépendant de  $v$ . L'énergie de rotation devient [6]

$$F_v(J) = B_v J(J+1) - D_v [J(J+1)]^2 + H_v [J(J+1)]^3 + \dots \quad (3.11)$$

où  $B_v$  est la constante de rotation et  $D_v$ ,  $H_v$ ,  $\dots$ , sont les constantes de distorsion. L'énergie de rotation-vibration sera donnée par

$$E_{v,J} = G(v, J=0) + F_v(J). \quad (3.12)$$

Pour la détermination des niveaux rotationnels-vibrationnels de chacun nos états, nous avons adopté le code de calcul élaboré par LeRoy [43]. Plus précisément, nous avons utilisé, avec quelques modifications que nous avons introduites, son sous-programme ALF (Automatic Level Finder) du package Level v. 7.4 destiné à la recherche automatique des états ro-vibrationnels d'un potentiel donné.

Nos résultats, pour les états vibrationnels sans rotation ( $J = 0$ ), sont résumés dans le Tableau 3.1. Les calculs montrent en particulier que l'état  $c^3\Pi_g$  ne possède aucun état lié. Ceci est dû au fait que son potentiel est purement répulsif. Toutefois, il présente quatre états quasi-liés, i.e., des états liés avec des énergies positives. Dans les Tableaux 3.2, 3.3 et 3.4, nous comparons nos résultats avec ceux obtenus par d'autres auteurs.

## 3.2 Durées de vie des états excités

L'une des meilleures techniques, utilisées pour s'assurer à la fois de la qualité et de la fiabilité des courbes d'énergie potentielle  $V(R)$  et des moments dipolaires de transition  $D(R)$ , est le calcul de la durée de vie  $\tau$  des états liés de rotation-vibration. L'intérêt de ce calcul réside dans le fait que la détermination de  $\tau$  sollicite à la fois  $V(R)$  et  $D(R)$ .

La durée de vie d'un niveau d'énergie lié  $(v', J', \Lambda')$  est donnée par l'inverse de la probabilité d'émission spontanée totale par unité de temps  $\mathcal{A}(v', J', \Lambda')$  [12]

$$\tau = \frac{1}{\mathcal{A}(v', J', \Lambda')}. \quad (3.13)$$

Considérons un niveau lié supérieur, défini par les nombres quantiques  $(v', J', \Lambda')$ , relatif à un état moléculaire excité peuplé à l'instant  $t = 0$  par  $N$  molécules. Ces molécules peuvent transiter vers tous les états liés  $(v'', J'', \Lambda'')$  ou libres  $(\epsilon'', J'', \Lambda'')$  d'un état moléculaire inférieur si la transition vers cet état est permise par les règles de selection quantiques.

En admettant que  $J' \simeq J'' = J$ , la probabilité d'émission spontanée totale par unité de temps est alors la somme des probabilités d'émission spontanée par unité de temps,  $\mathcal{A}(v', J, \Lambda'; v'', J, \Lambda'')$ , d'un niveau lié supérieur  $(v', J, \Lambda')$  vers un niveau lié inférieur

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

$v$	$a \ ^3\Sigma_u^+$	$A \ ^1\Sigma_u^+$	$B \ ^1\Pi_u$	$b \ ^3\Sigma_g^+$	$c \ ^3\Pi_g$	
0	-4400.93	-242.00	-6332.60	-2027.77	-3755.96	+515.27
1	-4309.17	-221.31	-6226.18	-2001.50	-3696.64	+555.84
2	-4218.09	-201.60	-6192.11	-1927.95	-3637.79	+592.91
3	-4127.66	-182.79	-6122.37	-1855.07	-3579.41	+625.35
4	-4037.89	-164.92	-6025.97	-1782.90	-3521.53	
5	-3948.79	-147.98	-5983.91	-1711.43	-3464.11	
6	-3860.37	-131.99	-5915.18	-1640.68	-3407.17	
7	-3772.62	-116.93	-5846.78	-1570.65	-3350.71	
8	-3685.57	-102.80	-5778.71	-1501.37	-3294.73	
9	-3599.20	-89.62	-5710.96	-1432.82	-3239.23	
10	-3513.52	-77.38	-5643.56	-1365.04	-3184.20	
15	-3095.75	-30.30	-5311.44	-1038.08	-2916.29	
20	-2696.29	-5.86	-4987.51	-732.57	-2660.45	
25	-2316.16	-0.33	-4671.76	-451.21	-2416.84	
30	-1956.44		-4364.19	-197.77	-2185.65	
40	-1305.31		-3773.95	+204.50	-1761.31	
50	-759.41		-3217.62		-1389.13	
60	-342.06		-2696.56		-1070.31	
70	-86.68		-2213.23		-804.69	
80	-3.38		-1771.10		-590.14	
90			-1375.14		-422.41	
100			-1027.28		-295.50	
150			-159.07		-33.77	
200			-14.78		-2.82	
239			-3.14			

TAB. 3.2 – Niveaux vibrationnels sans rotation  $E(v, J = 0)$ , en  $\text{cm}^{-1}$ , de l'état fondamental  $X^1\Sigma_g^+$ , comparés avec d'autres résultats. Ces valeurs sont mesurées par rapport au minimum du potentiel.

$v$	Ce travail	[38]	[44]	[35]
0	46.116	46.097	46.094	
5	498.256	498.214	498.208	
10	933.528	933.471	933.472	
15	1351.300	1351.247	1351.251	
20	1750.760	1750.729	1750.744	
25	2130.885	2130.901	2130.941	
30	2490.612	2490.517	2490.585	
35	2828.101	2828.059	2828.122	
40	3141.737	3141.682	3141.659	
45	3429.149	3429.149		
50	3687.644	3687.749		
74	4412.462			4415.357
75	4421.142			4424.172
76	4428.269			4431.410
77	4433.950			4437.198
78	4438.262			4441.683
79	4441.427			4445.032
80	4443.668			4447.414
81	4445.159			4448.982

TAB. 3.3 – Niveaux vibrationnels sans rotation  $E(v, J = 0)$ , en  $\text{cm}^{-1}$ , de l'état fondamental  $a^3\Sigma_u^+$ , comparés avec d'autres résultats. Ces valeurs sont mesurées par rapport au minimum du potentiel.

$v$	Ce travail	[35]	[44]
0	10.738		10.720
2	51.144		51.122
4	87.818		87.792
6	120.754		120.726
8	149.935		149.903
10	175.359		175.304
12	197.016		196.912
14	214.907	214.893	214.736
15	222.437	222.425	222.239
16	229.025	229.018	228.813
17	234.713	234.671	234.465

TAB. 3.4 – Niveaux vibrationnels sans rotation  $E(v, J = 0)$ , en  $\text{cm}^{-1}$ , de deux états excités, comparés avec d’autres résultats. Ces valeurs sont mesurées par rapport au minimum du potentiel.

$v$	$A \ ^1\Sigma_u^+$		$B \ ^1\Pi_u$		
	Ce travail	[44]	Ce travail	[44]	[28]
0	35.328	35.193	37.335	37.342	37.342
1	105.741	105.358	111.614	111.569	111.570
2	175.818	175.212	185.163	185.121	185.123
3	245.553	244.756	258.036	257.989	257.990
4	314.954	313.989	330.214	330.161	330.163
5	384.015	382.909	401.682	401.628	401.630
10	724.365	722.802	748.069	748.016	748.019
15	1056.481	1054.773	1075.030	1074.977	1074.981
20	1380.413	1378.725	1380.543	1380.491	1380.497
25	1696.168	1694.560	1661.902	1661.841	1661.851
30	2003.731	2002.179	1915.341	1915.242	1915.274
40	2593.975	2592.375	2317.605		
50	3150.308				
100	5340.642				
150	6208.860				
200	6353.149				
239	6364.784				

$(v'', J, \Lambda'')$  ajoutée à la somme des probabilités d'émission spontanée par unité de temps,  $\mathcal{A}(v', J, \Lambda'; \epsilon'', J, \Lambda'')$ , d'un niveau lié supérieur  $(v', J, \Lambda')$  vers un niveau libre inférieur  $(\epsilon'', J, \Lambda'')$ . Si les états de la symétrie moléculaire  $\Lambda'$  peuvent transiter vers plusieurs symétries  $\Lambda''$ , il faut dans ce cas sommer aussi sur toutes les symétries permises. En d'autres termes, ceci se traduit par la somme [45]

$$\mathcal{A}(v', J, \Lambda') = \sum_{v'', \Lambda''} \mathcal{A}(v', J, \Lambda'; v'', J, \Lambda'') + \sum_{\Lambda''} \int \mathcal{A}(v', J, \Lambda'; \epsilon'', J, \Lambda'') d\epsilon''. \quad (3.14)$$

En outre, les probabilités d'émission spontanée par unité de temps,  $\mathcal{A}(v', J, \Lambda'; v'', J, \Lambda'')$  et  $\mathcal{A}(v', J, \Lambda'; \epsilon'', J, \Lambda'')$ , sont directement liées aux éléments de matrice du moment dipolaire de transition par les relations [12, 45]

$$\mathcal{A}(v', J, \Lambda'; v'', J, \Lambda'') = \frac{64\pi^4}{3h} \left(\frac{\nu}{c}\right)^3 g |\langle \Phi_{v', J, \Lambda'} | D(R) | \Phi_{v'', J, \Lambda''} \rangle|^2 \quad (3.15)$$

et

$$\mathcal{A}(v', J, \Lambda'; \epsilon'', J, \Lambda'') = \frac{64\pi^4}{3h} \left(\frac{\nu}{c}\right)^3 g |\langle \Phi_{v', J, \Lambda'} | D(R) | \Phi_{\epsilon'', J, \Lambda''} \rangle|^2 \quad (3.16)$$

où, dans ces deux équations,  $g$  est la dégénérescence électronique définie par

$$g = \frac{2 - \delta_{0, \Lambda' + \Lambda''}}{2 - \delta_{0, \Lambda'}}. \quad (3.17)$$

Il est à noter que les fonctions d'onde  $\Phi_{v', J, \Lambda'}$  et  $\Phi_{v'', J, \Lambda''}$  sont solutions de l'équation d'onde radiale (1.31) pour les états liés alors que  $\Phi_{\epsilon'', J, \Lambda''}$  sont solutions de la même équation radiale pour les états libres.

Dans notre cas, chacun des quatre états moléculaires excités du dimère potassium, à savoir  $A^1\Sigma_u^+$ ,  $B^1\Pi_u$ ,  $b^3\Sigma_g^+$  et  $c^3\Pi_g$ , ne peut transiter que vers un seul état moléculaire inférieur. Par conséquent, pour calculer la probabilité d'émission spontanée totale par unité de temps, nous n'avons pas à sommer sur les symétries moléculaires. Nous reportons dans les Tableaux 3.5 et 3.6 nos résultats concernant les deux états excités les plus profonds en l'occurrence  $A^1\Sigma_u^+$  et  $B^1\Pi_u$ .

Malheureusement, nous n'avons trouvé dans la littérature aucun résultat expérimental ou théorique qui concerne les durées de vie des états individuels de rotation-vibration

pour pouvoir comparer nos calculs, à l'exception de l'étude menée expérimentalement par Baumgartner *et al.* [46]. En effet, lors de l'étude de l'état excité  $B^1\Pi_u$ , ces auteurs ont constaté que l'intensité de la fluorescence provenait principalement de la désexcitation des états ro-vibrationnels ayant les nombres quantiques  $(v' = 6, J' = 17)$ ,  $(v' = 7, J' = 81)$  et  $(v' = 8, J' = 72)$ . Ils trouvent une durée de vie moyenne  $\tau = 9.65 \pm 0.30$  ns qui diffère peu de la valeur  $\tau = 12.4 \pm 0.3$  ns, citée dans leur article [46] et déterminée expérimentalement par Tango et Zare [47] et Anderson [48] dans deux études menées séparément. Concernant ces trois états, nos calculs de simulation conduisent respectivement aux valeurs 10.97, 11.08 et 11.11 ns. Leur valeur moyenne est 11.05 ns.

Par ailleurs, nous avons évalué la durée de vie de la transition atomique  $4p \longrightarrow 4s$  et cela en faisant la moyenne des probabilités de transition des états situés à la frontière de la dissociation, c'est-à-dire, pour le plus haut état vibrationnel  $(v' = v'_{\max})$ . Cette moyenne est facilement calculée si on admet que  $1/3$  des transitions a lieu entre les états  $\Sigma$  et  $2/3$  entre les états  $\Pi$  et que  $1/4$  des transitions a lieu entre les états singulets et  $3/4$  entre les états triplets. Ainsi, la probabilité de transition par unité de temps est donnée par la relation

$$\mathcal{A}_{\text{atom}} = \frac{1}{4} \left[ \frac{1}{3} \mathcal{A}(v'_{\max}, J = 0, A) + \frac{2}{3} \mathcal{A}(v'_{\max}, J = 0, B) \right] + \frac{3}{4} \left[ \frac{1}{3} \mathcal{A}(v'_{\max}, J = 0, b) + \frac{2}{3} \mathcal{A}(v'_{\max}, J = 0, c) \right], \quad (3.18)$$

d'où la durée de vie radiative de la résonance atomique  $4p \longrightarrow 4s$

$$\tau_{\text{atom}} = \frac{1}{\mathcal{A}_{\text{atom}}}. \quad (3.19)$$

Le calcul conduit à une durée de vie asymptotique  $\tau_{\text{atom}} = 26.92$  ns qui est en très bon accord avec les valeurs 26.06 ns calculée très récemment par Serrão [49] et  $26.51 \pm 0.03$  ns mesurée par Falke *et al.* [50]. Dans le Tableau 3.7, nous comparons notre valeur avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux.

TAB. 3.5 – Durées de vie (en ns) des états ro-vibrationnels de la symétrie moléculaire  $A^1\Sigma_u^+$  calculées théoriquement.

$v$	$J$								
	0	10	20	30	40	50	60	70	80
1	78.15	78.11	77.80	77.22	76.38	75.18	76.66	75.22	73.83
5	80.67	80.64	80.35	79.70	78.87	77.66	79.09	77.64	76.18
10	82.89	82.86	82.54	81.93	81.02	79.77	81.28	79.70	78.10
20	84.45	84.43	84.07	83.36	82.25	80.72	82.32	80.23	78.13
30	84.67	84.63	84.18	83.27	81.83	79.89	81.79	78.95	76.23
40	84.01	83.94	83.13	81.69	79.26	75.30	77.75	71.47	64.65
50	77.92	78.73	81.15	84.74	83.24	81.20	92.89	86.75	83.49
60	109.52	109.59	108.34	105.43	98.21	91.35	101.56	95.88	91.90
70	115.17	114.31	112.12	108.42	105.06	99.22	106.69	96.70	86.53
80	116.65	116.49	116.20	113.19	103.44	92.36	100.39	87.84	78.31
90	112.29	112.22	107.60	101.97	93.08	80.54	86.93	79.50	61.32
100	103.40	101.50	94.49	88.48	75.50	67.90	74.52	53.80	61.75
150	30.78	31.27	23.50	16.54	15.94	21.52	27.14	19.62	17.58
200	12.42	14.45	14.42	15.02	14.68	12.78	11.55	14.70	14.97



TAB. 3.6 – Durées de vie (en ns) des états ro-vibrationnels de la symétrie moléculaire  $b^3\Sigma_g^+$  calculées théoriquement.

$v$	$J$								
	0	10	20	30	40	50	60	70	80
1	88.32	87.63	87.19	86.99	89.01	94.94	102.67	107.56	108.22
5	142.2	140.4	138.2	134.8	131.4	135.3	132.55	121.40	126.03
10	172.0	168.9	161.3	152.9	148.2	145.9	143.88	138.48	144.59
20	174.6	170.4	163.2	157.1	151.0	148.5	140.75	142.03	139.04
30	160.4	157.0	153.1	147.8	141.7	133.8	126.74	124.59	117.67
40	148.2	143.5	138.6	130.5	123.5	115.6	106.66	100.83	97.06
50	128.9	125.0	120.7	111.0	102.3	92.05	85.02	82.26	76.91
60	109.70	105.43	98.36	89.14	79.36	70.88	66.07	54.84	47.74
70	91.97	86.63	78.17	68.30	61.26	54.15	40.79	38.84	38.72
80	72.35	68.4	61.75	52.62	43.63	31.31	29.97	31.79	37.04
90	58.87	54.72	49.51	33.94	29.39	28.24	25.50	25.27	31.37
100	47.53	38.91	32.90	25.53	24.66	22.15	26.22	22.89	25.34
150	23.50	15.89	13.61	15.99	17.27	14.42	13.62	15.86	12.95
200	12.70	13.82	15.25	12.79	12.76				

TAB. 3.7 – Durées de vie radiatives, en ns, de la transition atomique  $4p - 4s$ .

Calculs théoriques				Mesures expérimentales						
Ce travail	[51]	[52, 53]	[54]	[55]	[56]	[57]	[58]	[59]	[60]	[61]
26.92	26.27	26.12	27.38	27.1	25.9	26.0	27.8	27.7	25.56	26.45

### 3.3 Coefficient de diffusion

L'autre alternative que nous avons choisie pour valider nos courbes d'énergie potentielle est d'analyser la variation du coefficient de diffusion  $D(T)$  avec la température  $T$  lors de la diffusion d'atomes de potassium  $K(4p)$  excités dans un gaz parent dans l'état fondamental.

