

ملخص

في هذه الرسالة، نعرض تحليل كمي لاتساع الضغط في الأجنحة البعيدة لخط الرنين ($3s \leftarrow 3p$) لذرات الصوديوم عند اضطرابها بواسطة ذرات نيون ($Ne(2s2p6)$). يبدأ هذا البحث بحساب الطاقات الكامنة وكذلك عزم ثنائي القطب الانتقالي باستخدام بيانات *ab initio* المستندة إلى كل من طريقتي SA-CASSCF وMRCI. تكشف الحسابات عن تكون قمر في الجناح الأزرق بعد $T \sim 402$ K، بالقرب من الطول الموجي 550 نانومتر. علاوة على ذلك، تشير دراستنا إلى أن درجة الحرارة تؤثر على شدة وشكل أطياف الامتصاص/الانبعاث، ومع ذلك، ليس لها تأثير على موضع القمر. نجد تطابق جيد من خلال مقارنة القيم المحسوبة مع نتائج تجريبية أخرى.

Résumé

Dans cette thèse nous avons rapporté une analyse quantique de l'élargissement de pression dans les ailes lointaines de la raie de résonance Na ($3p \leftarrow 3s$) des atomes de sodium lorsqu'ils sont perturbés par des atomes de néon Ne($2s2p6$). Cette recherche débute par le calcul des énergies potentielles ainsi que des moments dipolaires de transition en utilisant des données ab initio basés sur les deux méthodes SACSCF et MRCI. Les calculs révèlent la formation d'un satellite dans l'aile bleue au-delà de $T \sim 402$ K, proche de la longueur d'onde de 550 nm. De plus, notre étude indique que la température influence l'intensité ainsi que la forme des spectres d'absorption/d'émission, cependant, elle n'a aucun impact sur la position du satellite. Un accord satisfaisant est établi en comparant nos résultats avec d'autres résultats expérimentaux.

Abstract

In this thesis, we reported a quantum analysis of the pressure broadening in the far wings of the resonance line of sodium atom Na ($3p \leftarrow 3s$) when perturbed by neon Ne($2s2p6$) atoms. This research starts with the calculation of potential energies as well as transition dipole moments using ab initio data based on both SA-CASSCF and MRCI methods. The calculations reveal the formation of a satellite in the blue wing beyond $T \sim 402$ K, close to the wavelength 550 nm. Furthermore, our study indicates that temperature influences the intensity as well as the shape of the absorption/emission spectra; however, it has no impact on the position of the satellite. A satisfactory agreement is established by comparing the calculated values with other experimental results.

Remerciements

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 tout particulièrement Madame Lamoudi nora, Professeur à l'université Badji Mokhtar -Annaba- pour l'encadrement de ce travail et ces conseils.

Je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude à Monsieur Bouazza Mohamed Taher, Professeur à l'université Badji Mokhtar -Annaba- pour le co-encadrement de ce travail.

Je tiens à remercier sincèrement Monsieur Alioua Kamel, Professeur à l'Université Mohamed Cherif Messaadia -Souk Ahras- pour sa participation dans les travaux de cette thèse.

Je remercie également Madame Triki Houria, Professeur à l'Université Badji Mokhtar d'Annaba, qui m'a fait l'honneur de présider le Jury de ma thèse. Qu'elle trouve ici les sentiments les plus distingués.

Je remercie vivement les membres de jury : Monsieur Boumali Abdelmalek, Professeur à l'université Echahid Cheikh Larbi Tebessi -Tebessa-; Monsieur Yandjah Louardi, Professeur à l'université Mohamed Cherif Messaadia -Souk Ahras-, Monsieur ; Sedrati rafik, Maitre de conférences A à l'université Mohamed Cherif Messaadia -Souk Ahras-, qui ont pris de leur temps pour examiner, étudier, juger et commenter les résultats de ce travail.

Mes remerciements vont également à tous les membres de ma famille pour leurs soutien constant.

Sommaire

Résumés	
Remerciements	
Table des matières	1
Liste de figures	4
Liste des tableaux	6
Abréviations	7
Introduction	8

Chapitre 1 Les raies spectrales

1. Théorie quantique de la collision élastique à deux atomes	11
2. Traitement quantique de la photoabsorption	14
2. 1 Loi de Beer-Lambert	14
2. 2 Coefficient d'absorption	15
2. 3 Probabilité de transition	15
2. 4 Flux de photons incidents	18
2. 5 Densité d'états moléculaires	19
2. 6 Transitions de type libre-lié	20
2. 7 Transitions de type libre-libre	23
3. Coefficient d'émission	24

Chapitre 2 Généralités sur les méthodes de calcul ab initio adoptées

1. Modèle Hatree-Fock	25
1. 1 Les équations de Hatree-Fock	25
1. 2 L'approximation CLOA	27
1. 3 Equation de Roothan	28
2. Fonctions de bases d'orbitales atomiques	29
2. 1 Critères de choix des bases atomiques	30
2. 2 Les types des fonctions de bases atomiques	30
A. Orbitales atomiques de type Slater (STO)	30
B. Orbitales atomiques de type gaussienne (GTO)	31
2. 3 Erreur de superposition de base (BSSE)	32

3. Limites des méthodes HF	33
4. Méthodes de corrélation électronique : Méthodes post Hartree-Fock	33
4. 1 La méthode d'interaction de configurations (CI)	33
4. 2 La méthode du champ autocohérent multiconfigurationnel (MCSCF)	34
4. 3 Multi-Reference Configuration Interaction (MRCI)	35
4. 4 Correction de Davidson	37
5. Programme MOLPRO	38

Chapitre 3 Données moléculaires du système NaNe

1. Potentiel interatomique	40
1. 1 Région intermédiaire	41
1. 2 Région de courte distance	42
1. 3 Région de longue distance	43
1. 4 Construction des potentiels	44
A. Série I	44
a) L'état $X^2 \Sigma^+$	44
b) L'état $A^2 \Pi$	45
c) L'état $B^2 \Sigma^+$	45
B. Série II	47
1. 5 Différence des potentiels	50
2. Moments dipolaires de transition	51
3. Etats rotationnels-vibrationnels	54
3. 1 Etats sans rotation	54
3. 2 Etats sans vibration	55
3. 3 Résultats	56

Chapitre 4 Elargissement de pression dans les ailes

1. Approximations et détails des calculs	57
2. Calcul des Coefficients	58
2. 1 Coefficients d'absorption réduits	59
2. 2 Coefficients d'émission réduits	62

Conclusion	66
Annexe	67
Bibliographie	77

Liste de figures

Figure	Titre	Page
Chapitre 2		
2.1	Mécanisme des méthodes Hartree-Fock/Roothan [50].	29
2.2	Représentation schématique d'un espace CASSCF [67].	36
2.3	Mécanisme de calcul via le Logiciel MOLPRO [50].	39
Chapitre 3		
3.1	Courbe d'énergie potentielle construite de l'état fondamental $X^2\Sigma^+$ du système NaNe.	45
3.2	Courbe d'énergie potentielle construite de l'état excité $A^2\Pi$ du système NaNe.	46
3.3	Courbe d'énergie potentielle construite de l'état excité $B^2\Sigma^+$ du système NaNe.	46
3.4	Courbe d'énergie potentielle construite de l'état fondamental $X^2\Sigma^+$ du système NaNe [18].	47
3.5	Courbe d'énergie potentielle construite de l'état $A^2\Pi$ du système NaNe [18].	48
3.6	Courbe d'énergie potentielle construite de l'état $B^2\Sigma^+$ du système NaNe [18].	48
3.7	Courbes d'énergie de l'état X de la série I et la série II.	49
3.8	Courbe d'énergie potentielle construite de l'état $A^2\Pi$ des deux séries.	49
3.9	Courbe d'énergie potentielle construite de l'état $B^2\Sigma^+$ des deux séries.	50
3.10	Différences de potentiels $V(A^2\Pi)-V(X^2\Sigma^+)$ et $V(B^2\Sigma^+)-V(X^2\Sigma^+)$ en fonction de la distance internucléaire R.	51
3.11	Courbes des moments dipolaires de transition, $D\Sigma\Sigma(R)$ et $D\Sigma\Pi(R)$.	52
Chapitre 4		
4.1	Représentation des coefficients d'absorption réduits de NaNe $\alpha_r(v, T)$ à différentes températures, générés avec les potentiels de la série I.	60
4.2	Représentation des coefficients d'absorption réduits de NaNe $\alpha_r(v, T)$ à différentes températures, générés avec les potentiels de la série II [18].	61
4.3	Comparaison des profils d'absorption NaNe calculés par des deux séries à $T=136, 402$ et $3000K$.	62
4.4	Représentation des coefficients d'émission NaNe $k_r(v, T)$ à différentes températures, générés avec les potentiels de la série I.	63

4.5	Représentation des coefficients d'émission NaNe $k_r(\nu, T)$ à différentes températures, générés avec les potentiels de la série II [18].	63
4.6	Comparaison des profils d'émission NaNe calculés à $T = 136, 402$ et 3000 K par les deux séries (I et II).	64
4.7	comparaison de nos coefficients d'émission réduits calculés à $T=136, 209, 402$ et 3000 K et ceux expérimentaux.	65

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Chapitre 3		
3.1	Quelques valeurs des points ab initio, en (cm-1) de l'énergie potentielle $V(R)$ calculées pour les états $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ et $B^2\Sigma^+$.	42
3.2	Valeurs des constantes α et β des états moléculaires du système NaNe.	43
3.3	Valeurs des Coefficients de dispersion C_n en (u.a.) adoptés pour le système fondamental et excité de NaNe	44
3.4	Distance à l'équilibre R_e et profondeur du puits D_e des symétries moléculaires $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ et $B^2\Sigma^+$ du système NaNe..	50
3.5	Quelques valeurs des moments dipolaires de transition $D(R)$, exprimées en (u. a), relatives aux transitions $X-B$ et $X-A$.	53
3.6	Niveaux vibrationnels sans rotation $E(v, J=0)$, en cm^{-1} , du système NaNe.	56