D'après la méthode de Chapman-Enskog qui traite la théorie cinétique des gaz dilués, ce coefficient est donné par la relation [20]

$$D(T) = \frac{3}{16n} \left( \frac{2\pi k_B T}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\Omega_D(T)}, \quad (3.20)$$

où  $n$  étant la densité du gaz. La grandeur  $\Omega_D(T)$ , appelée intégrale de diffusion, représente la section efficace de diffusion moyenne calculée sur une distribution de Maxwell-Boltzmann. Elle s'écrit [62]

$$\Omega_D(T) = \frac{1}{2(k_B T)^3} \int_0^\infty E^2 \sigma_D(E) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE \quad (3.21)$$

où  $\sigma_D(E)$  est la section efficace de diffusion. Quantiquement, celle-ci s'exprime en termes des déphasages  $\eta_l = \eta_l(E)$  comme [63]

$$\sigma_D(E) = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (l+1) \sin^2(\eta_{l+1} - \eta_l), \quad (3.22)$$

avec  $\eta_l$  étant le déphasage de la  $l^{\text{ème}}$  onde partielle. Ces déphasages sont obtenus en résolvant numériquement l'équation d'onde radiale (1.31), grâce à l'algorithme de Numerov [64], et cela jusqu'à une certaine grande valeur de  $l$ , au delà de laquelle les calculs sont menés par utilisation d'une méthode semi-classique, qui donne pour les grandes valeurs de  $l$  [65, 63]

$$\eta_l^{ex} = \mu C_3 \frac{k}{l^2}. \quad (3.23)$$

Pour calculer l'intégrale (3.21), nous sommes obligés de prendre  $\sigma_D(E)$  comme étant la moyenne pondérée des huit états moléculaires excités, singulets et triplets, pairs et

impairs, i.e.,

$$\sigma_D(E) = \frac{1}{4} \left\{ \frac{1}{3} \left[ \frac{1}{2} \sigma_D(^1\Sigma_g^+) + \frac{1}{2} \sigma_D(^1\Sigma_u^+) \right] + \frac{2}{3} \left[ \frac{1}{2} \sigma_D(^1\Pi_g) + \frac{1}{2} \sigma_D(^1\Pi_u) \right] \right\} \\ + \frac{3}{4} \left\{ \frac{1}{3} \left[ \frac{1}{2} \sigma_D(^3\Sigma_g^+) + \frac{1}{2} \sigma_D(^3\Sigma_u^+) \right] + \frac{2}{3} \left[ \frac{1}{2} \sigma_D(^3\Pi_g) + \frac{1}{2} \sigma_D(^3\Pi_u) \right] \right\}. \quad (3.24)$$

Les calculs de la section efficace de diffusion pondérée en fonction de l'énergie nous conduisent à écrire  $\sigma_D$  sous la forme  $\sigma_D(E) = AE^{-\alpha}$ . Le lissage de nos données dans l'intervalle d'énergie  $10^{-6} \leq E \leq 10^{-2}$  génère facilement les constantes  $A = 27\,337$  et  $\alpha \simeq 0.5$ , toutes deux en unités atomiques. Dans la Figure 3-1, nous représentons la variation de  $\sigma_D(E)$  en fonction de l'énergie  $E$ . L'intégrale de diffusion devient

$$\Omega_D(T) = \frac{A}{2(k_B T)^3} \int_0^\infty E^{-3/2} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE. \quad (3.25)$$

En effectuant le changement de variable  $x = \sqrt{E/k_B T}$ , nous arrivons à l'intégrale

$$\Omega_D(T) = \frac{1}{2(k_B T)^3} \int_0^\infty x^4 \exp(-x^2) dx. \quad (3.26)$$

Sachant que

$$\int_0^\infty u^{2n} \exp(-u^2) du = \frac{1}{2} \Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad (3.27)$$

avec  $\Gamma$  étant la fonction gamma d'Euler dont les valeurs sont

$$\Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right) = \frac{2n!}{2^{2n} n!} \sqrt{\pi}, \quad (3.28)$$

nous obtenons finalement

$$\Omega_D(T) = \frac{3A}{8} \sqrt{\frac{\pi}{k_B T}} \quad (3.29)$$

ce qui conduit aisément à

$$D(T) = a \frac{T}{n} \quad (3.30)$$

où la constante

$$a = \frac{k_B}{A\sqrt{2\mu}}. \quad (3.31)$$

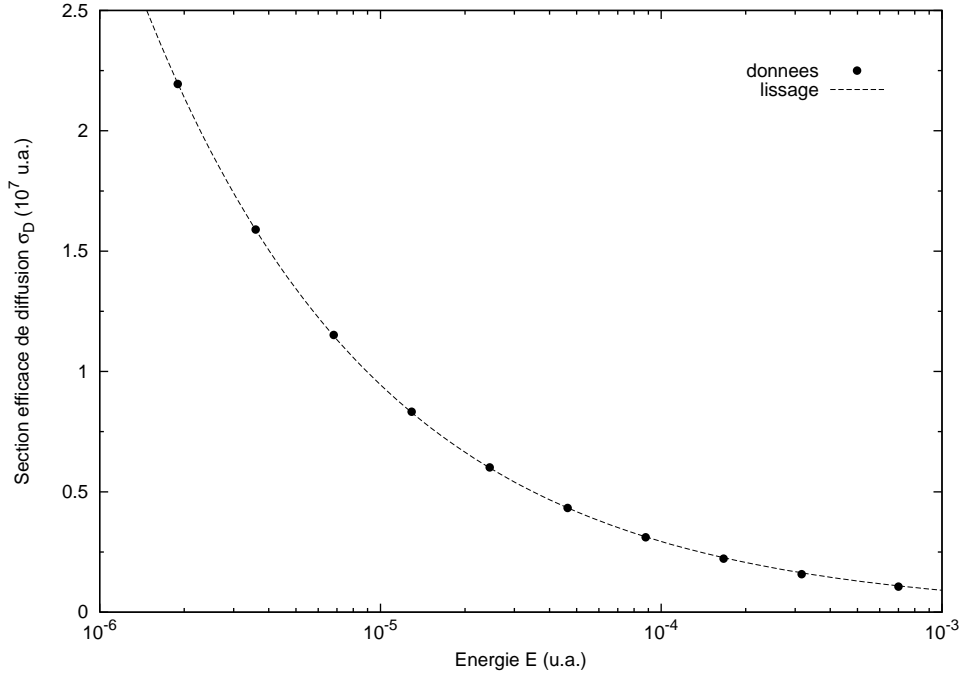


FIG. 3-1 – Variation avec l'énergie  $E$  de la section efficace pondérée  $\sigma_D(E)$  effective dans la diffusion d'atomes excités de potassium  $K(4p)$  dans leur gaz parent fondamental.

Avec une masse réduite du potassium  $\mu = 35\,513.2 \text{ u.a.}$ , nous trouvons  $a \simeq 3.3 \times 10^{12} \text{ K}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  qui est en bon accord avec la valeur  $a = 3.4 \times 10^{12} \text{ K}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  déduite d'une étude similaire basée sur le sodium [63].

# Chapitre 4

## Coefficient d'absorption réduit

Le bon accord de nos résultats, que nous avons décrits dans le Chapitre précédent, avec ceux déjà obtenus dans des travaux théoriques et/ou expérimentaux nous a permis de tester la bonne qualité de nos courbes d'énergie potentielle et moments dipolaires de transition. Ceci nous ramène à utiliser ces courbes et à aborder avec confiance et certitude le calcul des coefficients d'absorption réduits.

Mais avant de présenter nos résultats de simulation, nous allons d'abord expliquer quelques détails de calcul et les approximations que nous avons utilisées.

### 4.1 Approximations et détails de calcul

Quelques approximations utiles ont été introduites pour pouvoir calculer correctement le coefficient de photoabsorption  $k(\nu)$ . En particulier, nous avons utilisé dans nos calculs des valeurs très grandes de  $J'$ , comme on peut le voir dans le Tableau 4.1 qui liste pour chacune des transitions la valeur maximale utilisée des nombres quantiques de vibration  $v$  et de rotation  $J$ . Dans ce cas, l'approximation  $J' \pm 1 \simeq J'$  se trouve bien adaptée. De là, les approximations suivantes sont aussi valables

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

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

La même approximation s'applique également à  $J'' \pm 1 \simeq J''$ .

De ce fait, les équations (1.60), (1.66), (1.67) et (1.68) qui donnent les différents coefficients d'absorption réduits deviennent en utilisant  $J$  à la place de  $J'$  et  $J''$  [45, 17]

$$k_r^{fb} = \frac{8\pi^3\nu}{3c} \left( \frac{h^2}{2\pi\mu k_B T} \right)^{3/2} \sum_{v'} \sum_J w(2J+1) |\langle \Phi_{v',J,\Lambda'}(R) | D(R) | \Phi_{v'',J,\Lambda''}(R) \rangle|^2 \times \exp\left(-\frac{\epsilon''}{k_B T}\right) \quad (4.3)$$

pour les transitions *free-bound*,

$$k_r^{ff} = \frac{8\pi^3\nu}{3c} \left( \frac{h^2}{2\pi\mu k_B T} \right)^{3/2} \sum_J w(2J+1) \int_0^\infty d\epsilon' |\langle \Phi_{\epsilon',J,\Lambda'}(R) | D(R) | \Phi_{\epsilon'',J,\Lambda''}(R) \rangle|^2 \times \exp\left(-\frac{\epsilon''}{k_B T}\right) \quad (4.4)$$

pour les transitions *free-free*,

$$k_r^{bf} = \frac{8\pi^3\nu}{3c} \left( \frac{h^2}{2\pi\mu k_B T} \right)^{3/2} \sum_{v''} \sum_J w(2J+1) |\langle \Phi_{\epsilon',J,\Lambda'}(R) | D(R) | \Phi_{v'',J,\Lambda''}(R) \rangle|^2 \times \exp\left(-\frac{E_{v'',J}}{k_B T}\right) \quad (4.5)$$

pour les transitions *bound-free* et, finalement,

$$k_r^{bb} = \frac{8\pi^3\nu}{3hc} \left( \frac{h^2}{2\pi\mu k_B T} \right)^{3/2} \sum_{v''} \sum_{v'} \sum_J w(2J+1) |\langle \Phi_{v',J,\Lambda'}(R) | D(R) | \Phi_{v'',J,\Lambda''}(R) \rangle|^2 \times \exp\left(-\frac{E_{v'',J}}{k_B T}\right) g(\nu - \nu_{tr}) \quad (4.6)$$

pour les transitions *bound-bound*.

Pour pouvoir calculer les éléments de matrice qui apparaissent dans les expressions des coefficients d'absorption réduits, nous avons choisi de résoudre numériquement l'équation d'onde radiale (1.31) en utilisant la méthode de Numerov [64] pour avoir les fonctions d'onde radiales des états libres et liés. Il faut aussi noter que pour calculer les intégrales sur l'énergie pour les transitions de type free-free, nous utilisons la méthode quadratique

TAB. 4.1 – Valeurs maximales des nombres quantiques de vibration  $v$  et de rotation  $J$  utilisées pour les transitions de type bound-bound, bound-free et free-bound .

Transition	bound-bound			bound-free		free-bound	
	$v''_{\max}$	$v'_{\max}$	$J_{\max}$	$v''_{\max}$	$J_{\max}$	$v'_{\max}$	$J_{\max}$
$X - A$	84	239	398	84	398	239	547
$X - B$	84	44	335	84	398	44	335
$a - b$	26	206	132	26	132	206	401
$a - c$	26	3	119	26	132	3	119

de Gauss-Laguerre [66] avec 100 points pondérés. Enfin, pour éviter, pour les grandes valeurs de  $R$ , la divergence de l'élément de matrice qui figure dans la relation (4.4), nous avons eu recours à la transformation proposée par Sando et Herman [67, 68]

$$\langle \Phi_{\epsilon', J, \Lambda'} | D(R) | \Phi_{\epsilon'', J, \Lambda''} \rangle = \langle \Phi_{\epsilon', J, \Lambda'} | [D(R) - D_{\infty}] | \Phi_{\epsilon'', J, \Lambda''} \rangle + D_{\infty} \frac{\langle \Phi_{\epsilon', J, \Lambda'} | \Delta V(R) | \Phi_{\epsilon'', J, \Lambda''} \rangle}{\epsilon'' - \epsilon'}. \quad (4.7)$$

Signalons que pour les transitions free-free, nous avons pris pour le nombre quantique rotationnel  $J$  des valeurs allant jusqu'à 500. Les autres indices de sommation relatifs aux transitions restantes sont rapportés dans le Tableau 4.1. Ils sont déterminés par la résolution numérique de l'équation (1.31) en prenant  $R_{\max} = 200a_0$ .

Pour une transition moléculaire donnée, le coefficient d'absorption est en réalité la somme de quatre coefficients d'absorption relatifs aux quatre types de transition, à savoir bound-bound, bound-free, free-bound et bound-bound. Pour calculer le coefficient d'absorption total, il faut alors sommer sur toutes les transitions moléculaires permises ( $X - A$ ), ( $X - B$ ), ( $a - b$ ) et ( $a - c$ ).

## 4.2 Résultats et discussion

Ayant précisé les conditions préliminaires pour lancer nos calculs du coefficient de photoabsorption, nous abordons avec analyse dans cette Section les différents résultats que nous avons obtenus.

### 4.2.1 Spectre d'absorption à 1000 K

Nous présentons, dans la Figure 4-1, nos résultats de simulation du coefficient de photoabsorption du système  $K_2$ , calculé quantiquement à la température  $T = 1000$  K, pour des longueurs d'onde allant de 600 à 1200 nm. Pour effectuer ce calcul, où tous les niveaux liés et quasi-liés ont été pris en compte, nous avons adopté un pas de fréquence  $\Delta\nu = 10 \text{ cm}^{-1}$  qui s'avère être suffisant pour reproduire le profil du spectre d'absorption. De cette Figure, nous remarquons la présence d'une aile bleue et d'une aile rouge qui s'étalent de part et d'autre de la raie de résonance atomique, située à la longueur d'onde 766.5 nm, de la transition  $K(4p \leftarrow 4s)$ .

L'aile *rouge* est dominée par la transition  $A \leftarrow X$  comme nous pouvons le voir sur la Figure 4-2. Les ondulations rapides sont spécifiques aux transitions bound-bound qui constituent la plus grande contribution dans les transitions  $A \leftarrow X$ , ceci est illustré sur la figure 4-4. Nos calculs montrent la présence d'un satellite aux alentours de 1 048 nm qui est comparable à la valeur 1 055 nm prévue par la différence des courbes d'énergie potentielle (voir Chapitre 2). Ce satellite a été trouvé expérimentalement par Vadla *et al.* [2] à la longueur d'onde 1 050 nm.

Au delà de ce satellite, l'intensité du spectre diminue fortement et apparaît un autre satellite de faible amplitude aux environs de 1 100 nm qui, selon la Figure 4-3, provient exclusivement des transitions free-bound de la contribution  $b \leftarrow a$ . Dans les expériences de Vadla *et al.* [2] et Ligare *et al.* [69], ce satellite a été détecté aux environs de 1 095 nm. Une autre étude théorique conduite par Ligare et Edmonds [70] le prédit près de 1 105 nm.

D'autre part, comme le montrent les Figures 4-1 et 4-2, l'aile *bleue* est largement dominée par les transitions  $B \leftarrow X$  et, principalement, par les contributions de type bound-bound comme nous pouvons le voir sur figure 4-4. Les transitions  $c \leftarrow a$  contribuent également à la formation de cette aile entre la raie de résonance et la branche  $B \leftarrow X$  et sont responsables de la présence d'un satellite aux alentours de 719 nm qui provient des transitions free-free comme on peut le remarquer sur les Figures 4-2 et 4-3. Expérimentalement, ce satellite a été mis en évidence aux alentours de 721.5 nm par deux études indépendantes menées par Vadla *et al.* [2] et Pitatelev et Lukashenko [71]. Beuc *et al.* [72] l'ont aussi observé expérimentalement près de la longueur d'onde 721.4 nm.



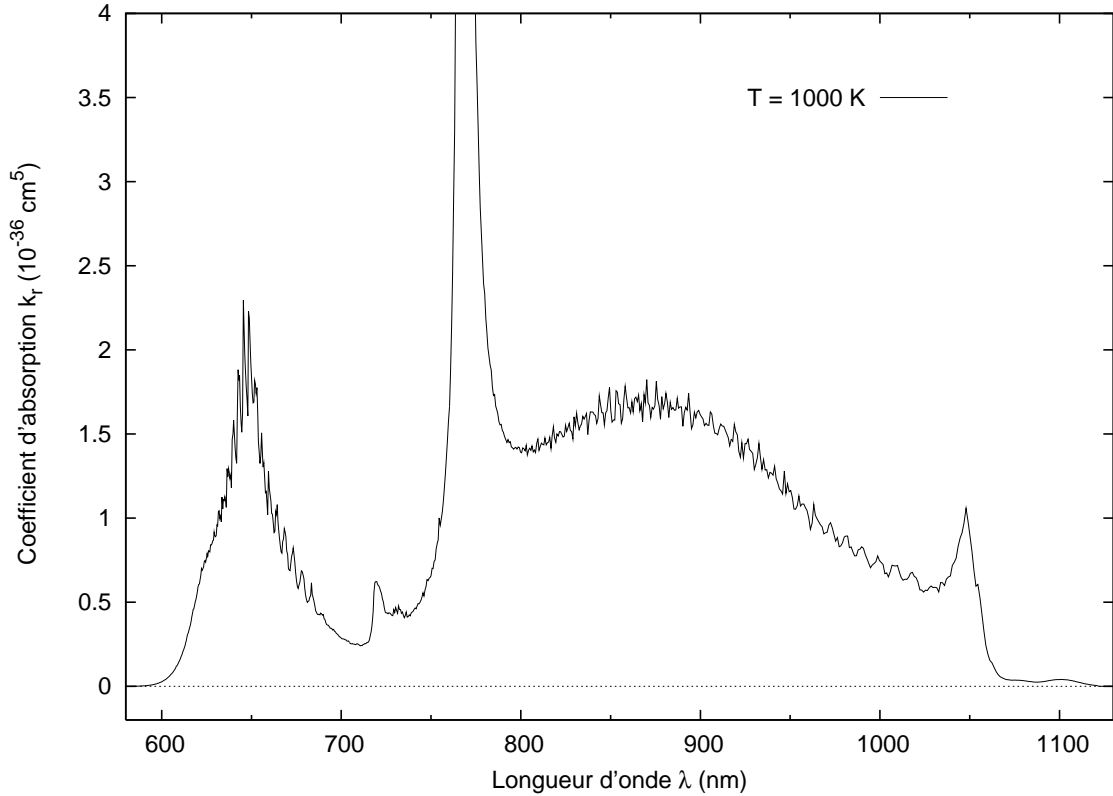


FIG. 4-1 – Profil du spectre d’absorption total à la température  $T = 1000$  K.

Enfin, nous soupçonnons une structure satellitaire autour approximativement de 731 nm. De la Figure 4-4, nous pouvons l’attribuer aux transitions de type bound-free de la branche  $B \leftarrow X$ . Ce résultat a été déjà prouvé par une étude expérimentale dirigée par Hasegawa *et al.* [73]. Ces auteurs ont pu localiser ce satellite aux environs de 730 nm. D’après notre recherche bibliographique, aucune autre étude théorique n’a pu mettre en évidence l’existence de ce satellite.

#### 4.2.2 Effet de la température

Après avoir eu une idée précise sur la forme générale du spectre de photoabsorption du potassium à une température fixe,  $T = 1000$  K, examinons maintenant l’effet de la température elle-même sur le profil spectral et, en particulier, sur l’intensité et la position des satellites dans les ailes lointaines.

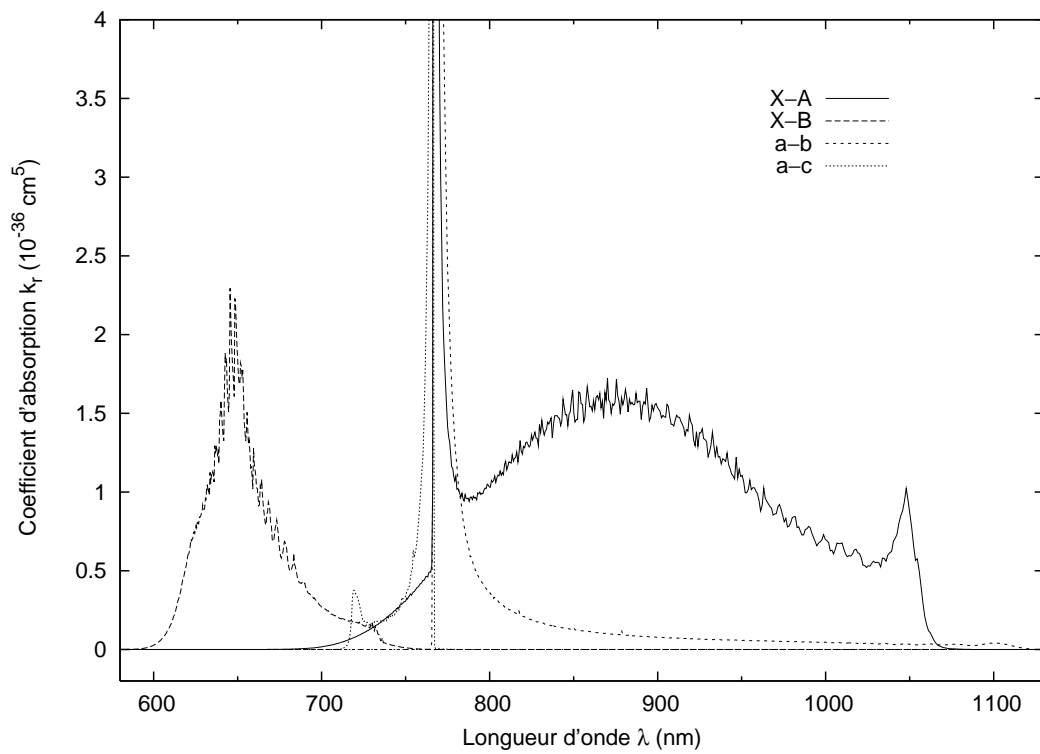


FIG. 4-2 – Contribution des différentes transitions,  $(X - A)$ ,  $(X - B)$ ,  $(a - b)$  et  $(a - c)$ , au spectre d'absorption total à  $T = 1000 \text{ K}$ .

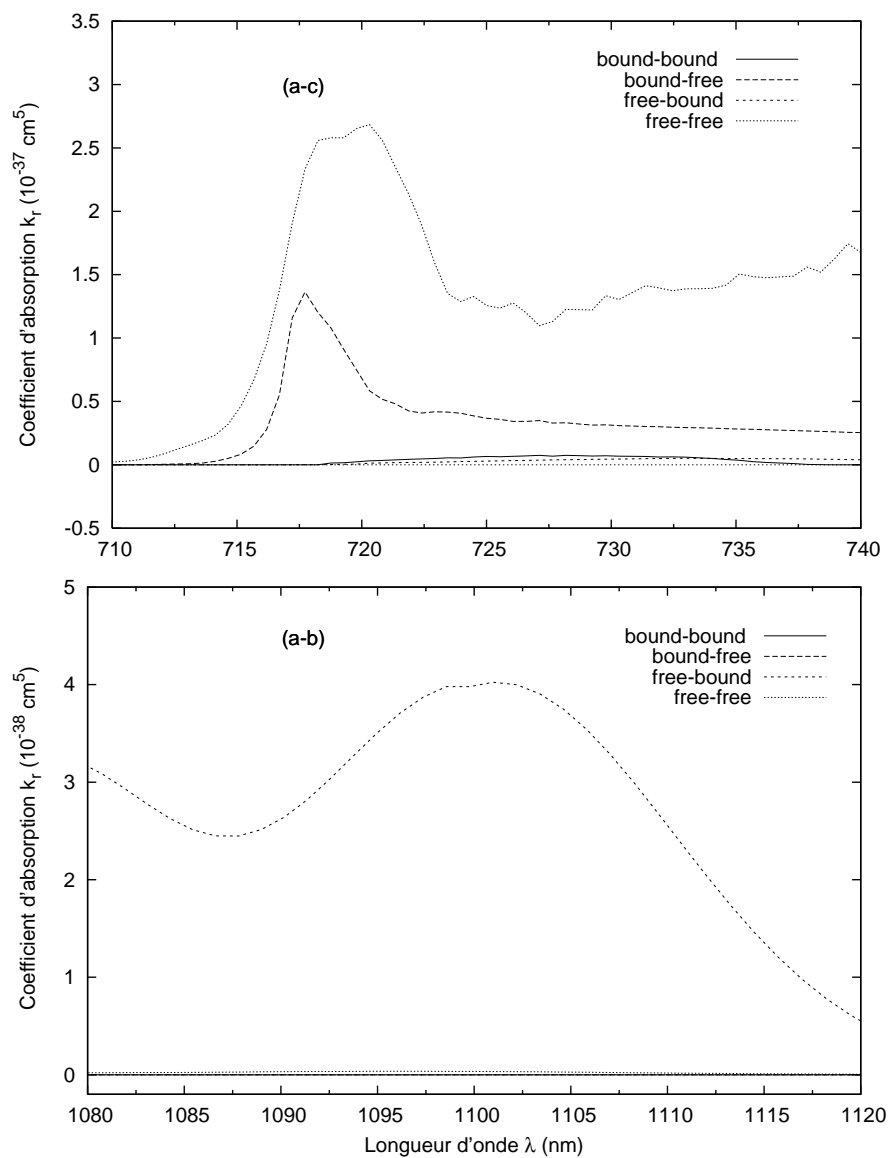


FIG. 4-3 – Contribution des quatre types de transition, bound-bound, bound-free, free-bound et free-free, aux transitions entre les états moléculaires triplets ( $a - b$ ) et ( $a - c$ ) à  $T = 1000$  K.

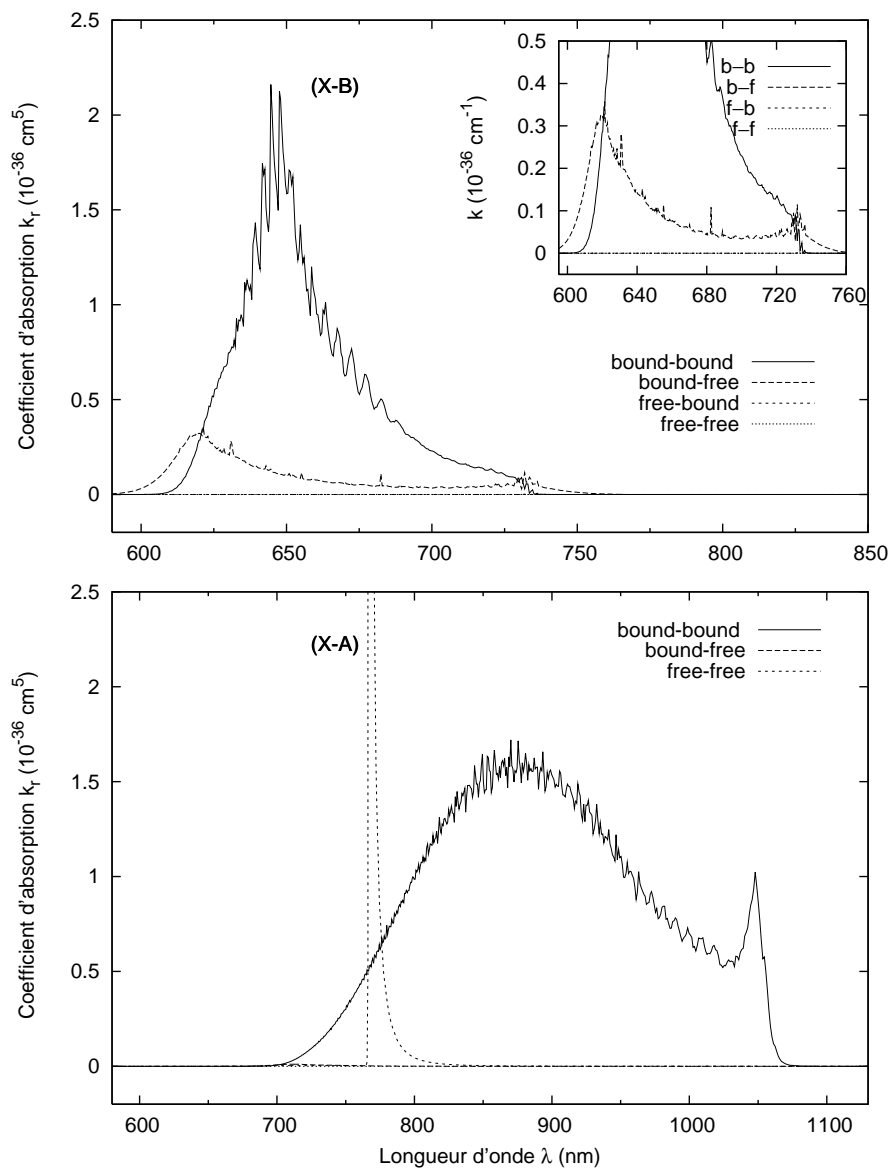


FIG. 4-4 – Contribution des quatre types de transition, bound-bound, bound-free, free-bound et free-free, aux transitions entre les états moléculaires singulets ( $X - A$ ) et ( $X - B$ ) à  $T = 1000 \text{ K}$ .

## A. Forme générale du spectre

La Figure 4-5 représente la variation du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour différentes valeurs de la température. Nous reproduisons également le spectre expérimental publié très récemment dans Vadla *et al.* [2]. Le profil de ce spectre aux températures  $T = 880$  K, 925 K, 960 K et 1025 K est reporté sur la Figure 4-6. Il est facile de remarquer que notre simulation a pu reproduire avec une assez bonne précision ce spectre d'absorption expérimental. Plus particulièrement, une bonne similitude est observée concernant la forme générale du spectre et de son évolution avec la température, ainsi que la position des satellites.

Aux basses températures, nous constatons que le spectre de photoabsorption est dominé par les transitions  $A \leftarrow X$  dans l'aile rouge et  $B \leftarrow X$  dans l'aile bleue. D'un autre côté, les transitions  $b \leftarrow a$  et  $c \leftarrow a$  n'ont pratiquement aucune influence sur la forme générale du spectre et les effets de la température ne sont importants qu'aux voisinages des satellites que ces transitions génèrent. La forte variation avec la température du coefficient d'absorption résultant des transitions  $A \leftarrow X$  et  $B \leftarrow X$  est due au fait que ces deux transitions sont originaires du même état initial  $X \ ^1\Sigma_g^+$  qui est caractérisé par un puits de potentiel très profond ( $D_e \simeq 4\ 447\ \text{cm}^{-1}$ ) et, par conséquent, met en jeu un nombre important d'états ro-vibrationnels, comme nous pouvons le constater à partir du Tableau 4.1. Par contre, à des températures assez élevées, plus précisément, aux environs de 2000 K et plus, la population des états liés des niveaux inférieurs va diminuer considérablement (on arrive presque à la dissociation) entraînant ainsi la disparition des bandes  $A \leftarrow X$  et  $B \leftarrow X$  et, selon la Figure 4-5 (b), la contribution des satellites devient prédominante dans la formation du spectre.

## B. Intensité et position des satellites

Nous avons aussi étudié l'influence de la température sur l'intensité des satellites et leurs positions. A première vue, l'effet de la température est important pour les transitions entre états singulets ( $A \ ^1\Sigma_u^+ \leftarrow X \ ^1\Sigma_g^+$  et  $B \ ^1\Pi_u \leftarrow X \ ^1\Sigma_g^+$ ) alors qu'il est très limité pour les transitions entre états triplets ( $b \ ^3\Sigma_g^+ \leftarrow a \ ^3\Sigma_u^+$  et  $c \ ^3\Pi_g \leftarrow a \ ^3\Sigma_u^+$ ). Nous reportons, dans les Figures 4-7, 4-8 et 4-9, le comportement des quatre satellites avec la température

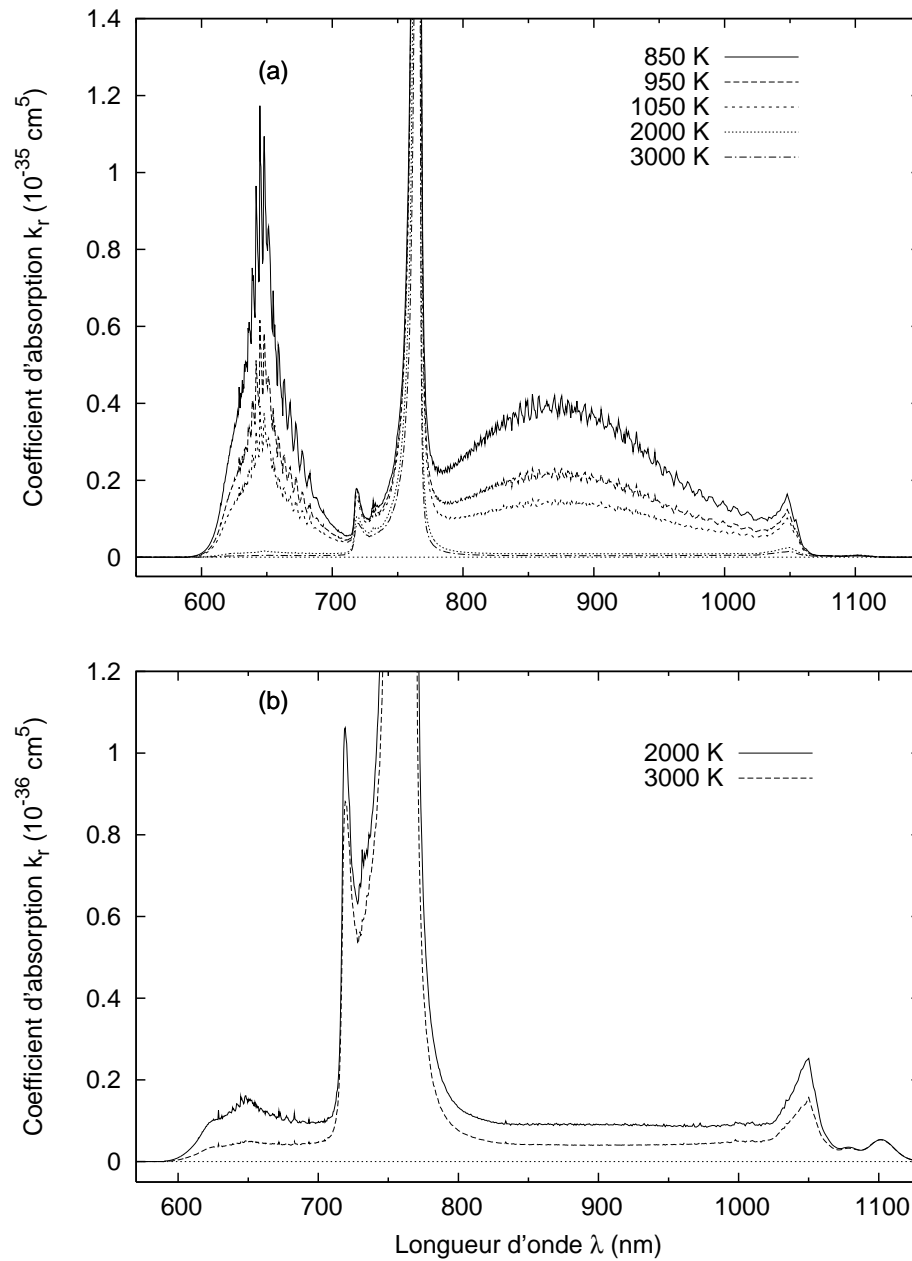


FIG. 4-5 – Effet de la température sur la forme générale du profil du spectre de photoabsorption pour des températures allant de 850 à 3000 K. La figure (a) montre qu'aux basses températures il y a dominance des transitions  $A \leftarrow X$  et  $B \leftarrow X$ ; la figure (b) montre qu'aux températures 2000 et 3000 K les bandes  $A \leftarrow X$  et  $B \leftarrow X$  tendent à disparaître et la contribution des satellites devient prédominante.

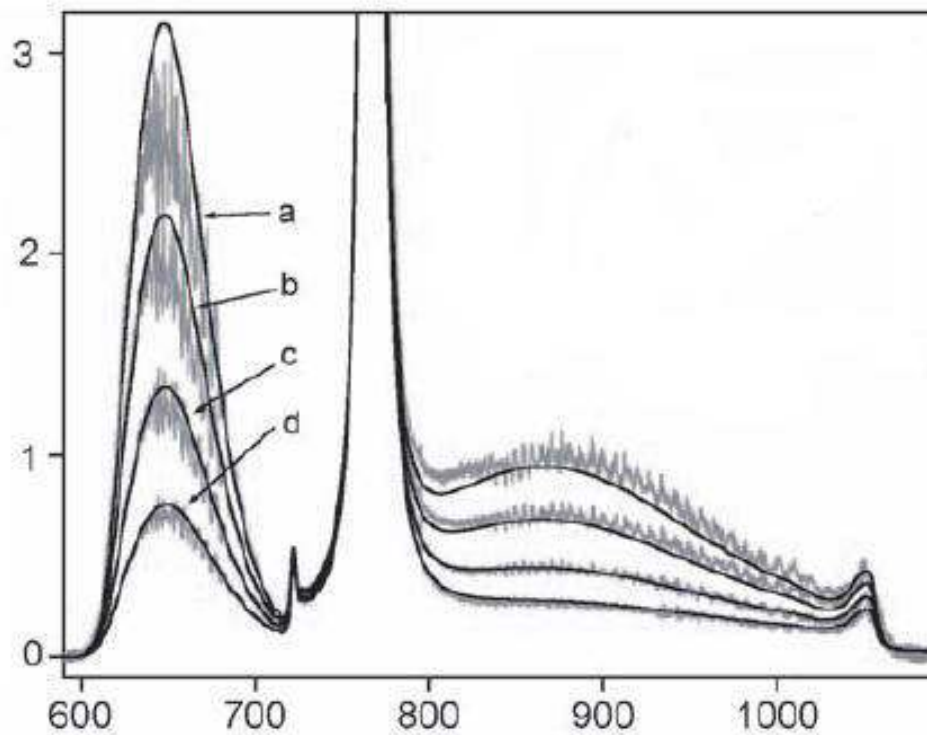


FIG. 4-6 – Profil expérimental du spectre de photoabsorption du potassium reproduit à partir de l'article de Vadla *et al.* [2] pour quatre températures : (a)  $T = 880$  K; (b)  $T = 925$  K; (c)  $T = 960$  K; (d)  $T = 1025$  K.

dans le domaine  $850 \leq T \leq 3000$  K. On remarque d'abord que les intensités dans la Figure 4-8 sont dix fois plus faibles que celles dans les deux autres Figures 4-7 et 4-9.