Abréviations

H : Hamiltonien

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

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

$K_r^{bf}(\nu, T)$: Coefficient d'émission réduit lié-libre

$K_r^{ff}(\nu, T)$: Coefficient d'émission réduit libre -libre

HF : Hartree-Fock

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

OA : Orbitale Atomique

OM : Orbitale Moléculaire

STO : Orbitales de Type Slater (Slater Ttype Orbitales)

GTO : Orbitales de Type Gaussiennes (Gaussiennes Ttype Orbitales)

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

CI : Interaction de Configurations (Configuration Interaction)

MCSCF : Méthode du champ autocohérent multiconfigurationnel (Multi-Configuration Self Consistent Field)

SCF : Champ auto-cohérent (Self Consistent Field)

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

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

$V(R)$: Energie Potentielle

TDMs : Moment Dipolaire de Transition (Transition Dipole Moment)

RKR : Méthode de Rydberg, Klein et Rees

aug-cc pCVQZ : corrélation augmentée de Dunning à noyau polarisé cohérent / quadripôle de valence zêta

R_{LR} : Le rayon de Le Roy

D_e : L'énergie de dissociation

R_e : La distance d'équilibre

$E(\nu, J)$: L'énergie rotationnelle-vibrationnelle

ALF : Automatic Level Finder du package Level.v.7.4

Introduction

La spectroscopie d'absorption et d'émission représente un axe crucial de la recherche tant fondamentale qu'appliquée, touchant à des domaines divers tels que la physique atmosphérique, la chimie quantique, la physique des plasmas et l'astrophysique. En effet, les profils des raies spectrales, qu'ils soient observés en émission ou en absorption, ne sont jamais d'une finesse infinie. Ils subissent un élargissement et une déformation dus à divers mécanismes physiques tels que l'effet Doppler, les interactions collisionnelles, ou encore les champs électromagnétiques externes. L'élargissement collisionnel, en particulier, découle des interactions de l'atome ou la molécule avec son environnement gazeux, ceci a un impact significatif sur les ailes du profil spectral, c'est-à-dire sur ses parties éloignées de la fréquence de résonance [1].

Pour expliquer les phénomènes physiques et chimiques dans le domaine de la spectroscopie, ainsi que dans l'organisation des structures chimiques, la chimie quantique a déjà démontré son efficacité [2]. Les équations de la chimie quantique s'appuient sur la résolution de l'équation de Schrödinger. La résolution précise de cette équation n'est envisageable que pour l'atome d'hydrogène et les systèmes à un seul électron. Pour les systèmes polyélectroniques, on recourt à des méthodes d'approximation [3]. Actuellement, les modèles théoriques sont capables d'expliquer les observations expérimentales. De plus, il est possible de réaliser des modélisations ou des « expériences virtuelles » dans les situations où l'expérience est impossible à réaliser en laboratoire, ou lorsque celle-ci est très onéreuse et parfois difficile à mettre en œuvre. Les approches de calcul des diverses propriétés développées au cours des dernières décennies sont multiples, notamment les approches ab-initio qui sont désormais considérées comme un instrument fondamental pour le calcul des caractéristiques structurales, électroniques, magnétiques, élastiques, etc., des systèmes les plus complexes. [4].

L'analyse spectroscopique des petites molécules [5] revêt une importance considérable en ce qui concerne les applications. Sur le plan théorique, ces molécules suscitent également un grand intérêt car elles offrent la possibilité de tester de nouvelles théories [5]. Des calculs de plus en plus avancés peuvent être réalisés avec une relative aisance en raison du faible nombre d'électrons impliqués. Les molécules diatomiques ont fait et continuent de faire l'objet d'études de plus en plus approfondies. Bien qu'elles contiennent des atomes lourds, elles demeurent relativement simples à analyser sur le plan théorique grâce à des programmes informatiques et

des codes de calculs de plus en plus sophistiqués [5]. C'est dans ce contexte, nos travaux de thèse ont été menés. Les dimères de métaux alcalins et de gaz rares, en raison de leurs propriétés en tant que systèmes exciplexes, attirent et fascinent tant le monde universitaire que l'industriel. Ces composés renouvellent leur intérêt grâce à la spectroscopie de photoassociation d'atomes froids et démontrent notamment leur importance dans la fabrication de lasers exciplexes [6]. De plus, l'analyse des spectres d'élargissement en pression des atomes alcalins, présents dans l'environnement des naines brunes et des planètes extragéantes [7], constitue un outil puissant pour l'étude des propriétés physiques et chimiques de ces objets substellaires [8]. Par conséquent, l'élargissement en pression des raies de métaux alcalins produites par interaction avec des atomes de gaz rares a été étudié intensivement pendant plusieurs décennies, par différentes méthodes [9-11], et fait toujours l'objet de travaux récents [12-15].

Le travail que nous présentons dans cette thèse s'intéresse au calcul par une approche purement quantique du spectre de photoabsorption et photoémission de la raie de résonance du sodium $\text{Na}(3p \leftarrow 3s)$ perturbé par collision avec un atome de néon $\text{Ne}(2s^2p^6)$ dans son état fondamental et d'étudier son évolution avec la température. Pour cela nous avons utilisées deux séries distinctes de donnée des potentiels. La premier série sont des données théoriques que nous avons élaborés. Par conséquence, plusieurs méthodes *ab initio* ont été employées pour modéliser les courbes d'énergie potentielle et les moments dipolaires, à savoir : SA-CASSCF (les états moyennés du champ auto-cohérent de l'espace actif complet) avec méthode MRCI (Multi Reference Configuration Interaction) (Configuration d'interaction Multiréférence). Ces calculs ont été réalisés avec le logiciel MOLPRO [16], en utilisant des bases de type aug-cc-pVnZ, proposées par Dunning [17], et en appliquant des extrapolations vers la limite de base complète (CBS). La deuxième série sont des données expérimentales de Grosser et al [19]. Nous présentons les profils spectraux pour les températures comprises entre 136 et 3000 K et nous comparons les spectres d'émission avec ceux mesurés par York et al [19] et Havey et al [20].

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 contient deux parties. Tout d'abord, l'essentiel de la théorie quantique des collisions entre deux corps est présenté. Après, Nous présentons les méthodes de calcul quantique des coefficients d'absorption réduits en lien avec l'élargissement de pression dans les ailes lointaines d'un spectre de photoabsorption. Nous entamons par un développement analytique de la méthode quantique pour la formulation des équations qui fournissent ces coefficients d'absorption. Cette approche, qui décrit l'interaction entre les ondes et la matière,

fait appel à l'approximation dipolaire quantique ainsi qu'au traitement classique du rayonnement électromagnétique pour déterminer la probabilité de transition moléculaire. Par ailleurs, nous établissons le nombre d'états moléculaires influençant le coefficient d'absorption à l'aide de la statistique de Maxwell-Boltzmann, en supposant que le système analysé est en équilibre thermodynamique. La démarche quantique se conclut par la formulation des expressions mathématiques des coefficients d'absorption réduits associés aux transitions possibles de type libre-lié (free-bound) et libre-libre (free-free).

Dans le deuxième chapitre, nous parlons brièvement sur les différentes approches quantiques adoptées dans nos calculs. Nous débutons par la méthode Hartree-Fock en se basant sur l'approximation de Born-Oppenheimer qui consiste à séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons. Une introduction aux fonctions de bases d'orbitales atomiques est aussi présentée. Ensuite, les méthodes post Hartree-Fock utilisées afin d'optimiser l'énergie d'interaction sont abordées. Parmi ces méthodes, nous citons : l'interaction de configuration (CI), l'interaction de configuration multi-référence (MRCI) et la méthode du champ auto-cohérent multiconfigurationnel (MCSCF). De plus, nous présentons les corrections de Davidson et la correction BSSE "Erreur de superposition de base" employées pour améliorer d'avantage les résultats de calcul. Nous terminons avec une présentation générale du programme MOLPRO.

Le Chapitre 3 présente les méthodes que nous avons mises en œuvre pour construire les courbes d'énergie potentielle associées aux différentes symétries moléculaires $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ et $B^2\Sigma^+$ du système NaNe, ainsi que les moments dipolaires de transition $D_{\Sigma\Sigma}$ et $D_{\Sigma\Pi}$, respectivement, entre les états $X - B$ et $X - A$. Dans ce même chapitre, nous fournissons les résultats de nos calculs concernant certains paramètres spectroscopiques, tels que les rayons à l'équilibre et les profondeurs des puits de potentiel, et que nous confrontons aux données disponibles dans la littérature. Nous détaillons après les méthodes de calcul quantique des niveaux rotationnels-vibrationnels.

Dans le chapitre 4 nous détaillons le processus de calcul et les résultats relatifs aux coefficients d'absorption et d'émission. Plus exactement, nous traitons les spectres de photoabsorption et de photoémission à des températures variées ($T = 136, 209, 402, 1000, 2000$ et 3000 K) ainsi que nous identifions les positions des satellites qui apparaissent dans les ailes bleues des spectres. Ensuite, nous examinons les contributions de chacune des transitions autorisées, $X-A$ et $X-B$. Nous analysons également l'impact de la température sur les profils des spectres, en mettant particulièrement l'accent sur les positions et les intensités des satellites. Enfin, nous procédons à une comparaison entre nos spectres et ceux obtenus expérimentalement à partir de divers travaux. Nous terminons ce travail par une conclusion générale.

Chapitre 1

Les raies spectrales

Les lignes spectrales, les spectres caractéristiques des longueurs d'onde émises ou absorbées, fournissent des informations importantes sur les constituants et la dynamique de la matière. En effet, en spectroscopie atomique et moléculaire [21, 22], l'étude et la compréhension des processus ayant lieu au cours de collisions (interactions radiateur-perturbateur) permettent d'interpréter convenablement les modifications notées dans les spectres d'émission ou d'absorption. En effet, au cœur des raies de résonance nous notons une modification, qui est traduit par un élargissement, généralement accompagné de déplacement de ces raies. Une autre modification est observée dans les ailes des profils spectraux et qui apparaisse sous forme de petits pics appelés satellites [23, 24]. Ces deux modifications, appelés également élargissement collisionnel, sont désignés comme *élargissement de pression* dans le cœur et *élargissement de pression* dans les ailes respectivement [25, 26]. L'élargissement des raies spectrales est un phénomène complexe influencé par une multitude de facteurs, à la fois intrinsèques et extrinsèques. Dans notre travail pointé sur le système NaNe, nous visons l'étude du phénomène d'élargissement de pression dans les ailes lointaines, qui est exprimé en spectroscopie par les coefficients d'absorption et d'émission, via l'étude des collisions élastiques à deux atomes.

1. Théorie quantique de la collision élastique à deux atomes

Les lois de la physique quantique définissent les phénomènes qui se produisent à l'échelle des molécules, atomes, noyaux et particules et qui ne semblent pas être couverts par les lois de la physique classique. Même les collisions les plus simples -les collisions élastiques de basse énergie- sont soumises à la règle : on observe des phénomènes d'interférences et de résonances qui ne peuvent pas être expliqués par la mécanique classique [27]. En effet, l'étude des collisions élastiques à deux corps (interaction radiateur-perturbateur) permet d'interpréter convenablement les modifications dans les spectres d'émission ou d'absorption. Il est prétendu que l'interaction n'a aucun impact sur la structure interne des atomes impliqués. Dans la suite,

nous étudierons l'évolution d'un système constitué de deux atomes en collision en utilisant l'équation de Schrödinger indépendante du temps. La théorie réduit le problème en utilisant l'approximation de Born-Oppenheimer et l'hypothèse du potentiel central, ce qui permet d'étudier uniquement le mouvement d'une particule fictive dans un potentiel effectif [25].

La résolution de l'Equation de Schrödinger indépendante du temps permet d'obtenir les énergies moléculaires stationnaires et les fonctions d'ondes. Prenons l'équation de Schrödinger indépendante du temps qui gouverne la collision élastique et non relativiste de deux atomes A et B comme suit :

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

H représente l'Hamiltonien non relativiste du système examiné d'énergie totale E et Ψ sa fonction d'onde totale. Dans le repère du laboratoire, l'hamiltonien H sans interaction spin-orbite est représenté par la formule suivante :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_A}\nabla_{r_A}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_B}\nabla_{r_B}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_{i=1}^N\nabla_{r_i}^2 + V(r_A, r_B, r_i) \quad (1.2)$$

Les énergies cinétiques des deux noyaux et des électrons sont désignées par les trois premiers termes respectivement, tandis que V correspond au potentiel d'interaction électrostatique entre les différents composants du système, en question. \hbar est la constante de Planck réduite. Les masses m_A et m_B correspondent aux masses des noyaux A et B identifiés par les vecteurs positions \mathbf{r}_A et \mathbf{r}_B . Le nombre total d'électrons de masse m_e et de vecteur position \mathbf{r}_i est donné par N.

Le travail dans le système de centre de masse des deux noyaux est plus pratique. Dans cette situation, l'Hamiltonien du système devient :

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

Durant la transformation, μ déterminé par

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

représente la masse réduite des deux noyaux, ainsi que \mathbf{R} défini par

$$\mathbf{R} = r_A - r_B \quad (1.5)$$

désigne le vecteur de position correspondant de ces noyaux. Nous n'avons pas intégré le terme lié à l'énergie cinétique du centre de masse, qui n'a pas d'impact sur le mouvement des deux atomes. La polarisation de masse est le troisième terme qui se manifeste lorsqu'on passe des

coordonnées du laboratoire aux coordonnées du centre de masse des deux noyaux [28]. L'énergie associée à ce terme est souvent négligée [28].

Born et Oppenheimer [29] ont été les premiers à suggérer une approximation qui nous aide à étudier de manière distincte le mouvement des électrons et celui des noyaux. Dans ce cas, la fonction d'onde du système $\Psi = \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ peut être considérée comme le produit d'une fonction d'onde électronique $\varphi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ et d'une autre fonction d'onde nucléaire $\xi(\mathbf{R})$, à savoir :

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \cdot \xi(\mathbf{R}) \quad (1.6)$$

avec \mathbf{r} représentant la totalité des vecteurs de position r_i des électrons. La fonction d'onde $\varphi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ sera la solution de l'équation simplifiée du mouvement des électrons pour une position quelconque des noyaux \mathbf{R} .

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

Où la valeur propre $V(\mathbf{R})$ de l'énergie désigne le potentiel interatomique pour une position correspondante à \mathbf{R} . De plus, la fonction d'onde $\varphi(\mathbf{R})$, dans laquelle les coordonnées électroniques ne figurent pas de manière explicite mais agissent comme un paramètre, constituera une solution de l'équation de Schrödinger relative au mouvement des deux noyaux

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

En estimant également que le mouvement du noyau se déroule dans un potentiel central, le problème présente ainsi une symétrie sphérique et $V(\mathbf{R}) = V(R)$ ne dépend pas de la direction du vecteur \mathbf{R} , mais seulement de son module $R = |\mathbf{R}|$. Dans cette situation, on peut distinguer deux fonctions d'onde nucléaires $\xi(\mathbf{R})$, l'une purement radiale $\Phi_J(R)$ qui est liée au mouvement relatif des noyaux, et l'autre purement angulaire $Y_j^m(\gamma, \beta)$ qui est liée à leur rotation, comme illustré ci-dessous.

$$\xi(\mathbf{R}) = \frac{\Phi_J(R)}{R} Y_j^m(\gamma, \beta) \quad (1.9)$$

Les variables γ et β sont, les angles polaire et azimutal respectivement suivant la direction du vecteur de position relative \mathbf{R} . Les harmoniques sphériques $Y_j^m(\theta, \varphi)$ représentent les fonctions propres communes aux opérateurs J^2 et J_z projection du moment cinétique orbital J sur l'axe des z , où [30] :

$$J^2 Y_j^m(\gamma, \beta) = J(J+1) \hbar^2 Y_j^m(\gamma, \beta) \quad (1.10)$$

$$J_z Y_j^m(\gamma, \beta) = m \hbar Y_j^m(\gamma, \beta) \quad (1.11)$$

Le nombre quantique J peut prendre toutes les valeurs entières possibles $J \geq 0$, tandis que le nombre quantique magnétique m est borné par l'inégalité $-J \leq m \leq +J$.

L'équation (1.8) se réduit aisément à l'équation de Schrödinger radiale unidimensionnelle en substituant (1.9) dans (1.8) et en prenant en considération les équations (1.10) et (1.11).

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

Cette équation accepte les fonctions d'onde radiales $\Phi_j(R)$ comme solution et définit le mouvement d'une particule fictive de masse μ plongée dans un potentiel effectif.

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

Les états précisés par les nombres quantiques vibrationnel v et rotationnel J sont liés dans le cas des énergies négatives $E < 0$. Leurs fonctions d'onde associées sont $\Phi_J(R) = \Phi_{vJ\Lambda}(R)$. Le nombre quantique Λ désigne le module de la projection sur l'axe internucléaire du vecteur moment cinétique orbital total de tous les électrons. Il faut mettre en considération que ces fonctions d'onde vérifient la relation d'orthonormalisation

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

δ présente le symbole de Kronecker [31]

Dans le cas où $E > 0$, les états quantiques sont libres, appartiennent à un continuum d'énergie $E = \varepsilon$ et associées aux fonctions d'onde $\Phi_J(R) = \Phi_{\varepsilon J\Lambda}(R)$. Puisque ces fonctions ne sont sommables, elles sont normalisées par rapport à l'énergie [32], soit

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

δ représente la fonction de Dirac [31]. Il en découle que la détermination du spectre d'énergie E ainsi que des fonctions d'onde radiales qui lui sont associées ne peut être réalisée qu'en ayant connaissance de la fonction d'énergie potentielle $V(R)$ pour chaque valeur de la distance internucléaire R .

2. Traitement quantique de la photoabsorption

2.1 Loi de Beer-Lambert

Au cours du processus d'absorption, la quasi-molécule résultante temporairement grâce à l'association des deux atomes (émetteur-perturbateur), absorber un photon, entraînant une transition d'un état moléculaire inférieur vers un état supérieur. En spectroscopie, ce phénomène est décrit par le coefficient d'absorption [33]. En utilisant la loi de Beer-Lambert [34], le coefficient d'absorption peut être déterminé expérimentalement suivant l'équation ci-dessous.

$$I(\nu) = I_0(\nu)\exp(-K_\nu l) \quad (1.16)$$

Où l'intensité de la radiation transmise est notée $I(\nu)$, I_0 est définie comme étant l'intensité de la radiation incidente, de fréquence ν , qui parcourt un milieu absorbant dont l'épaisseur égal à l . Le coefficient d'absorption $\alpha(\nu)$ varie en fonction de la fréquence de la radiation employée. Ainsi, il est clair que la mesure directe de I , I_0 et l nous ramène à calculer le coefficient d'absorption α . En théorie, il est possible d'obtenir une estimation plus précise du coefficient d'absorption par une approche purement quantique en établant un rapport entre la grandeur macroscopique α_ν et les grandeurs microscopiques du milieu absorbant étudié.

Dans les sections suivantes, nous allons dériver les formules des coefficients de photoabsorption associés aux divers types de transitions libre-lié et libre-libre en utilisant une approche qui repose sur les principes de la mécanique quantique.