Concernant les satellites qui se situent à proximité des longueurs d'onde 1048 et 731 nm provenant des transitions entre les états singulets  $A \leftarrow X$  et  $B \leftarrow X$ , nous constatons que, parce que ces deux satellites sont dus aux transitions de type lié-lié, leurs intensités diminuent quand la température augmente, mais tendent à disparaître pour  $T \gtrsim 2000$  K. Ce comportement est bien illustré dans les Figures 4-7 et 4-9.

Pour les structures satellitaires situées aux longueurs d'onde 719 et 1100 nm et qui prennent naissance suite aux transitions entre les états triplets, respectivement  $c \leftarrow a$  et  $b \leftarrow a$ , nous remarquons que leurs intensités dépendent très peu de la température surtout aux basses valeurs de  $T$  comme l'indiquent les Figures 4-7 et 4-8. Ceci est clairement dû au fait que l'état initial  $a \ ^3\Sigma_u^+$  de ces deux transitions possède un potentiel peu profond ( $D_e \simeq 253 \text{ cm}^{-1}$ ) par rapport au potentiel fondamental  $X \ ^1\Sigma_g^+$ . Dans le domaine de température 850 – 1050 K, la variation de l'intensité du pic de ces deux satellites n'accède pas les 10 %, ce qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux de Vadla *et al.* [2]. Ces auteurs ont même considéré que l'intensité de ces satellites était presque indépendante de la température quand ils éliminaient le bruit de fond dû aux transitions  $A \leftarrow X$  et  $B \leftarrow X$ . Nous remarquons aussi que l'intensité du satellite issu des transitions free-free de la contribution  $c \leftarrow a$  tend à diminuer pour les hautes températures. Ceci n'est pas le cas pour le satellite de la transition  $b \leftarrow a$ . En effet, l'intensité de ce dernier diminue quand la température augmente et tend à devenir constante au delà de  $\sim 2000$  K. Ce comportement est essentiellement dû au fait que ce satellite résulte des transitions free-bound. De là, chaque fois que la température augmente, les populations des états libres du niveau initial ont la possibilité d'atteindre un nombre plus important d'états ro-vibrationnels du niveau final jusqu'à ce que tous ses états liés soient occupés. On arrive alors à la saturation ; d'où la constance du pic au delà de 2000 K.

Concernant toujours ce satellite, nous pouvons également signaler qu'à côté du pic principal nos calculs génèrent un autre pic secondaire aux alentours de 1 078 nm. Lors de l'étude du coefficient de photoabsorption du sodium, ce comportement a été aussi observé expérimentalement par Schlejen *et al.* [74] et prédit théoriquement par Chung *et al.* [17].



TAB. 4.2 – Positions des satellites (en nm) déduites de nos calculs de simulation. Elles sont comparées avec quelques résultats expérimentaux.

Transition	Simulation	Expérience	Erreur (%)
$A \leftarrow X$	1 048.1 <sup>a</sup>	1 050 <sup>b</sup>	0.18
$B \leftarrow X$	731.5 <sup>a</sup>	730 <sup>c</sup>	0.21
$b \leftarrow a$	1 100.8 <sup>a</sup>	1 095 <sup>b,d</sup>	0.53
$c \leftarrow a$	718.7 <sup>a</sup>	721.5 <sup>b,e</sup> 721.4 <sup>f</sup>	0.39 0.37

<sup>a</sup>Ce travail.

<sup>b</sup>Référence [2].

<sup>c</sup>Référence [73].

<sup>d</sup>Référence [69].

<sup>e</sup>Référence [71].

<sup>f</sup>Référence [72].

Ainsi, nous pouvons dire que, d’après nos calculs, la position des différents satellites ne dépend pas de la température. Dans le Tableau 4.2, nous présentons nos résultats de simulation, concernant l’origine des satellites et leurs positions, que nous comparons avec des valeurs expérimentales. Notons surtout la bonne concordance de ces résultats. Néanmoins, nous remarquons que les diverses positions des satellites issus des transitions entre les états singulets se rapprochent mieux des résultats expérimentaux par rapport à celles issues des transitions entre les états triplets. Cela est peut être dû au fait que les transitions entre états singulets sont calculées avec des potentiels RKR alors que les potentiels excités des états triplets sont purement *ab initio* (Chapitre 2).

Pour terminer, nous comparons dans la Figure 4-10 notre coefficient d’absorption réduit avec les résultats expérimentaux de Vadla *et al.* [2] aux voisinages des satellites situés aux longueurs d’onde 719 et 1 100 nm. Ces auteurs, en supprimant le bruit de fond des branches  $A \leftarrow X$  et  $B \leftarrow X$  ont pris la moyenne des valeurs mesurées entre 850 et 1 025 K. Le léger décalage entre les positions des satellites a été déjà discuté.

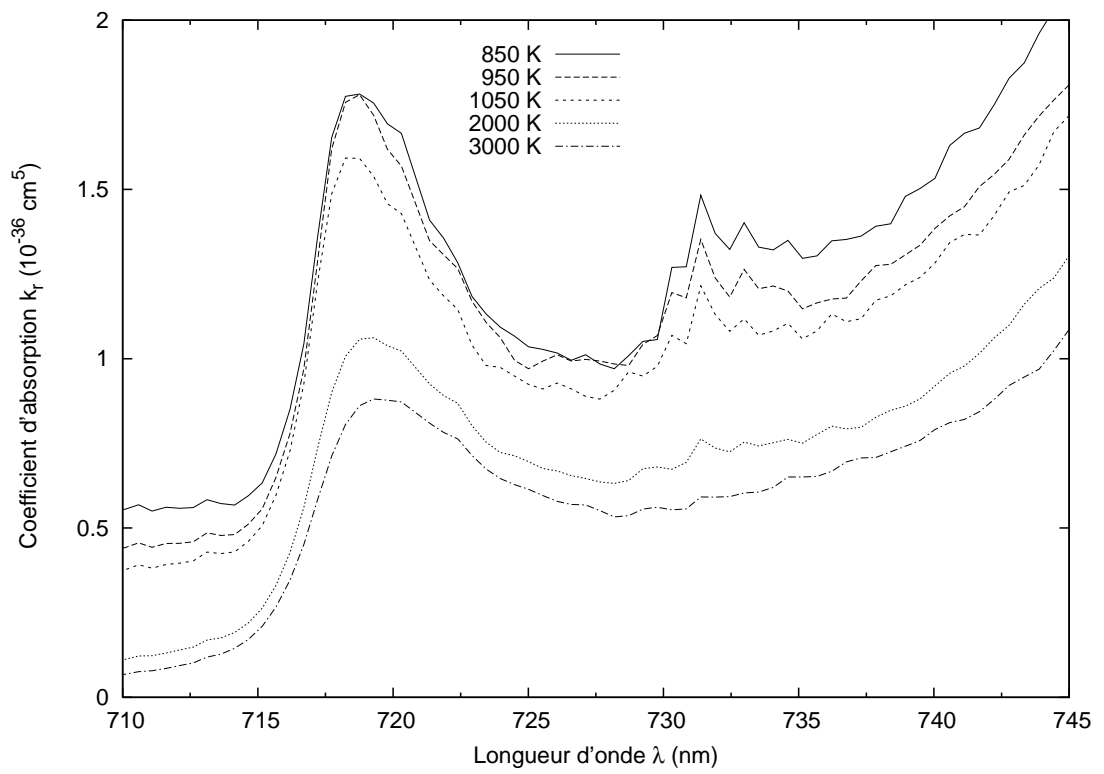


FIG. 4-7 – Effet de la température sur l'intensité et la position des satellites situés dans l'aile bleue à proximité des longueurs d'onde 719 et 731 nm.

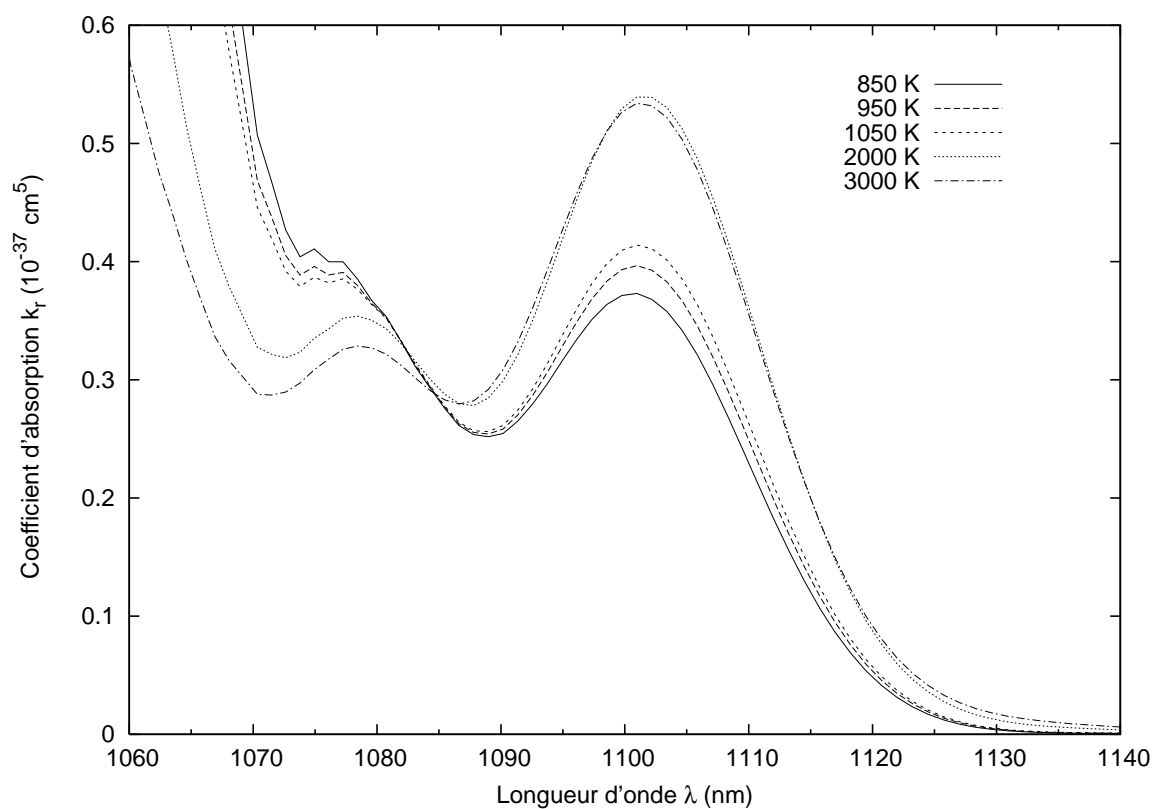


FIG. 4-8 – Effet de la température sur l'intensité et la position du satellite situé dans l'aile rouge aux alentours de 1 100 nm.

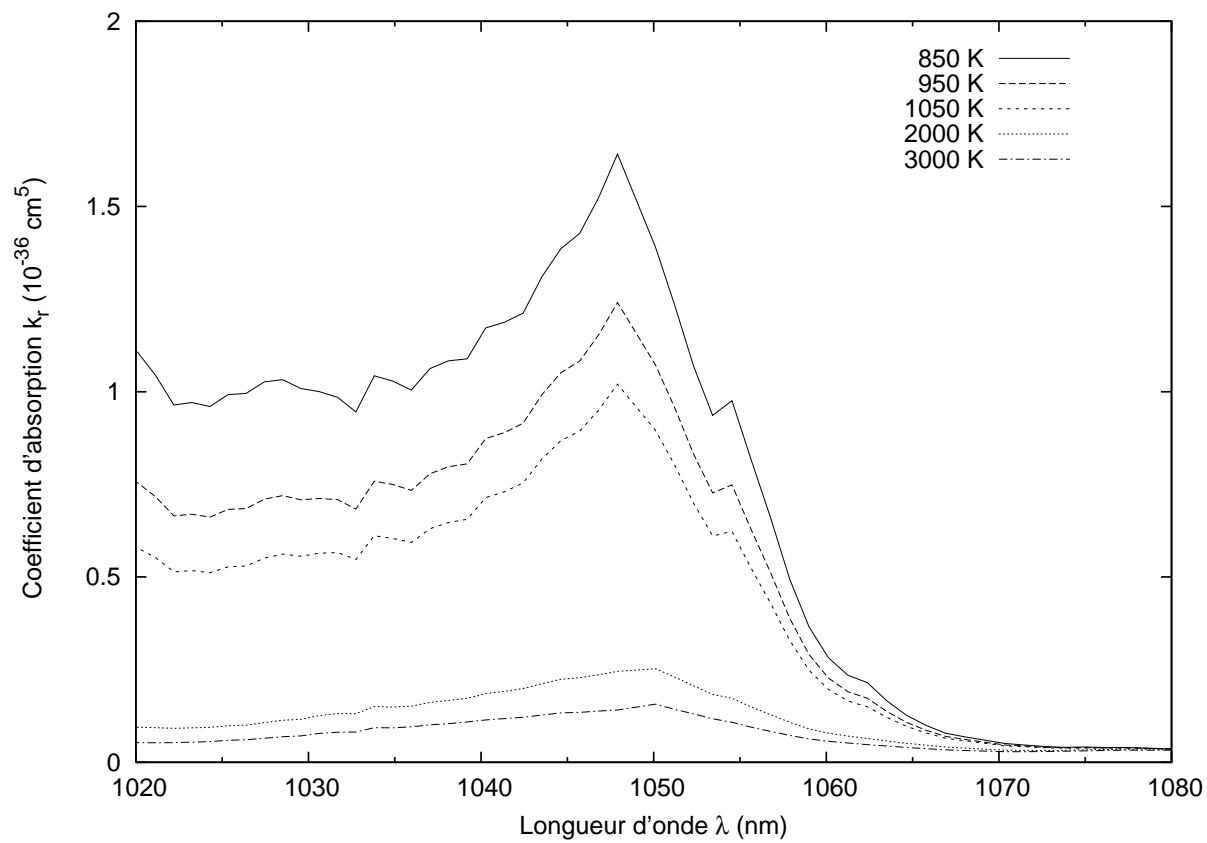


FIG. 4-9 – Effet de la température sur l'intensité et la position du satellite situé dans l'aile rouge près de 1 050 nm.

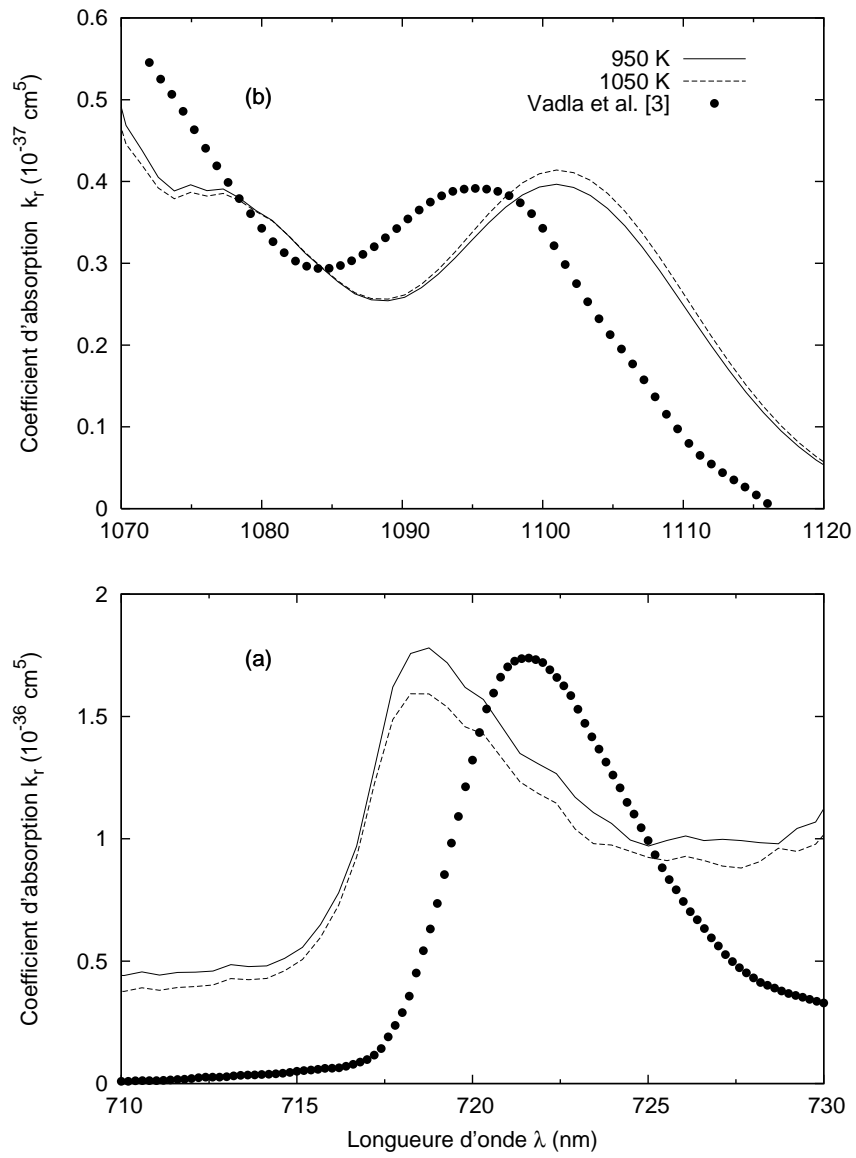


FIG. 4-10 – Comparaison de nos résultats avec ceux déterminés expérimentalement par Vadla *et al.* [2]. Les satellites concernés sont situés aux alentours de : (a) 719 nm et (b) 1 100 nm.

# Conclusion

Le travail que nous avons présenté dans cette thèse s'intéresse à l'étude théorique et quantique de l'effet des collisions atomiques sur les ailes lointaines du spectre de photoabsorption de la raie de résonance  $4s - 4p$  du système métal-alcalin  $K_2$ .

Avant d'entamer cette tâche, nous avons commencé par effectuer quelques calculs préliminaires qui consistent à déterminer quelques grandeurs physiques importantes afin de valider nos courbes d'énergie potentielle et moments dipolaires de transition qui entrent dans la simulation du coefficient d'absorption. Nous avons en particulier calculé les états ro-vibrationnels de nos états liés. Ensuite, nous avons déterminé les durées de vie de chaque état excité où nous avons déduit la durée de vie de l'état atomique  $K(4p)$ . Enfin, nous avons calculé le coefficient de diffusion d'atomes de potassium excités  $K(4p)$  dans un gaz parent. La comparaison de tous ces paramètres avec ceux existant dans la littérature s'est avérée très satisfaisante.

La simulation du coefficient d'absorption réduit nous a permis de révéler l'existence de quatre satellites. Deux dans l'aile rouge, l'un situé à la longueur d'onde 1048 nm et provenant des transitions  $A \leftarrow X$  et l'autre, d'amplitude plus faible, situé aux environs de 1100 nm et causé par les transitions entre les états triplets  $b \leftarrow a$ . Les deux autres satellites se trouvent dans l'aile bleue et se situent aux longueurs d'onde 721 nm et 731 nm et sont originaires des transitions  $c \leftarrow a$  et  $B \leftarrow X$ , respectivement. Notre recherche bibliographique ne nous a permis de trouver aucune autre étude théorique qui a pu mettre en évidence l'existence de ce dernier satellite.

Nous avons aussi étudié l'effet de la température  $T$  sur l'allure générale du spectre ainsi que l'évolution des quatre satellites avec  $T$ . Nous avons pu conclure que les satellites issus des transitions entre les états singulets varient fortement avec la température alors

que ceux résultant des transitions entre les états triplets en dépendent très peu.

Le spectre expérimental de Vadla *et al.* [2] montre un satellite aux environs de 575 nm. Ces auteurs l'attribuent aux transitions provenant du deuxième état excité  $3d \leftarrow 4s$  et, plus précisément, aux transitions  ${}^3\Sigma_u^+ - 2 {}^3\Pi_g$ . Nous envisageons dans une prochaine étude de simuler les transitions  ${}^3\Sigma_u^+ - 2 {}^3\Pi_g$  afin de confirmer ou d'infirmer cette supposition. Pour cela, nous comptons construire la courbe d'énergie potentielle de l'état  $2 {}^3\Pi_g$  et le moment dipolaire correspondant à cette transition.

# Annexe A

## Article publié

Ce travail a fait l'objet d'une publication dans la revue *The European Physical Journal D* : F. Talbi, M. Bouledroua, and K. Alioua, *Eur. Phys. J. D* **50**, 141-151 (2008). Il a été aussi présenté dans deux conférences internationales :

- Congrès Général de la Société Française de Physique, SFP, Ecole Polytechnique, 6-10 July 2009, Palaiseau, Paris, FRANCE ;
- 40th Conference of the European Group for Atomic Systems, EGAS 40, Technische Universität Graz Institut für Experimentalphysik, 2-5 July 2008, Graz, AUSTRIA.



# Theoretical determination of the potassium far-wing photoabsorption spectra

F. Talbi<sup>1,2</sup>, M. Bouledroua<sup>2,a</sup>, and K. Alioua<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Physics Department, Badji Mokhtar University, B.P. 12, Annaba 23000, Algeria

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

<sup>3</sup> Souk-Ahras University Center, Souk-Ahras 41000, Algeria

Received 26 June 2008 / Received in final form 15 August 2008 / Published online 24 October 2008  
© EDP Sciences, Società Italiana di Fisica, Springer-Verlag 2008

**Abstract.** This theoretical work reports full quantum-mechanical analysis of the potassium far-wing photoabsorption spectra. The accuracy of the adopted  $K_2$  potential-energy curves and transition dipole moments is established by computing the vibration-rotation levels and the radiative lifetimes of the excited molecular states and by determining the variation law with temperature of the diffusion coefficient of atomic  $K(4p)$  in a ground potassium gas. The pressure-broadening calculations revealed that the photoabsorption spectra have, in the temperature range 850–3000 K, a satellite structure characterized by the presence of three peaks around 718.7 nm in the blue wings and 1048.1 and 1100.8 nm in the red wings. This theoretical work could in particular point out the occurrence in the blue wing of a satellite originating from the *bound-free*  $B \leftarrow X$  transitions near 731.5 nm. All these results agree quite well with the experimentally measured values.

**PACS.** 34.20.-b Interatomic and intermolecular potentials and forces, potential energy surfaces for collisions – 34.80.Gs Molecular excitation and ionization – 51.20.+d Viscosity, diffusion, and thermal conductivity – 52.25.Tx Emission, absorption, and scattering of particles

## 1 Introduction

Several theoretical and experimental investigations have been recently reserved to the pressure broadening of the resonance lines of the alkali-metal atoms [1–4]. More attention has been given to the absorption and emission of photons by alkali atoms while they are evolving in buffer gases composed of like or unlike atoms. The simulations as well as the measurements show that the spectra exhibit satellite features in the far wings. The knowledge of the origin of the satellites and their positions in the blue and red wings may constitute a critical source of information on the atom-atom interactions, on the transition dipole moments, and/or on the buffer gas conditions [5,6].

The present work, motivated by the very recent experiments of Vadla et al. [3], attempts to determine theoretically the potassium spectra by using the quantum-mechanical formulation of the photoabsorption coefficients and to examine their behavior with temperature. The analysis will be particularly devoted to the use of new and accurate  $K_2$  potentials and to the construction of the transition dipole moments (TDMs) that connect the ground  $K(4s) - K(4s)$  to the excited  $K(4p) - K(4s)$  molecular states. The computation of the excited vibration-

rotation energy levels and of their respective radiative lifetimes will be employed to evaluate the degree of accuracy of the potentials and transition dipole moments. Once these verifications are achieved, the interatomic potentials and TDMs are both applied to calculate numerically the temperature-dependent photoabsorption coefficient and, thus, to study the satellite structure in the far-wing spectra of the potassium  $4s - 4p$  resonance line. Unless otherwise stated, all the results below are given in atomic units (a.u.) and the potential energies are measured with respect to the dissociation limit of the corresponding potential-energy curves.

## 2 Theory

This investigation is concerned with the full-quantal calculation of the photoabsorption coefficient  $k = k(\nu, T)$ , with  $\nu$  being the absorbed frequency and  $T$  the temperature, for the case of atomic potassium  $K(4p \leftarrow 4s)$  perturbed by its ground parent gas  $K(4s \ ^2S)$ . There are generally four types of transition between the lower and the upper quasimolecular states, marked hereafter with a double and a single prime, respectively. By adopting the *bound-bound*, *bound-free*, *free-bound*, and *free-free* formulas of Chung et al. [2], the photoabsorption coefficients for *unit* atomic

<sup>a</sup> e-mail: boulmoncef@netscape.net

densities are described below, where  $\nu$  and  $J$  are the vibrational and rotational quantum numbers and  $\Lambda$  is the axial component of the electronic angular momentum [7]. The initial  $J''$  and final  $J'$  quantum numbers involved in these photoabsorption calculations are very high. Thus, one may approximate  $J'' \simeq J' = J$ .

The *bound-bound* photoabsorption coefficient corresponding to a transition, at one temperature  $T$ , from the lower vibrational-rotational state  $(\nu'', J, \Lambda'')$  to the upper vibrational-rotational state  $(\nu', J, \Lambda')$  is given by the expression [2]

$$k_{\nu'', J, \Lambda''}^{\nu', J, \Lambda'}(\nu, T) = \frac{8\pi^3 \nu w_1 w_2}{3hc Z_T} (2J+1) g(\nu - \nu_{tr}) \times |\langle \Phi_{\nu'', J, \Lambda''} | D(R) | \Phi_{\nu', J, \Lambda'} \rangle|^2 \exp\left(-\frac{E_{\nu'', J, \Lambda''}}{k_B T}\right) \quad (1)$$

where  $h$  and  $k_B$  are the well-known Planck and Boltzmann constants and  $c$  is the speed of light. The statistical factor  $w_1$  is related to the nuclear spin  $I$  of the identical colliding atoms ( $I = 3/2$  for potassium  $^{39}\text{K}$ ). If the atom-atom interactions are along the singlet molecular states,  $w_1 = I/(2I+1)$  for even  $J$  and  $w_1 = (I+1)/(2I+1)$  for odd  $J$ . The reverse applies if the interactions are rather along the triplet states [8]. The factor

$$w_2 = \frac{2 - \delta_{0, \Lambda' + \Lambda''}}{2 - \delta_{0, \Lambda'}} \frac{2S_m + 1}{(2S_a + 1)^2} \quad (2)$$

includes the rotation and the electronic internal degrees of freedom with  $\delta$  is the Kronecker symbol and  $S_m$  and  $S_a$  are respectively the molecular and atomic spin multiplicities of the involved systems. Moreover,  $Z_T = (2\pi\mu k_B T/h^2)^{3/2}$  is the translational partition function for the relative motion, with  $\mu$  being the reduced mass of the interacting atomic pairs, and  $g(\nu - \nu_{tr})$ , approximated here like the inverse of the frequency bin size  $\Delta\nu$ , is a chosen line-shape function correlated with the bound-bound transition frequency

$$h\nu_{tr} = E_{\nu', J, \Lambda'} - E_{\nu'', J, \Lambda''} + h\nu_0 \quad (3)$$

where  $E_{\nu, J, \Lambda}$  is the binding energy of the ro-vibrational level  $(\nu, J, \Lambda)$  associated with the radial wavefunction  $\Phi_{\nu, J, \Lambda}$  and  $h\nu_0$  is the energy corresponding to the unperturbed frequency  $\nu_0$ . In both classical and quantum-mechanical descriptions, the lower electronic state is connected to the upper state by the electronic transition dipole moment  $D(R)$  which generally depends on the internuclear separation  $R$ .

For a *bound-free* transition between one initial electronic bound state  $(\nu'', J, \Lambda'')$  and one final continuum state  $(\epsilon', J, \Lambda')$ , the absorption coefficient is given by the formula

$$k_{\nu'', J, \Lambda''}^{\epsilon', J, \Lambda'}(\nu, T) = \frac{8\pi^3 \nu w_1 w_2}{3c Z_T} (2J+1) \times |\langle \Phi_{\nu'', J, \Lambda''} | D(R) | \Phi_{\epsilon', J, \Lambda'} \rangle|^2 \times \exp\left(-\frac{E_{\nu'', J, \Lambda''}}{k_B T}\right) \quad (4)$$

where  $\epsilon$  is the energy of the considered free state. Similarly, the relationship of  $k(\nu, T)$  for one *free-bound* transition is simply

$$k_{\epsilon'', J, \Lambda''}^{\nu', J, \Lambda'}(\nu, T) = \frac{8\pi^3 \nu w_1 w_2}{3c Z_T} (2J+1) \times |\langle \Phi_{\nu', J, \Lambda'} | D(R) | \Phi_{\epsilon'', J, \Lambda''} \rangle|^2 \times \exp\left(-\frac{\epsilon''}{k_B T}\right). \quad (5)$$

Finally, the coefficient for one *free-free* transition  $(\epsilon', J, \Lambda') \leftarrow (\epsilon'', J, \Lambda'')$  is

$$k_{\epsilon'', J, \Lambda''}^{\epsilon', J, \Lambda'}(\nu, T) = \frac{8\pi^3 \nu w_1 w_2}{3c Z_T} (2J+1) \times |\langle \Phi_{\epsilon', J, \Lambda'} | D(R) | \Phi_{\epsilon'', J, \Lambda''} \rangle|^2 \times \exp\left(-\frac{\epsilon''}{k_B T}\right). \quad (6)$$

Consequently, the total temperature-dependent absorption coefficient  $k(\nu, T)$  should be the sum over all the possible transitions and include the above four contributions, i.e.,

$$k(\nu, T) = \sum_{\nu'' J} \sum_{\nu'} k_{\nu'', J, \Lambda''}^{\nu', J, \Lambda'}(\nu, T) + \sum_{\nu'' J} k_{\nu'', J, \Lambda''}^{\epsilon', J, \Lambda'}(\nu, T) + \sum_{\nu' J} k_{\nu', J, \Lambda'}^{\nu'', J, \Lambda''}(\nu, T) + \sum_J \int k_{\epsilon'', J, \Lambda''}^{\epsilon', J, \Lambda'}(\nu, T) d\epsilon'. \quad (7)$$

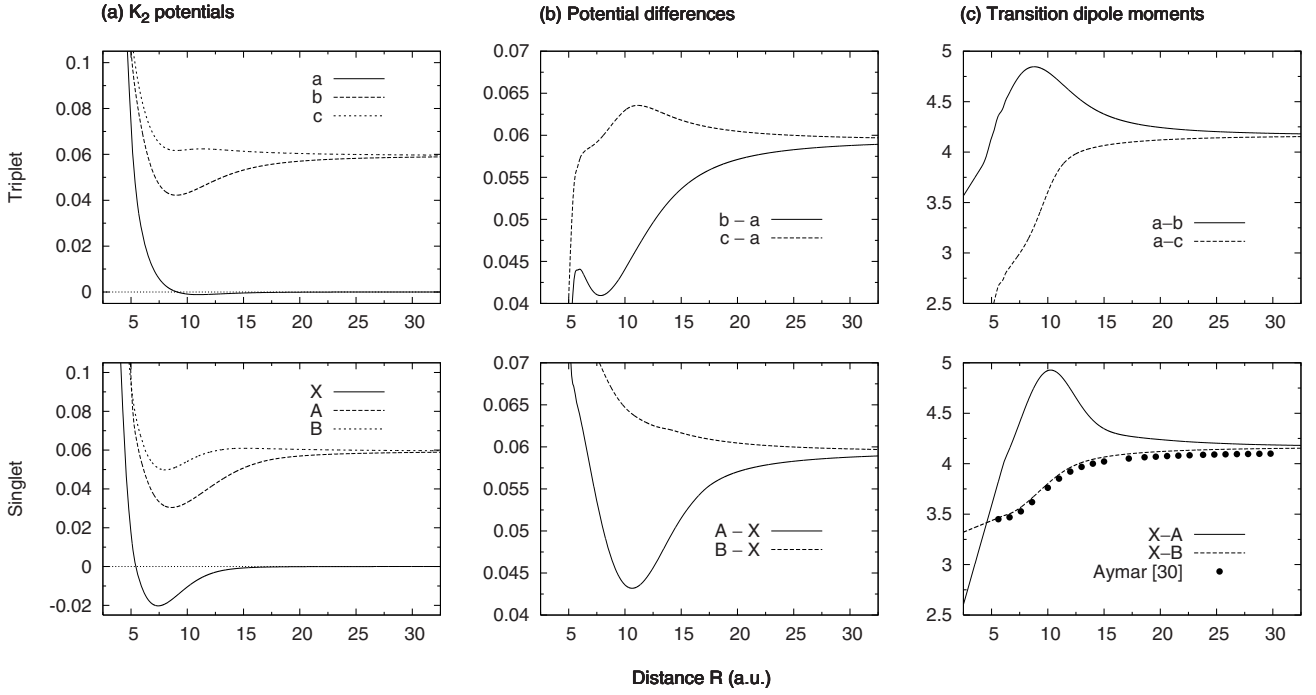
### 3 Computational details

The matrix elements  $\langle \Phi | D(R) | \Phi \rangle$  shown in the above equations need for their computation the radial wavefunctions  $\Phi(R)$  and the transition dipole moments  $D(R)$ . The wavefunctions are determined by solving numerically the radial wave equation

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

where  $V(R)$  is the interaction potential for the relevant electronic state. It is well-known that, for *free* states, the energy  $E = \epsilon$  is positive and the associated wavefunctions  $\Phi_{\epsilon, J, \Lambda}(R)$  are *energy* normalized, whereas, for *bound* states,  $E$  is negative and  $\Phi_{\nu, J, \Lambda}(R)$  are *space* normalized.

Concerning the potentials  $V(R)$ , quantum chemistry states that two ground potassium atoms  $\text{K}(4s)$  interact mutually along the singlet  $X^1\Sigma_g^+$  or the triplet  $a^3\Sigma_u^+$  potential curve. If one of the atoms is excited like  $\text{K}(4p)$ , the interaction occurs along one of the eight possible symmetries, namely,  $^1\Sigma_g^+$ ,  $^1\Sigma_u^+$ ,  $^1\Pi_g$ ,  $^1\Pi_u$ ,  $^3\Sigma_g^+$ ,  $^3\Sigma_u^+$ ,  $^3\Pi_g$ , or  $^3\Pi_u$ . Quantum mechanically, only four of these molecular states can combine with the  $X$  and  $a$  terms during a



**Fig. 1.**  $K(4s) - K(4s)$  and  $K(4p) - K(4s)$  potential-energy curves  $V(R)$  and transition dipole moments  $D(R)$  and their variation with the internuclear distance  $R$ . The lower row is for the singlet states and the upper for the triplet states. Column (a): the adopted singlet and triplet potentials; column (b): the potential differences; column (c) represents our constructed TDMs. The  $X-B$  TDMs are compared with ab initio data from [30].

photoabsorption [7]. They are  $A \ ^1\Sigma_u^+$  and  $B \ ^1\Pi_u$  for the singlet states and  $b \ ^3\Sigma_g^+$  and  $c \ ^3\Pi_g$  for the triplet.