2. 2 Coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption est déterminé comme le taux d'absorption de photons par unité de temps, de volume et de fréquence [35].

Durant un processus de photoabsorption, l'atome absorbeur, en interaction avec un atome perturbateur, effectue une transition de son état initial inférieur i vers un état final supérieur f . L'expression du coefficient d'absorption α_{if} , qui définit ce phénomène, est donnée par la relation [36].

$$\alpha_{if} = \frac{P_{if} \times N_i}{F} \quad (1.17)$$

Dans ce contexte, le symbole P_{if} représente la probabilité de transition par état moléculaire et par unité de temps, N_i correspond à la densité moléculaire, et F désigne le flux des photons incidents sur la molécule par unité de surface et de temps. Afin d'achever à la formulation du coefficient d'absorption α_{if} , il est impératif d'exprimer individuellement les trois termes composant le membre droit de la formule (1.17).

2. 3 Probabilité de transition

Examinons un système composé d'une paire d'atomes dans son état initial appartenant à un continuum d'énergie, exposé à un rayonnement électromagnétique généré par un champ électrique \mathbf{E} externe. Sous l'influence de cette radiation, la paire d'atomes transite vers un état final. Le champ électrique \mathbf{E} évolue de façon harmonique suivant la formule :

$$\mathbf{E} = E_0 \cos(2\pi\nu t) \mathbf{e} = \frac{E_0}{2} (e^{+2i\pi\nu t} + e^{-2i\pi\nu t}) \mathbf{e} \quad (1.18)$$

Où, \mathbf{e} définit le vecteur unitaire dans la direction de polarisation de l'onde électromagnétique, tandis que E_0 désigne l'amplitude du champ électrique correspondant. L'onde électromagnétique influence le moment dipolaire électronique p du dimère atomique constitué, ajoutant ainsi une énergie additionnel W au système. Cette énergie se manifeste comme un terme supplémentaire dans l'Hamiltonien de l'équation de Schrödinger (1.6), qui gouverne le mouvement du dimère radiateur-perturbateur. Ce terme est fondamentalement une perturbation dépendante du temps [37]. Dans le cadre de l'approximation dipolaire, il se formule comme : $W = -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E} = -(-e\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E}$, ou de manière plus précise

$$W = \frac{eE_0}{2} (e^{+2i\pi\nu t} + e^{-2i\pi\nu t}) \mathbf{e} \cdot \mathbf{r} \quad (1.19)$$

Il est important de noter que \mathbf{r} désigne l'ensemble des vecteurs de position r_i associés aux électrons. La probabilité de transition d'un état initial libre $|i\rangle$ ayant une énergie ε'' vers un état final lié $|f\rangle$ avec une énergie E' , par unité de temps et par unité de densité du vecteur d'onde initial, est exprimée suivant la règle d'or de Fermi comme indiqué dans les références [32, 37] :

$$p_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f|W|i\rangle|^2 \rho_f(E') \quad (1.20)$$

La densité des états finals est définie par $\rho_f(E')$. En remplaçant le terme (1.19) dans l'équation (1.20), nous parvenons à :

$$p_{if} = \frac{2\pi e^2}{\hbar} \left| \langle f | \frac{E_0}{2} \mathbf{e} \cdot \mathbf{r} | i \rangle \right|^2 \rho_f(E') \quad (1.21)$$

Lorsque la radiation incidente est considérée comme isotrope et non polarisée, l'orientation du vecteur unitaire \mathbf{e} est donc aléatoire. Ainsi, la valeur $|\mathbf{e} \cdot \mathbf{r}|^2$ est égale à $\frac{1}{3} |\mathbf{r}|^2$ [28]. Par ailleurs, il est possible de remplacer la densité d'états $\rho_f(E_e)$ par la fonction delta de Dirac [28].

$$\rho_f(E') = \delta(h\nu - h\nu_{if}) \quad (1.22)$$

La fréquence de transition spécifique entre les états moléculaires en question est désignée par ν_{if} . Cette fréquence est établie par :

$$h\nu_{if} = E' - \varepsilon'' + h\nu_0 \quad (1.23)$$

La fréquence de résonance atomique est désignée par ν_0 . En tenant compte de ces deux considérations, la formule relative à la probabilité de transition se présente de la manière suivant :

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

Nous allons maintenant examiner l'élément de matrice $\langle f | e\mathbf{r} | i \rangle$. Pour ce faire, nous substituons les fonctions d'onde du dimère atomique $|i\rangle$ et $|f\rangle$ par le produit des fonctions d'onde nucléaires $\xi(\mathbf{R})$ et électronique $\varphi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$, à savoir :

$$|i\rangle = |\varphi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle \cdot |\xi_i(\mathbf{R})\rangle \quad (1.24)$$

$$|f\rangle = |\varphi_f(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle \cdot |\xi_f(\mathbf{R})\rangle \quad (1.25)$$

La formulation de l'élément de matrice $\langle f | e\mathbf{r} | i \rangle$ est donc :

$$\begin{aligned} \langle f | e\mathbf{r} | i \rangle &= \langle \xi_f(\mathbf{R}) | \langle \varphi_f(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | e\mathbf{r} | \varphi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle | \xi_i(\mathbf{R}) \rangle \\ &= \langle \xi_f(\mathbf{R}) | \mathbf{D}_{if}(R) | \xi_i(\mathbf{R}) \rangle \end{aligned} \quad (1.26)$$

Ici, nous avons employé la définition de l'opérateur moment dipolaire de transition électronique $\mathbf{D}_{if}(\mathbf{R})$ entre l'état initial i à l'état final f , en tenant compte de toute valeur du vecteur de position internucléaire \mathbf{R} .

$$\mathbf{D}_{if}(\mathbf{R}) = \langle \varphi_f(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | e\mathbf{r} | \varphi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle \quad (1.27)$$

Lorsque en supposant que les valeurs non nulles de cet opérateur sont celles qui se situent sur l'axe internucléaire uniquement, il en découle que $\mathbf{D}_{if}(\mathbf{R})$ sera seulement fonction de la distance R , sans tenir compte de la direction du vecteur \mathbf{R} [33, 38]. Nous pouvons alors formuler ce qui suit :

$$\mathbf{D}_{if}(\mathbf{R}) = D_{if}(R) \mathbf{u}_R \quad (1.28)$$

Dans ce contexte, \mathbf{u}_R représente le vecteur unitaire dans la direction du vecteur \mathbf{R} , défini par l'équation $\mathbf{R} = R\mathbf{u}_R$.

Nous parvenons enfin à une formule simplifiée de la probabilité de transition entre l'état initial libre $|i\rangle$ à l'état final lié $|f\rangle$, qui dépend des éléments de la matrice du moment dipolaire de transition.

$$P_{if} = \frac{\pi^2 E_0^2}{3\hbar} \left| \langle \xi_f(\mathbf{R}) | D_{if}(R) \mathbf{u}_R | \xi_i(\mathbf{R}) \rangle \right|^2 \delta(h\nu - h\nu_{if}) \quad (1.29)$$

2. 4 Flux de photons incidents

Le flux de photons incidents peut être défini comme la moyenne temporelle de la partie réelle du vecteur de Poyting \mathbf{S} , divisé par l'énergie d'un photon $h\nu$ [39]

$$F = \frac{1}{h\nu} \langle S \rangle_{moy} \quad (1.30)$$

$$= \frac{cU_{moy}}{h\nu} \quad (1.31)$$

Où la célérité de propagation de la lumière dans le vide est notée c , tandis que U représente la densité d'énergie par unité de volume transportée par l'onde électromagnétique, défini par la formule ci-dessous [39].

$$U = \frac{1}{8\pi} (\mathbf{E}^2 + c^2 \mathbf{B}^2) \quad (1.32)$$

Les vecteurs \mathbf{E} et \mathbf{B} représentent le champ électrique et le champ magnétique liés à l'onde électromagnétique. Pour le cas des ondes électromagnétiques planes, ils sont mutuellement perpendiculaires tout en étant également perpendiculaires à la direction de leur propagation. Leurs formules sont :

$$\mathbf{E} = E_0 \cos(2\pi\nu t) \mathbf{e} \quad (1.33)$$

$$\mathbf{B} = B_0 \cos(2\pi\nu t) \mathbf{e}_1 \quad (1.34)$$

\mathbf{e}_1 est un vecteur unitaire orthogonal à \mathbf{e} . La relation entre les amplitudes B_0 et E_0 est définie par :

$$\mathbf{B}_0 = \frac{E_0}{c} \quad (1.35)$$

Dans de telles situations, l'équation (1.32) est reformulée en

$$U = \frac{1}{8\pi} (E_0^2 + c^2 B_0^2) \cos^2(2\pi\nu t) \quad (1.36)$$

La densité d'énergie moyenne U_{moy} par unité de volume est déterminée comme la moyenne temporelle de la densité d'énergie U :

$$U_{moy} = \frac{1}{T} \int_0^T U dt \quad (1.37)$$

$$= \frac{1}{8\pi} E_0^2 \quad (1.38)$$

La période, notée T , est définie comme l'inverse de la fréquence, c'est-à-dire $T=1/\nu$. En remplaçant l'équation (1.43) dans l'équation (1.36), le flux incident sera donné comme suit :

$$F = \frac{cE_0^2}{8\pi h\nu} \quad (1.39)$$

2. 5 Densité d'états moléculaires

La densité d'états moléculaires correspond au nombre de molécules présentes par unité de volume. Notons N_A et N_B respectivement les quantités d'atomes isolés de type A et B , et N_{AB} le nombre de molécules AB qui font partie d'un continuum d'énergie. À l'état d'équilibre thermique, il est possible d'énoncer l'égalité [40]

$$\frac{N_{AB}}{N_A N_B} = \frac{D_{AB}}{D_A D_B} \quad (1.40)$$

D_A , D_B et D_{AB} représentent les fonctions de partition liée aux atomes A et B ainsi que de la molécule AB respectivement. Ces dernières obéissent généralement aux lois de distribution de Maxwell-Boltzmann [40].