In this study, we adopted the ground and excited  $K_2$  potentials as constructed by Reggami et al. [9]. For the ground  $K(4s) - K(4s)$  dimer, these authors have used ab initio data points from Clark et al. [10] and Côté et al. [11] which they modified with some Rydberg-Klein-Rees (RKR) data of Heinze et al. [12]. For the excited  $K(4p) - K(4s)$  dimer, they have used for the singlet states the RKR data points of Heinze et al. [12] completed with many other ab initio values [9]. The ground and excited triplet states are constructed upon purely ab initio data [9]. In all cases, the above data points are suitably connected at small distances  $R$  to the Born-Mayer potentials [13] and at large distances to the  $R^{-6}$  or  $R^{-3}$  potentials [14]. The generated potential energies  $V(R)$ , obtained by cubic spline interpolations [15], are presented in column (a) of Figure 1 and their corresponding spectroscopic parameters, namely the dissociation energy  $D_e$ , the internuclear equilibrium  $R_e$ , and the minimum-to-minimum electronic excitation energy  $T_e$ , are listed and compared in Table 1.

Generally, the far-wing absorption spectra caused by the pressure broadening phenomenon possess in some regions a satellite structure. In the semiclassical theory [5,6], the positions of such satellites are expected to occur at wavelengths corresponding to the extrema of the potential difference  $\Delta V(R) = V'(R) - V''(R)$ . We have plotted in column (b) of Figure 1 the potential differences  $\Delta V_{A-X}$ ,  $\Delta V_{B-X}$ ,  $\Delta V_{b-a}$ , and  $\Delta V_{c-a}$  in terms of the internuclear

**Table 1.** Spectroscopic constants related to the ground and excited  $K_2$  dimer. They are compared with some published results.

Molecular state	$D_e$ (cm $^{-1}$ )	$R_e$ ( $a_0$ )	$T_e$ (cm $^{-1}$ )	References
$X \ ^1\Sigma_g^+$	4446.74	7.41		This work
	4450.67	7.62		[16]
	4441	7.40		[17]
	4332	7.35		[18]
$a \ ^3\Sigma_u^+$	253.16	10.91	4193.58	This work
		10.83		[16]
		10.82	4091	[18]
	252.74			[19]
$A \ ^1\Sigma_u^+$	6365.31	8.60	11 124.33	This work
	6328	8.59	11 108	[17]
	6314	8.56	11 041	[18]
		8.62	11 106	[20]
	6331.45	8.59		[21]
	8.61	11 105.9	[22]	
$B \ ^1\Pi_u$	1906.59	8.03	15 583.05	This work
	2094	8.00	15 377	[12]
	1908	7.98	15 447	[18]
		7.94	15 377	[20]
	1887.33	8.00		[23]
$b \ ^3\Sigma_g^+$	3783.92	8.98	13 705.72	This work
	3786	8.98	13 570	[18]
	3790.80	8.98		[23]
	3629.49	9.01		[24]

**Table 2.** Ab initio data points from [25] adopted in this work for the construction of the needed transition dipole moments  $D(R)$ . All the data are in a.u.

Distance $R$	Singlet		Triplet	
	$A \leftarrow X$	$B \leftarrow X$	$b \leftarrow a$	$c \leftarrow a$
4.00			3.815	
4.50			3.931	
5.00			4.125	
5.50			4.313	2.618
6.00	3.959	3.462	4.144	2.712
6.50	4.103	3.480	4.550	2.821
7.00	4.243	3.506	4.655	2.899
7.50	4.391	3.541	4.740	2.977
8.00	4.538	3.580	4.800	3.067
8.50	4.673	3.632	4.823	3.174
9.00	4.784	3.682	4.826	3.301
9.50	4.863	3.733	4.808	3.443
10.0	4.904	3.783	4.775	3.585
11.0	4.869	3.874	4.684	3.809
12.0	4.723	3.943	4.584	3.928
13.0	4.551	3.992	4.492	3.989
14.0	4.413	4.024	4.416	4.023
15.0	4.328	4.047	4.358	4.046
16.0	4.283	4.063	4.315	4.063
17.0	4.258	4.076	4.283	4.076
18.0	4.243	4.086	4.258	4.086
19.0	4.231	4.095	4.240	4.094
20.0	4.220	4.101	4.226	4.101
22.0	4.202	4.111	4.204	4.111
24.0	4.190	4.119	4.190	4.119
26.0	4.180	4.124	4.180	4.124
28.0	4.173	4.128	4.173	4.128
30.0	4.168	4.131	4.167	4.131
34.0	4.160	4.136	4.160	4.136

**Table 3.** Maximum values of the vibrational and rotational quantum numbers,  $v$  and  $J$ , used in the bound-bound, bound-free, and free-bound transitions.

Transition	Bound-bound			Bound-free		Free-bound	
	$v''_{max}$	$v'_{max}$	$J_{max}$	$v''_{max}$	$J_{max}$	$v'_{max}$	$J_{max}$
$X-A$	84	239	398	84	398	239	547
$X-B$	84	44	335	84	398	44	335
$a-b$	26	206	132	26	132	206	401
$a-c$	26	3	119	26	132	3	119

separation  $R$ . The curves foresee the appearance of satellites at the wavelengths 1055 nm for the  $A \leftarrow X$  transitions, 1113 nm for the  $b \leftarrow a$  transitions, and 717 nm for the  $c \leftarrow a$  transitions. The  $\Delta V_{B-X}$  curve displays no extrema.

To be able to perform the required numerical calculations, we also need the transition dipole moments  $D(R)$ . We adopted the ab initio data points, computed by Aubert-Frécon [25] using configuration-interaction (CI) wavefunctions through the CIPSI code [26,27], to construct the four possible TDMs. We refer the reader to reference [9] for more details concerning the choice of the basis set and the method used in the calculation of the molecular wavefunctions needed to generate the TDM values. We

further connected these data to the asymptotic formula

$$D(R) = D_\infty + \frac{\alpha}{R^3} \quad (9)$$

in the long-range region and we forced them to have a linear form in the short-range region. This formula has been proposed by Marinescu and Dalgarno [28]. Their singlet and triplet constant parameters for potassium are  $\alpha = +615.54$  for  $\Sigma\Sigma$  transitions and  $\alpha = -307.77$  for  $\Sigma\Pi$  transitions. They also provide the value  $D_\infty = 4.1630$  which is comparable to  $D_\infty = 4.1475$  of Hameed et al. [29]. Table 2 lists the data points upon which the transition dipole moments have been constructed and Figure 1, column (c), displays our constructed TDMs corresponding to the allowed transitions. For the sake of comparison, the theoretical  $B \leftarrow X$  TDM data points of Aymar [30] are also presented in the same figure.

Once the potentials and the TDMs are known, we solved numerically the radial wave equation (8) using the Numerov algorithm [31,32] to get the free and bound wavefunctions and the corresponding energies, which allowed us to compute the matrix elements  $\langle \Phi | D(R) | \Phi \rangle$ . At this level, it is important to note that for the calculation of the free-free integral over  $\epsilon'$  in equation (7) we used the Gauss-Laguerre quadrature [15] with 100 weighted points and the transformation [33]

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{\epsilon', J, \Lambda'} | D(R) | \Phi_{\epsilon'', J, \Lambda''} \rangle = & \\ & \langle \Phi_{\epsilon', J, \Lambda'} | [D(R) - D_\infty] | \Phi_{\epsilon'', J, \Lambda''} \rangle \\ & + D_\infty \frac{\langle \Phi_{\epsilon', J, \Lambda'} | \Delta V(R) | \Phi_{\epsilon'', J, \Lambda''} \rangle}{\epsilon'' - \epsilon'} \quad (10) \end{aligned}$$

to avoid the divergence problem [34]. For the free-free transitions, we utilized values of the rotational quantum number  $J$  up to 500. For the remaining transitions, the maximum values of the vibrational and rotational quantum numbers  $v_{max}$  and  $J_{max}$  are reported in Table 3. They are determined from the numerical integration of equation (8) with a maximum separation distance  $R_{max} = 200 a_0$ .

## 4 Results and discussion

Up to this point, we have designated the interaction potentials  $V(R)$  and the transition dipole moments  $D(R)$  we have adopted to start the photoabsorption calculations. Many physical parameters can be derived from the potentials and the TDMs. They may therefore constitute probes to check their accuracy and precision. So, prior to continuing our discussion on the potassium far-wing profile and the effects of temperature, it is useful to look into the rotationless vibrational levels of the  $K_2$  potentials and into their radiative lifetimes. In addition, we have also chosen to explore the temperature-dependent diffusion coefficient of excited potassium atoms in their ground parent gas.

**Table 4.** Rotationless vibrational-energy levels  $E(v, J = 0)$ , in  $\text{cm}^{-1}$ , measured with regards to the minimum of the potentials which dissociate to the  $\text{K}(4s) + \text{K}(4p)$  asymptote. The  $A$  and  $B$  vibrational states are compared with those calculated by Smirnov [35] and measured by Heinze et al. [12].

$v$	$A^1\Sigma_u^+$		$B^1\Pi_u$			$b^3\Sigma_g^+$	$c^3\Pi_g$
	Present	[35]	Present	[35]	[12]	Present	Present
0	35.328	35.193	37.335	37.342	37.342	29.841	516.974
1	105.741	105.358	111.614	111.569	111.570	89.165	557.537
2	175.818	175.212	185.163	185.121	185.123	148.013	594.614
3	245.553	244.756	258.036	257.989	257.990	206.385	627.052
4	314.954	313.989	330.214	330.161	330.163	264.276	
5	384.015	382.909	401.682	401.628	401.630	321.692	
10	724.365	722.802	748.069	748.016	748.019	601.599	
15	1056.481	1054.773	1075.030	1074.977	1074.981	869.518	
20	1380.413	1378.725	1380.543	1380.491	1380.497	1125.352	
25	1696.168	1694.560	1661.902	1661.841	1661.851	1368.959	
30	2003.731	2002.179	1915.341	1915.242	1915.274	1600.158	
40	2593.975	2592.375	2317.605			2024.494	
50	3150.308					2396.673	
100	5340.642					3490.303	
150	6208.860					3752.032	
200	6353.149					3782.979	
239	6364.784						

## 4.1 Preliminary calculations

### 4.1.1 Vibrational levels

The rotationless vibrational levels, as well as the potential depths and the equilibrium positions, of the ground potassium  $\text{K}(4s)$ – $\text{K}(4s)$  dimer have been already compared by Reggami et al. [9] with various published experimental and theoretical results from references [10,12,19]. The concordance is excellent. For the excited  $\text{K}(4p)$ – $\text{K}(4s)$  dimer, we have obtained the binding energies  $E(v, J = 0)$  by solving equation (8). The results corresponding to some values of the vibrational quantum number  $v$  are presented in Table 4 relatively to the singlet  $A^1\Sigma_u^+$  and  $B^1\Pi_u$  and triplet  $b^3\Sigma_g^+$  and  $c^3\Pi_g$  potentials. The first two terms are compared in the same table with the calculated values of Smirnov [35] who reported that his results do not differ by more than  $6 \times 10^{-3}$  with experimental values. They are also compared with the RKR data of Heinze et al. [12]. It is here worth noticing that the molecular states  $B^1\Pi_u$  and  $c^3\Pi_g$  hold a certain number of quasibound levels.

### 4.1.2 Radiative lifetimes

One of the best available techniques employed to assess the accuracy of the potentials and transition dipole moments is the determination of the radiative lifetimes of the individual rotational-vibrational levels of the molecular states. We have particularly calculated the spontaneous emission transition probabilities and hence the potassium lifetimes of our adopted singlet  $A^1\Sigma_u^+$  and  $B^1\Pi_u$  and triplet  $b^3\Sigma_g^+$  and  $c^3\Pi_g$  potentials.

Assuming once again the approximation  $J = J' \simeq J''$ , the lifetime  $\tau = 1/\mathcal{A}(v', J, \Lambda')$  of the vibration-rotation

level  $(v', J, \Lambda')$  is the inverse of the total spontaneous emission rate [7,8]

$$\mathcal{A}(v', J, \Lambda') = \int_0^\infty \mathcal{A}(v', J, \Lambda'; \epsilon'', J, \Lambda'') d\epsilon'' + \sum_{v''} \mathcal{A}(v', J, \Lambda'; v'', J, \Lambda'') \quad (11)$$

corresponding to the transition from the upper bound level  $(v', J, \Lambda')$  of one of the excited states to all the lower continuum  $(\epsilon'', J, \Lambda'')$  and bound  $(v'', J, \Lambda'')$  states of the corresponding ground state. In equation (11)

$$\mathcal{A}(v', J, \Lambda'; \epsilon'', J, \Lambda'') = \frac{64\pi^4}{3h} \frac{2 - \delta_{0, \Lambda' + \Lambda''}}{2 - \delta_{0, \Lambda'}} \left(\frac{\nu}{c}\right)^3 \times |\langle \Phi_{v', J, \Lambda'} | D(R) | \Phi_{\epsilon'', J, \Lambda''} \rangle|^2 \quad (12)$$

is the probability of the spontaneous emission for the free state  $(\epsilon'', J, \Lambda'')$ . The similar expression  $\mathcal{A}(v', J, \Lambda'; v'', J, \Lambda'')$  for the bound states is obtained by using the quantum set  $(v'', J, \Lambda'')$  instead of  $(\epsilon'', J, \Lambda'')$ .

We have unfortunately found no experimental or theoretical values to be compared with our calculated potassium ro-vibrational lifetimes. Nevertheless, we present some of the  $A^1\Sigma_u^+$  and  $b^3\Sigma_g^+$  lifetime values as a reference for any future investigations. They are compiled in Table 5. Besides, according to lifetime measurements by Baumgartner et al. [36], the most intense fluorescence is observed from the excited  $B^1\Pi_u$  levels with the vibration-rotation quantum numbers  $(v' = 6, J' = 17)$ ,  $(v' = 7, J' = 81)$ , and  $(v' = 8, J' = 72)$ . The mean lifetime these authors measured is  $\tau = 9.65 \pm 0.30$  ns. They also reported the experimental value  $\tau = 12.4 \pm 0.3$  ns of Tango and Zare [37] and Anderson [38]. Our lifetime computation of the same ro-vibrational levels yielded the values

**Table 5.** Radiative lifetimes (in ns) calculated theoretically of the potassium  $A^1\Sigma_u^+$  and  $b^3\Sigma_g^+$  rovibronic levels.

$v$	$J$					
	0	10	20	30	40	50
$A^1\Sigma_u^+$						
1	78.15	78.11	77.80	77.22	76.38	75.18
5	80.67	80.64	80.35	79.70	78.87	77.66
10	82.89	82.86	82.54	81.93	81.02	79.77
20	84.45	84.43	84.07	83.36	82.25	80.72
30	84.67	84.63	84.18	83.27	81.83	79.89
40	84.01	83.94	83.13	81.69	79.26	75.30
50	77.92	78.73	81.15	84.74	83.24	81.20
$b^3\Sigma_g^+$						
1	88.32	87.63	87.19	86.99	89.01	94.94
5	142.2	140.4	138.2	134.8	131.4	135.3
10	172.0	168.9	161.3	152.9	148.2	145.9
20	174.6	170.4	163.2	157.1	151.0	148.5
30	160.4	157.0	153.1	147.8	141.7	133.8
40	148.2	143.5	138.6	130.5	123.5	115.6
50	128.9	125.0	120.7	111.0	102.3	92.05

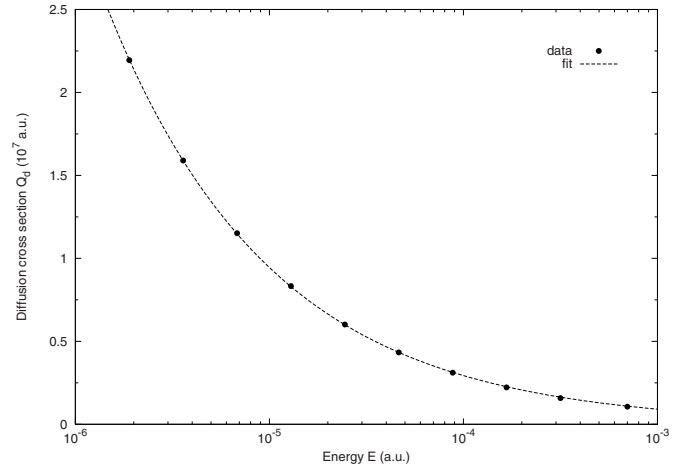
10.97, 11.08, and 11.11 ns, respectively. Their mean value is 11.05 ns.

In addition, one may also evaluate the atomic  $4p-4s$  lifetime by averaging the spontaneous probabilities  $\mathcal{A}(v', J, A')$  of the predissociated vibrational levels. This can be accomplished by admitting that 1/3 of the transitions are between the  $\Sigma$  states and 2/3 between the  $\Pi$  states and that 1/4 are between the singlet states and 3/4 between the triplet states. Accordingly, the asymptotic mean value of the atomic  $K(4p \rightarrow 4s)$  lifetime is found 26.92 ns, which is in very good agreement with the most recent calculated and measured values 26.06 ns of Serrão [39] and  $26.51 \pm 0.03$  ns of Falke et al. [40], respectively. Our computed lifetime can also be compared with the reported measurements 26.45 ns of Wang et al. [41], 26.56 ns of Volz and Schmoranzner [42], and 27.7 ns of Copley and Krause [43]. More published experimental and theoretical lifetimes are listed for comparison in Table 4 of reference [39]. In all cases, our atomic  $4p-4s$  lifetime, 26.92 ns, does not differ from the known measured values more than 3.9%.

#### 4.1.3 Diffusion coefficient

Another alternative we have selected to validate the potassium potentials consists in the computation of the temperature-dependent diffusion coefficient  $D(T)$  of excited  $K(4p)$  monatoms diffusing in their ground parent gas. The kinetic theory of gases provides, within the frame of the Chapman-Enskog approximations, a direct relationship between the atom-atom interaction and the macroscopic thermophysical coefficient  $D(T)$  like [44]

$$D(T) = \frac{3}{16n} \frac{k_B T}{\mu \Omega_d(T)} \quad (13)$$



**Fig. 2.** Average diffusion cross section  $Q_d(E)$  against the energy  $E$  of the excited potassium atoms  $K(4p)$  in their ground parent gas.

with  $n$  being the gas number density. This formula depends on the diffusion integral [45]

$$\Omega_d(T) = \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi\mu}} \int_0^\infty x^5 Q_d(x) \exp(-x^2) dx \quad (14)$$

where  $x = \sqrt{E/k_B T}$  is a dimensionless parameter linked to the relative energy  $E$ . In the above integral,  $Q_d(E)$  is the average diffusion cross section as defined in references [44,45]. It results from the weighted sum of all the eight singlet and triplet, *gerade* and *ungerade*, cross sections corresponding to the  $K(4p) + K(4s)$  potential terms given above in Section 3 [46]. The quantal computation of the cross section effective in diffusion  $Q_d(E)$  leads to the results plotted in Figure 2 with respect to the energy  $E$ . We fitted the obtained data with the simple mathematical form

$$Q_d(E) = \frac{A}{\sqrt{E}} \quad (15)$$

with  $A$  being a constant. This analytical expression, typically valid for  $10^{-6} \leq E \leq 10^{-2}$ , allows us to find from equations (13) and (14) the formula of the diffusion coefficient

$$D(T) = a \frac{T}{n} \quad (16)$$

where the constant  $a$  is

$$a = \frac{k_B}{A\sqrt{2\mu}}. \quad (17)$$

Knowing the parameter  $A \simeq 27337$  and the potassium reduced mass  $\mu = 35513.2$ , both in a.u., we get  $a \simeq 3.3 \times 10^{12} \text{ K}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  which is very close to the value  $a = 3.4 \times 10^{12} \text{ K}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  deduced from a similar analysis based on sodium [47].