$$D_A = d_A V \left(\frac{2\pi m_A K_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{E_A}{K_B T}\right) \quad (1.41)$$

$$D_B = d_B V \left(\frac{2\pi m_B K_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{E_B}{K_B T}\right) \quad (1.42)$$

$$D_{AB} = d_{AB} V \left(\frac{2\pi m_{AB} K_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{E_{AB}}{K_B T}\right) \quad (1.43)$$

Dans lesquelles la constante de Boltzmann est notée k_B , V représente le volume dans lequel le système analysé se développe. Les grandeurs physiques d_A , d_B et d_{AB} désignent les fonctions de partition des degrés de liberté internes des atomes A et B , ainsi que de la molécule AB respectivement, tandis que E_A , E_B et E_{AB} représentent leurs énergies respectives dans leurs états fondamentaux. En tenant compte de l'égalité $m_{AB} = m_A + m_B$, en remplaçant cette formule dans l'équation (1.40), nous arrivons à

$$\frac{N_{AB}}{N_A N_B} = \frac{1}{V} \frac{d_{AB}}{d_A d_B} \left(\frac{h^2}{2\pi \mu K_B T} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{E_{AB} - (E_A + E_B)}{K_B T}\right) \quad (1.44)$$

Dans cette équation, μ représente la masse réduite du système $A-B$. La variation

d'énergie qui se manifeste dans l'argument de l'exponentielle correspond à l'énergie cinétique relative des noyaux :

$$\varepsilon'' = E_{AB} - (E_A + E_B) \quad (1.45)$$

$$= \frac{\hbar^2 K_i^2}{2\mu} \quad (1.46)$$

K_i représente le vecteur d'onde relatif de la paire en collision dans l'état initial i . Le rapport $\omega = d_{AB}/d_{AD_B}$ englobe l'ensemble des degrés de liberté internes de rotation électronique [41]. Il est représenté par la relation qui suit

$$\omega = \frac{2 - \delta_{0,\Lambda'} \Lambda''}{2 - \delta_{0,\Lambda} \Lambda''} \frac{(2S_{AB} + 1)}{(2S_A + 1)(2S_B + 1)} \quad (1.47)$$

En notant S_{AB} , S_A et S_B les multiplicités du spin moléculaire du dimère AB , de l'atome A et de l'atome B , respectivement et δ représente le symbole de Kronecker. Le premier terme $(2 - \delta_{0,\Lambda'+\Lambda''}) / (2 - \delta_{0,\Lambda''})$ définit la dégénérescence des états électroniques [41]. En définissant $n_A = N_A/V$, $n_B = N_B/V$ et $n_{AB} = N_{AB}/V$ les densités respectives du nombre d'atomes A et B et des molécules AB , nous pouvons donc exprimer la densité d'états moléculaires $N_i = n_{AB}$ par

$$N_i = n_A n_B \omega \left(\frac{\hbar^2}{2\pi\mu k_B T} \right)^{3/2} \exp \left(\frac{\hbar^2 K_i^2}{2\mu k_B T} \right) \quad (1.48)$$

Dans la suite de notre étude, nous focaliserons d'abord à déterminer le coefficient d'absorption relatif aux transitions de type libre-lié, puis nous dériverons l'expression de transition libre-libre.

2. 6 Transitions de type libre-lié

En remplaçant dans l'équation (1.17) les expressions de la probabilité de transition P_{if} fournies par l'équation (1.29), ainsi que le flux F (1.39) et la densité d'états moléculaires N_i (1.48), puis en intégrant sur l'ensemble des états initiaux et en sommant sur tous les états finals, nous parvenons à :

$$\alpha_{if} = n_A n_B \omega \left(\frac{8\pi^3 \nu}{3c} \right) \left(\frac{\hbar^2}{2\pi\mu k_B T} \right)^{3/2} \sum_{v,j} \int_0^\infty dK_i e^{-\frac{\hbar^2 K_i^2}{2\mu k_B T}} \times \left| \langle \xi_f(\mathbf{R}) | D_{if}(R) \mathbf{u}_R | \xi_i(\mathbf{R}) \rangle \right|^2 \delta(h\nu - h\nu_{if}) \quad (1.49)$$

Il est important de souligner que les états initiaux sont identifiés par l'indice continu \mathbf{K}_i , tandis que les états finals sont désignés par l'indice discret ν , qui correspond au nombre quantique de vibration. L'intégrale $\int d\mathbf{K}_i \delta(h\nu - h\nu_{if})$ peut-être estimé à l'aide de la transformation [38].

$$\int d\mathbf{K}_i \delta(h\nu - h\nu_{if}) = \int d\Omega \int K_i^2 \frac{dK_i}{dv} \frac{1}{h} \delta(\nu - \nu_{if}) dv \quad (1.50)$$

En substituant l'équation (1.50) dans l'équation (1.49), nous parvenons à obtenir

$$\begin{aligned} \alpha_{if} = & n_A n_B \omega \left(\frac{8\pi^3 \nu}{3c} \right) \left(\frac{h^2}{2\pi\mu k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \sum_{\nu, j} \frac{4\pi}{h} K_i^2 \left(\frac{dK_i}{dv} \right)_{\nu=\nu_{if}} \\ & \times e^{-\frac{\hbar^2 K_i^2}{2\mu k_B T}} \left| \langle \xi_f(\mathbf{R}) | D_{if}(R) \mathbf{u}_R | \xi_i(\mathbf{R}) \rangle \right|^2 \end{aligned} \quad (1.51)$$

Analysons maintenant l'élément de matrice

$$\langle \xi_f(\mathbf{R}) | D_{if}(R) \mathbf{u}_R | \xi_i(\mathbf{R}) \rangle \quad (1.52)$$

Pour ce faire, examinons les fonctions d'onde associées au mouvement des noyaux dans leurs états initial et final

$$\xi_i(\mathbf{R}) = \frac{\Phi_{J''(R)}}{R} Y_{J''}^{m''}(\gamma, \beta) \quad (1.53)$$

$$\xi_f(\mathbf{R}) = \frac{\Phi_{J'(R)}}{R} Y_{J'}^{m'}(\gamma, \beta) \quad (1.54)$$

La fonction d'onde radiale associée aux états initiaux libres $\Phi_{J''}(R)$ converge asymptotiquement vers une fonction sinus d'amplitude unité, à savoir

$$\Phi_{J''}(R) \xrightarrow{R \rightarrow \infty} \sin(K_i R - J'' \frac{\pi}{2} + \delta_{J''}) \quad (1.55)$$

En outre, il est envisageable de développer la fonction d'onde $\xi_i(\mathbf{R})$ des états libres sur les harmoniques sphériques selon l'axe portant \mathbf{K}_i , comme indiqué dans l'expression [38].

$$\xi_i(\mathbf{R}) = \frac{\sqrt{4\pi}}{K_i R} \sum_{j''} (2j'' + 1)^{1/2} i^{j''} \exp(i\delta_{j''}) \Phi_{J''}(R) Y_{j''}^0(\gamma, \beta) \quad (1.56)$$

En substituant les équations (1.54) et (1.56) dans l'équation (1.52), nous parvenons à obtenir

$$\begin{aligned} \langle \xi_f(\mathbf{R}) | D_{if}(R) \mathbf{u}_R | \xi_i(\mathbf{R}) \rangle = & \frac{\sqrt{4\pi}}{K_i} \sum_{j''} i^{j''} \exp(i\delta_{j''}) \int Y_{j''}^{m'}(\gamma, \beta) \mathbf{u}_R Y_{j''}^0(\gamma, \beta) d\Omega \\ & \times \int_0^\infty \Phi_{J'}(R) D_{if}(R) \Phi_{J''}(R) dR \end{aligned} \quad (1.57)$$

Il convient de souligner que les intégrales présentes dans le second terme de l'équation sont estimées de manière indépendante. L'intégrale $\int Y_{J'}^{m'}(\gamma, \beta) \mathbf{u}_R Y_{J''}^0(\gamma, \beta) d\Omega$ définit les règles de sélection et n'adopte des valeurs non nulles que pour $J'' = J' \pm 1$. En revanche, l'intégrale $\int_0^\infty \Phi_{J'}(R) D_{if}(R) \Phi_{J''}(R) dR$ est responsable de la détermination des éléments de matrice de l'opérateur du moment dipolaire de transition $D_{if}(R)$. Ainsi, le carré de l'élément de matrice (1.57) se simplifie après transformation à [36].

$$|\langle \xi_f(\mathbf{R}) | D_{if}(R) \mathbf{u}_R | \xi_i(\mathbf{R}) \rangle|^2 = \frac{4\pi}{K_i^2} \left[(J' + 1) |\langle \phi_{J'}(R) | D_{if}(R) | \phi_{J'-1}(R) \rangle|^2 + J' |\langle \phi_{J'}(R) | D_{if}(R) | \phi_{J'+1}(R) \rangle|^2 \right] \quad (1.58)$$

En substituant cette expression dans l'équation (1.56), on parvient à [33, 38].

$$\alpha_{if} = n_A n_B \omega \left(\frac{8\pi^3 \nu}{3c} \right) \left(\frac{\hbar^2}{2\pi K_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \times \sum_{\nu, J'} e^{-\frac{\hbar^2 K_i^2}{2\mu K_B T}} \times 2 \left(\frac{2\mu}{\hbar K_i} \right) \left[(J' + 1) |\langle \phi_{J'}(R) | D_{if}(R) | \phi_{J'-1}(R) \rangle|^2 + J' |\langle \phi_{J'}(R) | D_{if}(R) | \phi_{J'+1}(R) \rangle|^2 \right] \quad (1.59)$$

En examinant à présent les fonctions d'onde associées à l'état initial, qui sont normalisées par rapport à l'énergie, c'est-à-dire,

$$\Phi_{J''}(R) \underset{R \rightarrow \infty}{=} \left(\frac{2\mu}{\pi \hbar^2 K_i} \right)^{1/2} \sin(K_i R - J'' \frac{\pi}{2} + \delta_{J''}) \quad (1.60)$$

Il est nécessaire de multiplier le second terme de l'équation (1.59) par $\pi \hbar^2 K_i / 2\mu$.