## 4.2 Far-wing spectra

The excellent agreement between our results described in the previous section and the published values shows us the degree of accuracy of the adopted interatomic potentials and transition dipole moments. Hence, it gives us a firm trust to use them in any further calculation.

We present in Figure 3a the spectral profile, generated by our full quantum-mechanical calculations, of the  $K_2$  photoabsorption coefficient corresponding to wavelengths ranging from 600 to 1200 nm at the temperature  $T = 1000$  K. The computation has been performed with a frequency step  $\Delta\nu = 10 \text{ cm}^{-1}$  which proved here to be sufficient to reproduce the most accurate absorption spectra. We have in particular taken into account all the bound and quasibound ro-vibrational levels. From this figure, one may notice that the red and blue wings of the obtained spectrum, arising from the collisional broadening phenomena, are spread out on both sides of the  $K(4p-4s)$  resonance line which is located at the wavelength 766.5 nm.

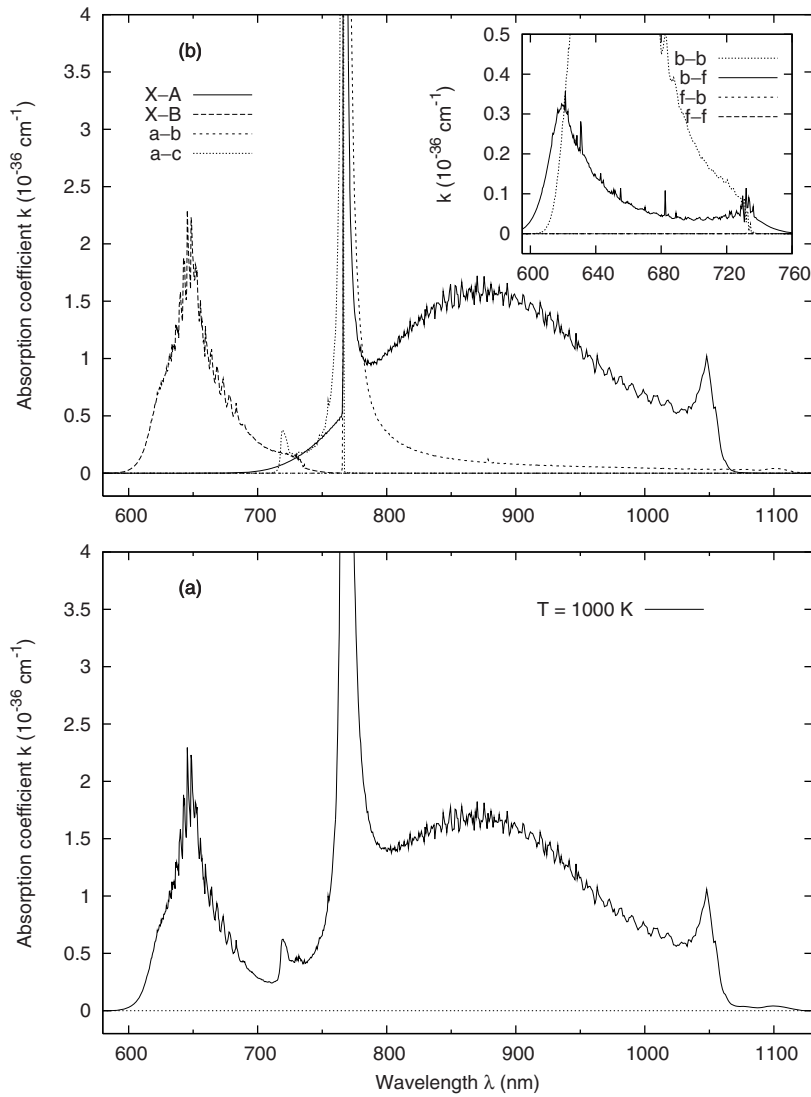
The four possible transitions, i.e.,  $A \leftarrow X$ ,  $B \leftarrow X$ ,  $b \leftarrow a$ , and  $c \leftarrow a$ , are the main contributors to the spectra. At 1000 K, the transitions from  $X$  to  $A$  molecular states dominate the *red* wing as it can be confirmed in Figure 3b. The rapid undulations are specifically caused by the bound-bound transitions which constitute the most important part in the  $A \leftarrow X$  band. The results show the presence of a satellite in the vicinity of 1048 nm which is comparable to the value 1055 nm predicted from the potential differences described above. However, this satellite peak is found experimentally by Vadla et al. [3] near 1050 nm. Beyond this satellite position, the intensity of the spectrum strongly decreases and appears another satellite of a lower magnitude close to 1100 nm. The latter is essentially due to contributions from the free-bound  $b \leftarrow a$  transitions. In the experiments of Vadla et al. [3] and Ligare et al. [48], this satellite has been detected in the vicinity of 1095 nm. Another theoretical investigation led by Ligare and Edmonds [49] predicted it around 1105 nm.

On the other side, the *blue* wing is largely dominated, always at 1000 K, by the  $B \leftarrow X$  transitions and primarily by their bound-bound contributions. In addition, the profile displayed in Figure 3b shows spectral contributions to the formation of this wing in the region located between the  $4s-4p$  line core and the  $X-B$  oscillations. These contributions arise from the free-free  $c \leftarrow a$  transitions and are responsible for the presence of a satellite around 719 nm. This structure has been detected close to 721.5 nm in the absorption experiments conducted independently by Vadla et al. [3] and Pitatelev and Lukashenko [50]. Beuc et al. [51] observed experimentally this  $c-a$  peak near the wavelength 721.4 nm. Furthermore, one can also suspect from Figure 3a satellite structure at approximately 731 nm. Figure 3b shows clearly that this satellite is originated from the  $X-B$  band and more precisely from the bound-free transitions. The details are displayed explicitly in the inset shown in Figure 3b. This result has already been predicted in an experiment carried out by Hasegawa et al. [52]. Indeed, by dealing with the potassium  $X-B$  band system in K-Ar mixtures at a gas

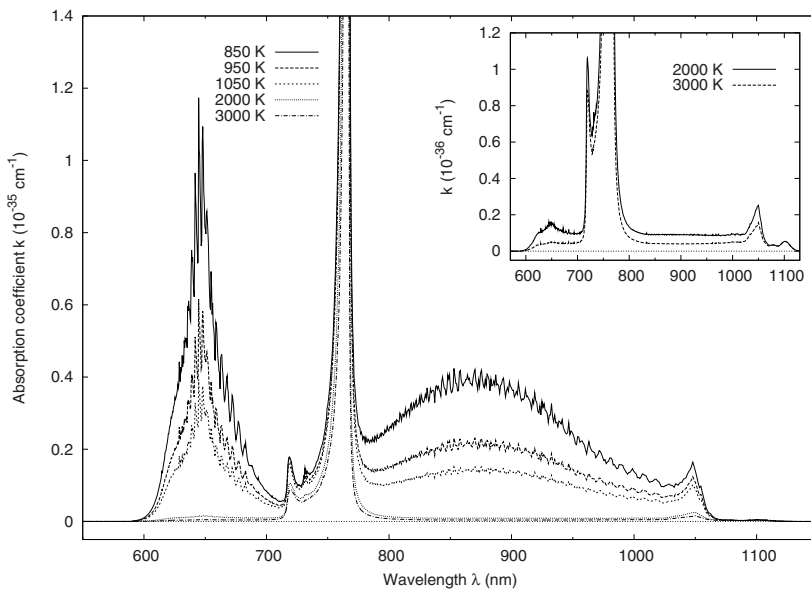
temperature of 773 K, these authors could locate the position of this absorption satellite around 730 nm. But, to the best of our knowledge, all the other measurements as well as theoretical calculations we could meet in literature failed to detect this satellite.

Moreover, it is easy to notice from Figure 4 that our simulations have been able to reproduce the experimental spectra provided for few temperatures in Figure 5 of Vadla et al. [3]. The similarities are well pronounced from the shape and satellite-position point of view and the general evolution of the absorption coefficient against temperature is found. At low temperatures, the photoabsorption profile is generally dominated by the transitions  $A \leftarrow X$  in the red wing and  $B \leftarrow X$  in the blue wing, whereas, the  $b \leftarrow a$  and  $c \leftarrow a$  contributions have practically no influence on the general shape of the spectra. Their effects are only important in the vicinity of the satellites which they generate. The strong variation with temperature of the absorption coefficients arising from the  $A \leftarrow X$  and  $B \leftarrow X$  transitions is essentially due to the fact they are both originated from the same initial state  $X \ ^1\Sigma_g^+$  which is characterized by a very deep potential ( $D_e \simeq 4447 \text{ cm}^{-1}$ ) and, as demonstrated in Table 3, by the involvement of higher values of the vibrational and rotational quantum numbers. But, at higher temperatures, i.e., beyond approximately  $\sim 2000$  K, the lower ro-vibrational states are less and less populated, which consequently leads to vanishing  $A \leftarrow X$  and  $B \leftarrow X$  contributions, and the calculations indicate that the satellite peaks become predominant. Figure 4 illustrates the influence of temperature on the absorption coefficient for  $850 \leq T \leq 3000$  K. The inset in the same figure presents the coefficients at 2000 and 3000 K.

We have also looked at the influence of temperature on the satellite intensity and positions. Broadly speaking, there is an important influence of temperature on transitions among the singlet states, but it is very limited on triplet transitions. Figure 5 reports the behavior of the satellite profiles and their dependence with  $T$ . One should remark the intensities in Figure 5c are ten times weaker than those in Figures 5a and 5b. Concerning the satellites resulting from the singlet  $A \leftarrow X$  and  $B \leftarrow X$  transitions, namely those occurring at the wavelengths 1048 and 731 nm, respectively, we first note that, because these transitions are initiated from bound states, the intensity of these satellites diminishes when the temperature increases. Also, it appears that both satellites tend to vanish when  $T$  exceeds  $\sim 2000$  K. These conclusions can be deduced from the plots of the photoabsorption coefficient presented in Figures 5a and 5b. For the satellites occurring at 719 and 1100 nm and resulting from the transitions between the triplet states,  $c \leftarrow a$  and  $b \leftarrow a$ , one may notice that, at low temperatures, their intensities depend weakly on  $T$ , as it is illustrated in Figures 5a and 5c. This is due to the fact that the initial state  $a \ ^3\Sigma_u^+$  in this kind of transitions has a shallower potential, with a depth of  $D_e \simeq 253 \text{ cm}^{-1}$ , when compared to the  $X \ ^1\Sigma_g^+$  potential. In the temperature range 850–1050 K, the satellite peaks do not change in intensity more than 10% which is in close concordance with

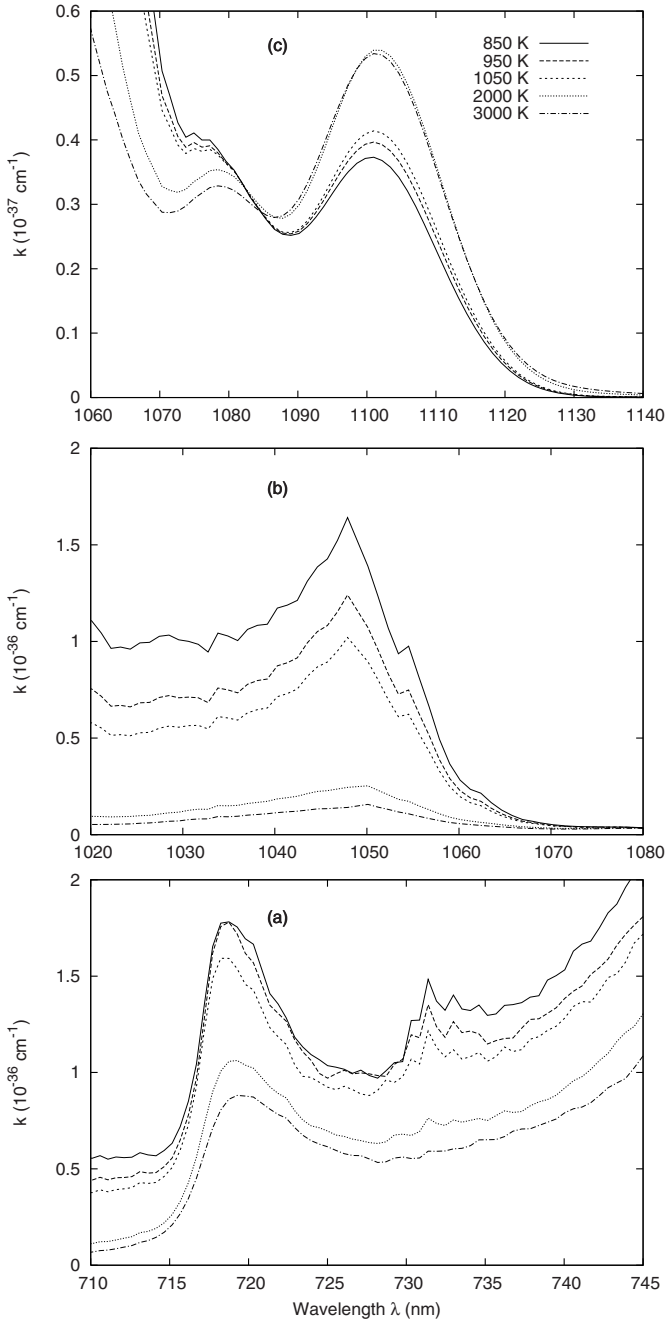


**Fig. 3.** Potassium photoabsorption profile at  $T = 1000 \text{ K}$ . (a) presents the total absorption coefficient; (b) displays the contribution of the four types of transitions,  $A \leftarrow X$ ,  $B \leftarrow X$ ,  $b \leftarrow a$ , and  $c \leftarrow a$ , to the total profile given in (a). The inset exhibits the details of the bound-bound ( $b \leftarrow b$ ), bound-free ( $b \leftarrow f$ ), free-bound ( $f \leftarrow b$ ), and free-free ( $f \leftarrow f$ ) contributions to the  $B \leftarrow X$  transitions.



**Fig. 4.** Temperature effect on the general shape of the photoabsorption profile. The temperatures are ranging from 850 to 3000 K. The inset shows the absorption coefficient at two temperatures. It exhibits the fact that the bound contributions are vanishing for  $T \gtrsim 2000 \text{ K}$ .





**Fig. 5.** Temperature effect on the position and intensity of the satellites. The lower curves (a) represent the blue wing with two satellites around 719 and 731 nm. The curves in (b) and (c) show the red-wing satellites near 1048 nm and 1100 nm, respectively.

the experimental results of Vadla et al. [3]. Indeed, these authors have considered these satellites being almost temperature independent when they subtract their estimated background. More particularly, the satellite coming from the free-free  $c \leftarrow a$  transitions and shown in Figure 5a tends to have a lower intensity for higher temperatures, but this is not the case with the  $b \leftarrow a$  transitions. Indeed,

**Table 6.** Satellite positions (in nm) as calculated theoretically in this work, compared with some measurements.

Transition	Theoretical	Experimental	Error (%)
$X-A$	1048.1 <sup>a</sup>	1050 <sup>b</sup>	0.18
$X-B$	731.5 <sup>a</sup>	730 <sup>c</sup>	0.21
$a-b$	1100.8 <sup>a</sup>	1095 <sup>b,d</sup>	0.53
$a-c$	718.7 <sup>a</sup>	721.5 <sup>b,e</sup> 721.4 <sup>f</sup>	0.39 0.37

<sup>a</sup>Present work.

<sup>b</sup>Reference [3].

<sup>c</sup>Reference [52].

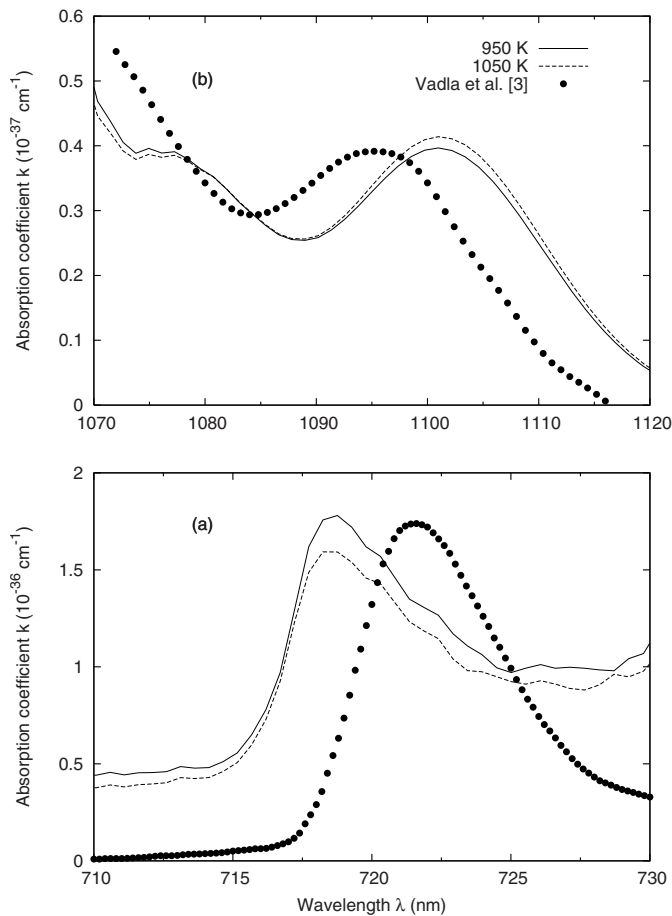
<sup>d</sup>Reference [48].