Nous allons maintenant adopter certaines approximations pertinentes. Étant donné que nous avons utilisé des valeurs de J' qui sont significativement supérieures à l'unité dans nos calculs, l'approximation $J' \pm 1 \simeq J'$ s'avère appropriée. Par conséquent, les approximations suivantes peuvent également être considérées comme valides: $\Phi_{J'+1}(R) \simeq \Phi_{J'-1}(R) \simeq \Phi_{J'}(R)$. Pour simplifier la notation, nous employons par la suite J en lieu et place de J' .

En prenant en considération l'ensemble de ces simplifications, on parvient à la formule du coefficient d'absorption réduit free-bound $\alpha_r^{fb}(\nu) = \frac{K_{if}}{n_A n_B}$ à la fréquence ν .

$$\alpha_r^{fb}(\nu) = \omega \left(\frac{8\pi^3\nu}{3c} \right) \left(\frac{h^2}{2\pi\mu K_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \sum_{\nu, J} (2J+1) e^{-\frac{\epsilon''}{K_B T}} \times \left| \langle \Phi_{\nu J \Lambda'}(R) | D_{if}(R) | \Phi_{\epsilon'' J \Lambda''}(R) \rangle \right|^2 \quad (1.61)$$

qui coïncide à toutes les transitions qui ont lieu entre les états libres inférieurs (ϵ'', J, Λ'') et les états liés supérieurs (ν, J, Λ'), qui absorbent un photon $h\nu$, à savoir

$$h\nu = E' - \epsilon'' + h\nu_0 \quad (1.62)$$

avec

$$\epsilon'' = \frac{\hbar^2 K_i^2}{2\mu} \quad (1.63)$$

2.7 Transitions de type libre-libre

Le coefficient d'absorption réduit *free-free* à la fréquence ν pour les transitions entre les états libres inférieurs (ϵ'', J, Λ'') et les états libres supérieurs appartenant à un continuum d'énergie défini par les états (ϵ', J, Λ') peut être calculé en substituant, dans l'équation (1.61), le nombre des états liés par le nombre des états libres, i.e., remplacer la somme sur les ν par l'intégrale $\int d\mathbf{K}_f \rho(\mathbf{K}_f)$, dans laquelle la dite densité des états finals s'écrit $\rho(\mathbf{K}_f) = 1/(2\pi)^3$ [33]. Pour calculer l'intégrale par rapport à l'énergie des états finals, il est nécessaire de substituer

$$\rho(\mathbf{K}_f) = \rho(\mathbf{K}_f) K^2 d\mathbf{K} d\Omega = \rho(\epsilon') d\epsilon \quad (1.64)$$

Ici, la densité des états libres $\rho(\epsilon') = \mu(2\mu \epsilon')^{1/2}$. Étant donné que les fonctions d'onde des états supérieurs sont normalisées en énergie, il est nécessaire de multiplier le second terme de l'équation (1.61) par $\pi \hbar (\epsilon'/2\mu)^{\frac{1}{2}}$. En conclusion, nous parvenons à exprimer le coefficient d'absorption réduit pour les transitions *free-free* à la fréquence ν [33]

$$\alpha_r^{ff}(\nu) = \omega \left(\frac{8\pi^3\nu}{3c} \right) \left(\frac{h^2}{2\pi\mu K_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \sum_J \int_0^\infty d\epsilon' (2J+1) e^{-\frac{\epsilon''}{K_B T}} \times \left| \langle \Phi_{\epsilon' J \Lambda'}(R) | D_{if}(R) | \Phi_{\epsilon'' J \Lambda''}(R) \rangle \right|^2 \quad (1.65)$$

Où

$$h\nu = E' - \epsilon'' + h\nu_0 \quad (1.66)$$

$$\epsilon'' = \frac{\hbar^2 K_i^2}{2\mu} \quad (1.67)$$

3. Coefficient d'émission

Le phénomène d'émission se caractérise par la production d'un spectre contenant une quantité d'énergie lors de la désexcitation d'un électron d'un niveau supérieur vers un niveau inférieur. Le système atteint un état d'équilibre après avoir été excité par l'absorption d'une quantité d'énergie lors de la collision. L'énergie émise est définie par le coefficient d'émission. La molécule demeure temporairement dans un état excité avant de revenir à son état fondamental, lors de ces transitions, l'atome perturbateur demeure à son état fondamental. L'énergie d'émission globale est la somme de tous les apports des énergies émises [42]. Dans notre cas (NaNe), L'expression du coefficient d'émission réduit $K_r^{ff}(\nu, T)$ pour les transitions *libre-libre* (*free-free*) entre les états moléculaires $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ ainsi que Le coefficient d'émission réduit $K_r^{bf}(\nu, T)$ pour les transitions *lié-libre* (*bound-free*) entre les états moléculaires $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$ sont fournies par [43-45].

$$K_r^{bf}(\nu, T) = \left(\frac{64\pi^4\nu^3}{3hc^3} \right) \omega \left(\frac{h^2}{2\pi\mu K_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \sum_{\nu J} (2J + 1) \times \left| \langle \phi_e^{\nu J} | D(R) | \phi_g^{\varepsilon_g J} \rangle \right|^2 e^{-\varepsilon_e / K_B T} \quad (1.68)$$

$$K_r^{ff}(\nu, T) = \left(\frac{64\pi^4\nu^3}{3hc^3} \right) \omega \left(\frac{h^2}{2\pi\mu K_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty d\varepsilon_e \sum_J (2J + 1) \times \left| \langle \phi_e^{\varepsilon_e J} | D(R) | \phi_g^{\varepsilon_g J} \rangle \right|^2 e^{-\varepsilon_e / K_B T} \quad (1.69)$$

C et h représentent respectivement la vitesse de la lumière et la constante de Planck, K_B désigne la constante de Boltzmann et μ définit la masse réduite du système en question. L'énergie de transition se définit comme la valeur obtenue en soustrayant l'énergie du niveau excité ε_e à celle du niveau fondamental ε_g , à laquelle s'ajoute l'énergie associée à la fréquence de résonance ν_0 . L'énergie électronique des états ε_e et ε_g est reliée avec l'énergie de transition par $h\nu = \varepsilon_e - \varepsilon_g + h\nu_0$. ω est la probabilité de transition correspondante aux états moléculaires $A^2\Pi$ et $B^2\Sigma^+$. Le moment dipolaire de transition, symbolisé par $D(R)$, caractérise les transitions entre les niveaux d'énergie suivant la distance internucléaire R . Les nombres quantiques ν et J représentent ainsi le nombre quantique de vibration et le nombre quantique de rotation.

Chapitre 2

Généralités sur les méthodes de calcul ab initio adoptées

Nous présentons dans ce chapitre les diverses approches de structure électronique employées pour aboutir aux grandeurs caractéristiques des molécules. À l'instar des courbes d'énergie potentielle et des constantes spectroscopiques. Pour ce faire, il faut effectuer un calcul ab initio afin de résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps dans l'approximation de Bohr Oppenheimer. Dans ce chapitre, nous nous focaliserons sur les méthodes ab initio employées dans le cadre de ce travail, où, nous établissons les équations qui sont utilisées et décrivons certaines des approximations qui rendent les calculs réalisables. En effet, nous aborderons les deux méthodes de calculs quantiques : l'approximation de Hartree-Fock d'une part, et le traitement de la corrélation électronique : méthode post-Hartree-Fock d'autre part.

1. Modèle Hatree-Fock

1. 1 Les équations de Hatree-Fock

Afin de se conformer au principe d'exclusion de Pauli, qui stipule que deux fermions identiques ne peuvent pas occuper le même état quantique simultanément, le physicien russe V. A. Fock a proposé une approche novatrice pour décrire les systèmes quantiques, en particulier les molécules. V. A. Fock [46] suggère que la fonction d'onde d'une molécule, qui est une description mathématique de l'état quantique du système, puisse être exprimée sous la forme d'un déterminant de Slater [47]. Un déterminant de Slater est une construction mathématique qui permet de combiner plusieurs fonctions d'onde individuelles, appelées spinorbitales, en une seule fonction d'onde antisymétrique. Cette antisymétrie est cruciale, car elle garantit que l'échange de deux fermions identiques (comme les électrons) entraîne un changement de signe de la fonction d'onde, respectant ainsi le principe d'exclusion de Pauli. En effet, les spinorbitales, qui constituent les éléments de base du déterminant de Slater, sont des

fonctions qui décrivent à la fois l'état spatial et l'état de spin des électrons dans la molécule. Chaque spinorbital est généralement le produit d'une fonction d'onde spatiale, qui dépend des coordonnées de position des électrons, et d'une fonction de spin, qui décrit l'orientation du spin de l'électron (spin up ou spin down) [48]. Cela permet de modéliser correctement les interactions entre les électrons et de prédire les propriétés électroniques et chimiques des molécules de manière plus précise.