<sup>e</sup>Reference [50].

<sup>f</sup>Reference [51].

concerning the structure located around 1100 nm and displayed in Figure 5c, one may observe that its intensity increases with temperature and seems to become insensitive to it beyond 2000 K. This behavior is connected to the fact that this satellite is arising from the free-bound contributions. Therefore, each time the temperature increases, the population of the initial free states has the possibility to reach more ro-vibrational bound states of higher levels until all these states are occupied. One arrives then to a kind of saturation. Our potassium computations could also yield a satellite structure, around 1078 nm, next to the primary  $b \leftarrow a$  peak. Dealing with the sodium far-wing pressure self-broadening, a similar feature has already been observed experimentally by Schlejen et al. [53] and calculated theoretically by Chung et al. [2].

Furthermore, our calculations show there is no influence of temperature on the position of the satellites. In Table 6, we sum up the results generated by our theoretical computations for the position of the different satellites. They are also compared with other measured values. The agreement between both sets of results is very clear, though those obtained from transitions involving singlet states are better than those involving triplet states. We believe the reason is related to the fact that the transitions among the singlet states are calculated with potentials based on RKR data points, whereas the potentials of the triplet excited states are exclusively ab initio. In Figure 6, our simulated photoabsorption profiles are compared with the experimental results of Vadla et al. [3] around the satellites 719 and 1100 nm. These authors, by taking out the background related to the  $X-A$  and  $X-B$  bands, have averaged and smoothed their experimental data. The spectra are adjusted to have similar heights. There is an overall good agreement between the calculated and measured results and the weak displacement between the satellite positions has just been discussed.



**Fig. 6.** Comparison between our theoretical satellite profiles around, in (a),  $\lambda \sim 719$  nm and, in (b),  $\lambda \sim 1100$  nm with those measured by Vadla et al. [3]. Our values have been rescaled to match those of [3], since Vadla et al. have listed their coefficients without an estimated background.

## 5 Conclusion

The main results of this work are obtained for the far-wing photoabsorption spectra of the potassium  $4p-4s$  resonance line. The temperature-dependent spectra, arising from the collisional self-broadening  $K(4p \leftarrow 4s) + K(4s)$  process, are determined quantum mechanically by adopting reliable experimental and ab initio interatomic potentials and transition dipole moments. The calculations have demonstrated the presence of satellites in the blue and red wings occurring at the wavelengths 718.7, 1048.1, and 1100.8 nm. The present theoretical description has specifically showed the appearance of a satellite, due to the bound-free  $B \leftarrow X$  transitions, close to 731.5 nm which vanishes at higher temperatures  $T \gtrsim 2000$  K. There is in general no significant difference between all these results and recent measurements.

The authors wish to thank Dr L. Reggami for making available her potassium potentials and phase shifts prior to publication. They are also very thankful to Drs M. Aubert-Frécon and M. Aymar for providing their transition dipole moments.

## References

1. H.-K. Chung, K. Kirby, J.F. Babb, *Phys. Rev. A* **60**, 2002 (1999)
2. H.-K. Chung, K. Kirby, J.F. Babb, *Phys. Rev. A* **63**, 032516 (2001)
3. C. Vadla, R. Beuc, V. Horvatic, M. Movre, A. Quentmeier, K. Niemax, *Eur. Phys. J. D* **37**, 37 (2006)
4. C. Vadla, V. Horvatic, K. Niemax, *Appl. Phys. B* **84**, 523 (2006)
5. N.F. Allard, J.F. Kielkopf, *Rev. Mod. Phys.* **54**, 1103 (1982)
6. J. Szudy, W.E. Baylis, *Phys. Rep.* **266**, 127 (1996)
7. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, Spectra of Diatomic Molecules* (D. van Nostrand Co., Princeton, 1963), Vol. I
8. L.D. Landau, E.M. Lifshitz, *Quantum Mechanics, Non-Relativistic Theory* (Pergamon Press, Oxford, 1981)
9. L. Reggami, M. Bouledroua, A.R. Allouche, M. Aubert-Frécon, *J. Quant. Spectr. Rad. Trans.* (2008) DOI:10.1016/j.jqsrt.2008.09.011
10. B.K. Clark, J.M. Standard, Z.J. Smolinski, D.R. Ripp, J.R. Fleming, *Chem. Phys.* **213**, 229 (1996)
11. R. Côté, A. Dalgarno, H. Wang, W.C. Stwalley, *Phys. Rev. A* **57**, 4118 (1998)
12. J. Heinze, U. Schühle, F. Engelke, C.D. Caldwell, *J. Chem. Phys.* **87**, 45 (1987)
13. H. Pauly, in *Atom-Molecule Collision Theory*, edited by R.B. Bernstein (Plenum Press, New York, 1979)
14. H. Margenau, N.R. Kestner, *Theory of Intermolecular Forces* (Pergamon Press, Oxford, 1971)
15. W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, *Numerical Recipes. The Art of Scientific Computing* (Cambridge University Press, Cambridge, 1987)
16. G.H. Jeung, A.J. Ross, *J. Phys. B* **21**, 1473 (1988)
17. G. Jong, W.C. Stwalley, *J. Mol. Spectrosc.* **154**, 229 (1992)
18. S. Magnier, M. Aubert-Frécon, A.R. Allouche, *J. Chem. Phys.* **121**, 1771 (2004)
19. G. Zhao, W.T. Zemke, J.T. Kim, B. Ji, H. Wang, J.T. Bahns, W.C. Stwalley, L. Li, A.M. Lyra, C. Amiot, *J. Chem. Phys.* **105**, 7976 (1996)
20. B.M. Smirnov, A.S. Yatsenko, *Sov. Phys. Usp.* **39**, 211 (1996)
21. G. Jong, L. Li, T.-J. Whang, W.C. Stwalley, J.A. Coxon, M. Li, A.M. Lyra, *J. Mol. Spectrosc.* **155**, 115 (1992)
22. A.J. Ross, P. Crozet, C. Effantin, J. d'Incan, R.F. Barrow, *J. Phys. B* **20**, 6225 (1987)
23. S. Magnier, P. Millié, *Phys. Rev. A* **54**, 204 (1996)
24. V.M. Garcia, R. Caballol, J.P. Malrieu, *J. Chem. Phys.* **109**, 504 (1998)
25. M. Aubert-Frécon, private communication (2006)
26. B. Huron, J.P. Malrieu, P. Rancurel, *J. Chem. Phys.* **58**, 5745 (1973)
27. S. Evangelisti, J.P. Daudey, J.P. Malrieu, *Chem. Phys.* **75**, 91 (1983)
28. M. Marinescu, A. Dalgarno, *Phys. Rev. A* **52**, 311 (1995)
29. S. Hameed, A. Herzenberg, M.G. James, *J. Phys. B* **1**, 822 (1968)
30. M. Aymar, private communication (2006)
31. J.L.M. Quiroz González, D. Thompson, *Comput. Phys.* **11**, 514 (1997)

32. R.J. Le Roy, FORTRAN, Level 7.4 program, University of Waterloo, Chemical Physics Research Report (2001)
33. K.M. Sando, P.S. Herman, in *Spectral Line Shapes*, edited by K. Burnett (Walter de Gruyter & Co., Berlin, 1983)
34. K. Alioua, M. Bouledroua, *Phys. Rev. A* **74**, 032711 (2006)
35. A.D. Smirnov, *Opt. Spectrosc.* **93**, 678 (2002)
36. G. Baumgartner, W. Demtröder, M. Stock, *Z. Phys.* **232**, 462 (1970)
37. W.J. Tango, R.N. Zare, *J. Chem. Phys.* **53**, 3094 (1970)
38. R. Anderson, *Atomic Data* **3**, 227 (1971)
39. J.M.P. Serrão, *J. Quant. Spectr. Rad. Trans.* **109**, 453 (2008)
40. S. Falke, I. Sherstov, E. Tiemann, C. Lisdat, *J. Chem. Phys.* **125**, 224303 (2006)
41. H. Wang, J. Li, X.T. Wang, C.J. Williams, P.L. Gould, W.C. Stwalley, *Phys. Rev. A* **55**, R1569 (1997)
42. U. Volz, H. Schmoranzler, *Phys. Scr. T* **65**, 48 (1996)
43. G. Copley, L. Krause, *Can. J. Phys.* **47**, 533 (1969)
44. J.O. Hirschfelder, C.F. Curtis, R.B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids* (Wiley and Sons, New York, 1964)
45. A. Dalgarno, in *Atomic and Molecular Processes*, edited by D.R. Bates (Academic Press, New York, 1962)
46. L. Reggami, private communications (2008)
47. M. Bouledroua, A. Dalgarno, R. Côté, *Phys. Rev. A* **65**, 012701 (2001)
48. M. Ligare, S. Schaeffer, J. Huennekens, W. Happer, *Opt. Commun.* **48**, 39 (1983)
49. M. Ligare, J.B. Edmonds, *J. Chem. Phys.* **95**, 3885 (1991)
50. G.V. Pitatelev, V.I. Lukashenko, *Opt. Commun.* **55**, 110 (1985)
51. R. Beuc, S. Milosević, M. Movre, G. Pichler, D. Veža, *Fizika* **14**, 345 (1982)
52. Y. Hasegawa, H. Yamasaki, S. Kabashima, S. Shioda, *J. Quant. Spectr. Rad. Trans.* **48**, 1 (1992)
53. J. Schlejen, C.J. Jalink, J. Korving, J.P. Woerdman, W. Müller, *J. Phys. B* **20**, 2691 (1987)

# Bibliographie

- [1] A. Burrows, M.S. Marley, and C.M. Sharp, *Astrophys. J.* **531**, 438 (2000).
- [2] C. Vadla, R. Beuc, V. Horvatic, M. Movre, A. Quentmeier, and K. Niemax, *Eur. Phys. J. D* **37**, 37 (2006).
- [3] M. Baranger, *Phys. Rev.* **111**, 481 (1958).
- [4] J. Szudy and W.E. Baylis, *Phys. Rep.* **266**, 127 (1996).
- [5] H.-K. Chung, M. Shurgalin, and J.F. Babb, *AIP Conference Proceedings* **645**, 211 (2002).
- [6] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, Spectra of Diatomic Molecules*, Vol. : 1(D. Van Nostrand Co., Princeton, 1963).
- [7] R. Coté, PhD Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge (1995).
- [8] J.D. Jackson , *Classical Electrodynamics*, (John Wiley and Sons, Inc., New York, 1999).
- [9] F. Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, (McGraw-Hill Book Co., New York, 1965).
- [10] L.I. Schiff, *Quantum Mechanics*, (McGraw-Hill, Singapore, 1968).
- [11] C. Cohen-Tannoudji, F. Laloë, and B. Diu, *Mécanique Quantique*, Tomes I et II (Hermann, Paris, 1973)
- [12] B.H. Bransden and C.J. Joachim, *Physics of Atoms and Molecules*, (Longman, New York, 1986).
- [13] S. Geltman, *Topics in Atomic Collision*, (Academic Press, New York, 1969).
- [14] R.O. Doyle, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **8**, 1555 (1968).

- [15] E. Durand, *Mécanique Quantique*, Edition Masson, Paris (1970).
- [16] K.M. Sando and A. Dalgarno, *Mol. Phys.* **20**, 103 (1971).
- [17] H.-K. Chung, K. Kirby, and J.F. Babb, *Phys. Rev. A* **63**, 032516 (2001).
- [18] A.A. Radzig and B.M. Smirnov, *References Data on Atoms, Molecules, and Ions*, (Pergamon Press, Oxford, 1971).
- [19] A. Dalgarno and W. D. Davidson, *Adv. At. Mol. Phys.* **2**, 1 (1966).
- [20] J.O. Hirschfelder, C.F. Curtis, and R.B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, (Wiley and Sons, Inc., New York, 1964).
- [21] H. Margenau and W.W. Walsen, *Rev. Mod. Phys.* **8**, 22 (1936).
- [22] M. Marinescu, H.R. Sadeghpour, and A. Dalgarno, *Phys. Rev. A* **49**, 982 (1994).
- [23] M. Marinescu and A. Dalgarno, *Phys. Rev. A* **52**, 311 (1995).
- [24] M. Aubert-Frécon, communication privée (2004).
- [25] L. Reggami and M. Bouledroua, communication privée (2006).
- [26] L. Reggami, M. Bouledroua, A.-R. Allouche, and M. Aubert-Frécon, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **110**, 72 (2009).
- [27] B.K. Clark, J.M. Standard, Z.J. Smolinski, D.R. Ripp, and J.R. Fleming, *Chem. Phys.* **213**, 229 (1996).
- [28] J. Heinze, U. Schühle, F. Engelke, and C.D. Caldwell, *J. Chem. Phys.* **87**, 45 (1987).
- [29] R. Côté, A. Dalgarno, H. Wang, and W.C. Stwalley, *Phys. Rev. A* **57**, 4118 (1998).
- [30] A.J. Ross, communication privée (2004).
- [31] M.R. Flannery, in *Atomic, Molecular, and Optical Physics Handbook*, G.W.F. Drake, Ed., (AIP Press, Woodbury, New York, 1966).
- [32] G.H. Jeung and A.J. Ross, *J. Phys. B* **21**, 1473 (1988).
- [33] G. Jong and W.C. Stwalley, *J. Mol. Spectrosc.* **154**, 229 (1992).
- [34] S. Magnier, M. Aubert-Frécon, and A.-R. Allouche, *J. Chem. Phys.* **121**, 1771 (2004).
- [35] G. Zhao, W.T. Zemke, J.T. Kim, B. Ji, H. Wang, J.T. Bahns, W.C. Stwalley, L. Li, A.M. Lyyra, and C. Amiot, *J. Chem. Phys.* **105**, 7976 (1996).

- [36] B.M. Smirnov and A.S. Yatsenko, *Sov. Phys. Usp.* **39**, 211 (1996).
- [37] G. Jong, L. Li, T.-J. Whang, W.C. Stwalley, J.A. Coxon, M. Li, and A.M. Lyyra, *J. Mol. Spectrosc.* **155**, 115 (1992).
- [38] A.J. Ross, P. Crozet, C. Effantin, J. d’Incan, and R.F. Barrow, *J. Phys. B* **20**, 6225 (1987).
- [39] S. Magnier and P. Millié, *Phys. Rev. A* **54**, 204 (1996).
- [40] V.M. Garcia, R. Caballol, and J.P. Malrieu, *J. Chem. Phys.* **109**, 504 (1998).
- [41] S. Hameed, A. Herzenberg, and M.G. James, *J. Phys. B* **1**, 822 (1968).
- [42] M. Aymar, communication privée (2006).
- [43] R.J. Le Roy, FORTRAN, Level 7.4 program, University of Waterloo, Chemical Physics Research Report (2001).
- [44] A.D. Smirnov, *Opt. Spectrosc.* **93**, 678 (2002).
- [45] H.-K. Chung, K. Kirby, and J.F. Babb, *Phys. Rev. A* **60**, 2002 (1999).
- [46] G. Baumgartner, W. Demtröder, and M. Stock, *Z. Physik.* **232**, 462 (1970).
- [47] W.J. Tango and R.N. Zare, *J. Chem. Phys.* **53**, 3094 (1970).
- [48] R. Anderson, *Atomic Data* **3**, 227 (1971).
- [49] J.M.P. Serrão, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **109**, 453 (2008).
- [50] S. Falke, I. Sherstov, E. Tiemann, and C. Lisdat, *J. Chem. Phys.* **125**, 224303 (2006).
- [51] C. Froese-Fischer, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **31**, 265 (1988).
- [52] W.R. Johnson, M. Idres, and J.P. Sapiirstein, *Phys. Rev. A* **35**, 3218 (1987).
- [53] W.R. Johnson, Z.W. Liu, and J.P. Sapiirstein, *At. Data Nucl. Data Tables* **64**, 279 (1996).
- [54] M.S. Safranova, W.R. Johnson, and A. J. Derevianko, *Phys. Rev.* **60**, 4476 (1999).
- [55] G. Stephenson, *Proc. Phys. Soc., London, A* **64**, 458 (1951).
- [56] Y.I. Ostrovskii and N.P. Penkin, *Opt. Spectrosc.* **12**, 379 (1967).
- [57] R.W. Schmeider, A. Lurio, and W. Harper, *Phys. Rev.* **173**, 76 (1967).
- [58] J.K. Link, *J. Opt. Soc. Am.* **56**, 1195 (1966).

- [59] G. Copley and L. Krause, *Can. J. Phys.* **47**, 533 (1969).
- [60] U. Volz and H. Schmoranzner, *Phys. Scr. T* **65**, 48 (1996).
- [61] H. Wang, J. Li, X.T. Wang, C.J. Williams, P.L. Gould, and W.C. Stwalley, *Phys. Rev. A* **55**, R1569 (1997).
- [62] A. Dalgarno, in *Atomic and Molecular Processes*, D.R. Bates, Ed., (Academic Press, New York, 1962).
- [63] M. Bouledroua, A. Dalgarno, and R. Côté, *Phys. Rev. A* **65**, 012701 (2001).
- [64] J.L.M. Quiroz González and D. Thompson, *Comput. Phys.* **11**, 514 (1997).
- [65] A. Dalgarno, M.R.C. McDowell, and A. Williams, *Phil. Trans. Roy. Soc. London A* **250**, 411 (1958).
- [66] 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).
- [67] K.M. Sando and P.S. Herman, in *Spectral Line Shapes*, K. Burnett, Ed., (Walter de Gruyter & Co, Berlin, 1983).
- [68] K. Alioua and M. Bouledroua, *Phys. Rev. A* **74**, 032711 (2006).
- [69] M. Ligare, S. Schaeffer, J. Huennekens, and W. Happer, *Optics Comm.* **48**, 39 (1983).
- [70] M. Ligare and J.B. Edmonds, *J. Chem. Phys.* **95**, 3885 (1991).
- [71] G.V. Pitatelev and V.I. Lukashenko, *Optics Comm.* **55**, 110 (1985).
- [72] R. Beuc, S. Milosević, M. Movre, G. Pichler, and D. Veža, *Fizika* **14**, 345 (1982).
- [73] Y. Hasegawa, H. Yamasaki, S. Kabashima, and S. Shioda, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **48**, 1 (1992).
- [74] J. Schlejen, C.J. Jalink, J. Korving, J.P. Woerdman, and W. Müller, *J. Phys. B* **20**, 2691 (1987).