La fonction d'onde multiélectronique peut être exprimée sous forme d'un déterminant de Slater [49], à savoir :

$$\chi_e = \chi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(r_1) & \cdots & \chi_N(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(r_N) & \cdots & \chi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (2.1)$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est le facteur de normalisation. Une colonne indique un spinorbitale et une ligne désigne les coordonnées des électrons suivant la base d'ordre N. Le déterminant de Slater est déterminé en employant le principe variationnel. L'application de l'hamiltonien sur la fonction d'onde, permet de déterminer l'énergie selon le modèle de Hartree-Fock:

$$E_{HF} = \langle \chi_{SD} | \hat{H} | \chi_{SD} \rangle = \sum_{i=1}^{Ne} \langle \chi_i | \hat{h} | \chi_i \rangle + \sum_{i=1}^{Ne} \sum_{j>i}^{Ne} \left[\int \int |\chi_i(r_i)|^2 \cdot \frac{1}{|r_i-r_j|} \cdot |\chi_j(r_j)|^2 \cdot dr_i dr_j - \int \int \chi_i(r_i) \cdot \chi_j^*(r_j) \cdot \frac{1}{|r_i-r_j|} \cdot \chi_j(r_i) \cdot \chi_i^*(r_j) \cdot dr_i dr_j \right] \quad (2.2)$$

Avec
$$\hat{h} = -\frac{1}{2} \Delta - \sum_{j=1}^N \frac{Z_j}{|R_j-r|}$$

Cette expression finale inclue l'énergie cinétique ainsi que l'énergie d'interaction entre les noyaux et les électrons. Les deux autres termes sont, d'une part, l'intégrale de Coulomb, désignée par J_{ij} (connue sous le nom d'intégrale de Hartree ou potentiel de Hartree), et d'autre part, l'intégrale d'échange, définie K_{ij} . La différence entre ces deux termes constitue l'énergie potentielle de Hartree-Fock :

$$V_{HF}(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_{j>i}^{Ne} [J_j(\vec{r}_i) - K_j(\vec{r}_i)] \quad (2.3)$$

Les points de bases de l'approche de Hartree-Fock sont comme suit :

- elle respecte le principe d'exclusion de Pauli,
- pas de self-interaction,
- elle intègre l'effet d'échange,

- elle ne tient pas compte de l'effet de corrélation [49].

Actuellement, la détermination des orbitales moléculaires (OM) n'a pas été effectuée. Pour construire de manière adéquate les OM des déterminants de Slater, l'approximation CLOA est appliquée dans le contexte de l'approximation de Born-Oppenheimer.

1. 2 L'approximation CLOA

La méthode CLOA (Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques) [50] se concentre sur le développement de toute orbitale moléculaire (OM) sur une base de h orbitales atomiques (OA) α_i de la molécule :

$$|\varphi_i\rangle = \sum_{i=1}^h c_i |\alpha_i\rangle \quad (2.4)$$

Ici, les coefficients du développement c_i sont souvent inconnus. Ce développement explique comment les OA se mélangent dus aux interactions coulombiennes entre les charges positives et négatives d'un atome et celles d'un autre atome.

Étant donné que notre sujet est l'étude des molécules diatomiques, nous allons expliquer l'approximation CLOA pour les molécules diatomiques qui ont des atomes de types différents (hétéronucléaires). Pour une molécule diatomique telle que AB, les OM sont décrites comme suit :

$$|\varphi_i\rangle = \sum c_{\theta i} |\alpha_{\theta i}\rangle + \sum c_{\beta j} |\alpha_{\beta i}\rangle \quad (2.5)$$

Dans ce contexte, $\alpha_{\theta i}$ et $\alpha_{\beta i}$ désignent des orbitales atomiques centrées sur les noyaux des atomes A et B respectivement. La règle de normalisation exige que $\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle = 1$, ce qui implique que les coefficients $c_{\theta i}$ et $c_{\beta j}$ ne sont pas indépendants, mais sont liés à un facteur spécifique qui est l'intégrale de recouvrement S donné par $S = \langle \alpha_{\theta i} | \alpha_{\beta i} \rangle$, nous allons alors avoir :

$$\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle = c_{\theta i}^2 + c_{\beta i}^2 + 2c_{\theta i}c_{\beta j}S = 1 \quad (2.6)$$

Les OM $|\varphi_i\rangle$ se constituent des fonctions propres de l'opérateur de Fock F_i . Souvent, la méthode variationnelle est utilisée afin d'optimiser les OM. Dans ce cas, l'énergie moyenne est

formulée suivant l'équation $\varepsilon_i = \frac{\langle \varphi_i | H_{el} | \varphi_i \rangle}{\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle}$. Cette équation peut être écrite comme suit :

$$\langle \varphi_i | F_i | \varphi_i \rangle - \varepsilon_i \langle \varphi_i | \varphi_i \rangle = 0 \quad (2.7)$$

Selon la méthode variationnelle, φ_i est optimale dans le cas où ε_i prend la valeur la plus basse ce qui nous amène à la condition stationnaire :

$$\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial c_{\theta i}} = \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial c_{\beta j}} = 0 \quad (2.8)$$

Les dérivées de l'équation (2. 7) suivant $c_{\theta i}$ et à $c_{\beta j}$, nous permet d'obtenir ce système

$$\begin{aligned} c_{\theta i}(F_{\theta\theta} - \varepsilon_i S_{\theta\theta}) + c_{\beta j}(F_{\theta\beta} - \varepsilon_i S_{\theta\beta}) &= 0 \\ c_{\theta i}(F_{\theta\beta} - \varepsilon_i S_{\theta\beta}) + c_{\beta j}(F_{\beta\beta} - \varepsilon_i S_{\beta\beta}) &= 0 \end{aligned} \quad (2.9)$$

Ce système (2.9) ne permet pas de solutions non nulles, à moins que le déterminant caractéristique du système est nul, ce qui signifie que :

$$(F_{\theta\theta} - \varepsilon_i)(F_{\beta\beta} - \varepsilon_i) - (F_{\theta\beta} - \varepsilon_i S_{\theta\beta})^2 = 0 \quad (2.10)$$

Cette équation fournit deux valeurs d'énergie, notées ε_{i1} et ε_{i2} . En intégrant ces valeurs dans le système (2.10), nous arrivons à déterminer les coefficients $c_{\theta\theta}$, $c_{\beta\theta}$, $c_{\theta\beta}$ et $c_{\beta\beta}$. Ces solutions correspondent à deux fonctions d'ondes, φ_1 et φ_2 , associées aux énergies ε_{i1} et ε_{i2} respectivement.

En considérant un système avec un nombre n d'OM, la solution peut être exprimée de la manière suivante :

$$\sum_i c_i (F_{ij} - \varepsilon_i S_{ij}) = 0 \quad (2.11)$$

Ainsi, comme indiqué précédemment, pour qu'il existe des solutions non nulles, il est nécessaire que le déterminant associé soit nul :

$$|F_{ij} - \varepsilon_i S_{ij}| = 0$$

Cette équation détermine les valeurs d'énergie ε_i . Pour chaque valeur ε_i ($i=1, n$), il existe un ensemble de coefficients c_{ik} ainsi qu'une fonction d'onde φ_i .

1. 3 Equation de Roothan

En développant l'équation (2.11), nous obtenons :

$$\sum_{i=1}^h c_i F_{ij} = \varepsilon_i \sum_{i=1}^h c_i S_{ij} \quad (2.12)$$

L'équation (2.12) peut être écrite de la manière suivante :

$$FC = \varepsilon SC \quad (2.13)$$

Il s'agit de la matrice des coefficients c_i associés aux OM φ_i [50].

L'équation (2.13) est communément appelée l'équation de Roothan [51]. Sa résolution s'effectue de manière itérative, visant à optimiser les coefficients de c afin de réduire la valeur de l'énergie Hartree-Fock. Ce processus est connu sous le nom de champ auto-consistant (SCF) [52] et s'appuie sur la méthode variationnelle. A la fin, nous arrivons à déterminer une limite supérieure pour l'énergie de l'état fondamental E_0 , qui représente la valeur minimale pour la fonction d'essai sélectionnée au départ [50]. Ce mécanisme est illustré dans la figure (2. 1) [50].

La méthode Hartree-Fock/Roothan génère des surfaces de potentiel sans discontinuité pour chaque position des noyaux, ainsi qu'une énergie de dissociation du système qui correspond à la somme des énergies des éléments calculés [50].

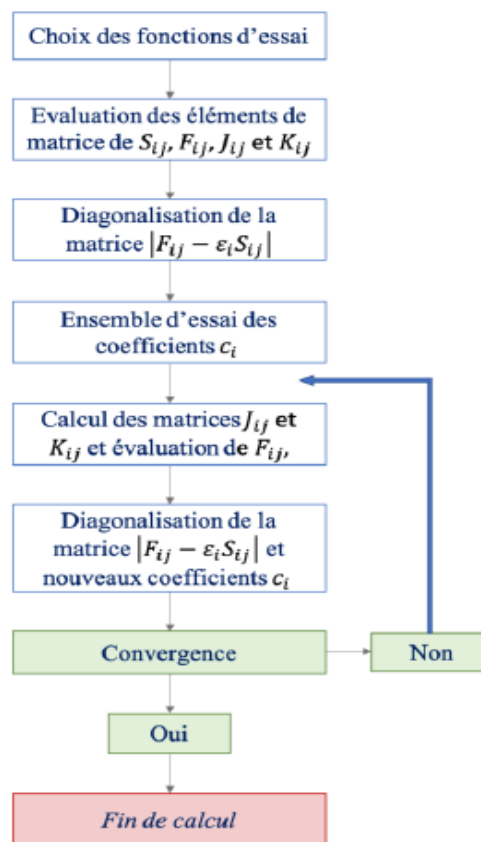


Figure 2. 1 : Mécanisme des méthodes Hartree-Fock/Roothan [50].

2. Fonctions de bases d'orbitales atomiques

Dans la construction du déterminant de Slater, les fonctions d'onde sont choisies sous forme de combinaison linéaire de fonctions d'onde atomiques, conformément à la méthode OM-CLOA. Les bases d'orbitales atomiques sont développées selon des critères définis et les besoins en termes de précision des résultats souhaités [53].

2. 1 Critères de choix des bases atomiques

Les bases d'orbitales atomiques doivent fournir une description précise de la fonction d'onde tant à proximité qu'à distance du noyau. Elles doivent également simplifier le calcul des intégrales moléculaires, qu'elles soient mono ou bi-électroniques. Il est essentiel que le nombre de fonctions constituant ces bases reste limité, car un nombre réduit peut suffire à obtenir des résultats satisfaisants. Les fonctions doivent être adaptées à la nature du problème afin d'assurer une précision adéquate avec un nombre relativement restreint de fonctions.

Il est crucial de prendre en compte le conflit précision-temps de calcul et l'utilisation de la mémoire des machines. Le coût computationnel est souvent proportionnel au nombre de fonctions. Il est essentiel que ces fonctions soient universelles, convenant à plusieurs approches, y compris la méthode HF et les méthodes relativistes, tout en tenant compte des différentes propriétés comme l'énergie, la structure moléculaire et la fréquence de vibration, etc. Elles doivent également être applicables pour tous les atomes ou pour la majorité des atomes présents dans le tableau périodique [53].

En fonction de la position des électrons sur les orbitales moléculaires, les bases varient d'un groupe à l'autre. Par conséquent [54], il est essentiel qu'elles soient étendues pour les électrons de valence pour leur offrir une flexibilité suffisante, ou de polarisation, nécessaire pour leur déformation, ou encore être restreintes pour les électrons de cœur. De plus, pour les molécules contenant des atomes lourds, il est possible de développer des bases qui n'incluent pas les électrons de cœur, appelées pseudo-potentiels.

2. 2 Les types des fonctions de bases atomiques

Les deux formes les plus reconnues de fonctions mises en œuvre pour la représentation des OA sont les orbitales de Slater (STO) et les orbitales gaussiennes (GTO).

A. Orbitales atomiques de type Slater (STO)

Les fonctions de Slater représentent de manière optimale la nature des orbitales, car elles sont très proches des orbitales hydrogénoïdes. Elles sont localisées sur l'atome en question et leurs formule est comme suit :

$$\psi_{nlm} = N_n \left(\frac{r}{a_0} \right)^{(n^*-1)} \exp \left(-\zeta \frac{r}{a_0} \right) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2.14)$$

Cette forme suggérée par Slater est étroitement liée à celle des orbitales atomiques des ions hydrogénoïdes [55].

Les fonctions $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ correspondent aux harmoniques sphériques et a_0 désigne le rayon de Bohr. Le facteur de normalisation est noté N , tandis que $\zeta = Z - S_{\text{écr}}/n^*$ représente une constante qui définit la taille de l'orbitale [56]. Les valeurs $S_{\text{écr}}$ et n^* sont des constantes établies suivant les règles de Slater. Les nombres n , l et m se réfèrent respectivement aux nombres quantiques principal, azimutal et magnétique. La variable r indique la distance entre le noyau et l'électron.

Dans le cadre du système de coordonnées cartésiennes, cette fonction peut être exprimée comme suit [57] :

$$\psi_{nlm} = N_n r^{n^*-1-i-j-k} x^i y^j z^k e^{-\zeta r} \quad (2.15)$$

Les exposants i , j et k représentent des valeurs positives ou nulle, et leur somme détermine la symétrie de la STO :

si $x+y+z=0$, la STO est de type s

si $x+y+z=1$, la STO est de type p

si $x+y+z=2$, la STO est de type d, etc...

Ces fonctions illustrent de manière adéquate le comportement des électrons tant à proximité qu'à distance du noyau. Néanmoins, l'étude d'un système comportant plus de deux atomes rend la fonction exponentielle problématique pour le calcul des intégrales, ce qui représente un défi considérable.

B. Orbitales atomiques de type gaussienne (GTO)

Afin de surmonter les défis liés aux calculs, Boys [58] suggère en 1950 d'employer des fonctions gaussiennes : l'exposant de la composante radiale est substitué par une fonction en r^2 . Dans le cadre du système de coordonnées cartésiennes, son expression se présente comme suit

$$\psi_{ijk} = N x^i y^j z^k e^{-\vartheta r^2} \quad (2.16)$$

Le nombre positif ϑ est essentiel pour définir la taille de la fonction d'onde ψ_{ijk} , qui peut être interprétée comme le diamètre du support de cette fonction, représentant ainsi la largeur de la diffusion [59]. Les exposants des coordonnées sont employés pour spécifier le type d'orbitale, de manière analogue au moment angulaire, tout comme cela a été réalisé pour les fonctions d'onde de type Slater.

Un des bénéfices d'une fonction gaussienne réside dans le fait que le produit de deux gaussiennes, positionnées respectivement aux points A et B, aboutit à une gaussienne centrée en un point C situé sur le segment reliant A et B. Par conséquent, les intégrales bi-électroniques à deux centres peuvent être simplifiées en intégrales à un seul centre, tandis que celles à quatre

centres se transforment en intégrales à deux centres...etc. Cela permet d'optimiser le calcul et de diminuer le temps nécessaire pour l'exécution des opérations. Un des désavantages de cette fonction réside dans sa capacité limitée à représenter le comportement à proximité et à distance du noyau [53].

2. 3 Erreur de superposition de base (BSSE)

Les bases d'orbitales atomiques employées dans les calculs de chimie quantique se limitent à un nombre fini de fonctions. Pour parvenir à une évaluation exacte de l'énergie, il faudrait non seulement effectuer un calcul d'IC complet, mais également recourir à une base infinie, intégrant un nombre infini de fonctions. L'erreur de superposition de base (*Basis Set Superposition Error : BSSE*) est ainsi attribuée à la nature finie de ces bases utilisées.

Considérons deux systèmes : le système *A*, qui est caractérisé par une base d'orbitales atomiques *a*, et le système *B*, qui est défini par une base *b*. Lorsqu'il s'agit de réaliser des calculs concernant le complexe *AB* formé par ces deux systèmes, on recourt à l'ensemble des deux bases, noté *ab*. L'énergie de liaison du complexe est alors déterminée par l'expression suivante

$$\Delta E_{liaison} = E(AB)_{ab}^* - E(A)_a - E(B)_b \quad (2.17)$$

Le symbole étoile (*) est utilisé pour désigner la géométrie du complexe.

Il est observé que la base du système (*ab*) diffère de celle des systèmes isolés. Le nuage électronique du système *A*, intégré dans le complexe *AB*, sera ainsi caractérisé non seulement par les fonctions de la base *a*, mais également par celles de la base *b*, tandis que les systèmes isolés resteront dans leur propre base. Cela entraîne un abaissement artificiel de l'énergie du complexe *AB*, désigné comme une erreur de superposition de base [60].

Pour remédier à cette erreur, nous mettons en œuvre la méthode de Contrepoids Correction (CP) proposée par Boys et Bernardi [61]. Pour procéder à cette correction, il est impératif de calculer quatre contributions énergétiques. En prenant la base *a* pour le système *A* et la base *b* pour le système *B*, nous calculons l'énergie de ces deux systèmes en fonction de leur géométrie dans le complexe, c'est-à-dire que nous déterminons $E(A)_a^*$ et $E(B)_b^*$. Après, nous évaluons l'énergie de *A* en utilisant la base *ab*, sans inclure *B* : $E(A)_{ab}^*$. Nous effectuons la même procédure pour le système *B*. La correction est alors donnée par :

$$\Delta E_{CP} = E(A)_{ab}^* + E(B)_{ab}^* - E(A)_a^* - E(B)_b^* \quad (2.18)$$

L'énergie de liaison ajustée selon la méthode « Counterpoise correction » est exprimée par :

$$\Delta E_{CP}^{liaison} = \Delta E_{CP}^{liaison} - \Delta E_{CP} \quad (2.19)$$

3. Limites des méthodes HF

La théorie HF présente un défaut majeur lié à son traitement inapproprié de la corrélation entre les mouvements des électrons, appelée corrélation électronique. En effet, la théorie repose sur une fonction d'onde qui traite les particules comme indépendantes, négligeant ainsi la corrélation instantanée entre les électrons de spins opposés. Pour les électrons de même spin, bien qu'ils soient partiellement corrélés grâce à la nature antisymétrique de la fonction d'onde, cette corrélation n'est pas complète. En conséquence, les électrons ont tendance à se rapprocher trop, ce qui conduit à une surestimation de la répulsion électron-électron. En fin de compte, cela signifie que l'énergie calculée par la méthode HF est systématiquement supérieure à l'énergie exacte non-relativiste, même lorsque l'on utilise des ensembles de bases complets [62].

4. Méthodes de corrélation électronique : Méthodes post Hartree-Fock

Les approches post-Hartree-Fock constituent un ensemble de techniques élaborées pour perfectionner la méthode Hartree-Fock. L'approximation Hartree-Fock repose sur le principe de substituer le terme d'interaction entre les électrons dans l'équation de Schrödinger par une interaction de type champ moyen. Cette approche néglige les corrélations entre les électrons [63]. L'énergie liée à cette corrélation est caractérisée par la différence d'énergie entre l'énergie exacte, dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, et l'énergie calculée selon la méthode Hartree-Fock.

$$E_{corr} = E_{exact} - E_{HF} \quad (2.20)$$

On peut distinguer deux catégories de méthodes pour considérer la corrélation électronique :

- d'une part, les méthodes variationnelles comprenant l'interaction de configuration (CI), l'interaction de configuration multi-référence (MRCI) et la méthode du champ auto-cohérent multiconfigurationnel (MCSCF) ;
- d'autre part, les méthodes de perturbation, qui englobent la théorie des perturbations multi-corps (MBPT) et la méthode des clusters couplés (CC) [60].

4. 1 La méthode d'interaction de configurations (CI)

La méthode d'Interaction de Configurations (CI), ou "Configuration interaction" en anglais, s'appuie sur le calcul de la fonction d'onde électronique ψ_0^e , qui est un déterminant de Slater, en utilisant le cadre théorique de Hartree-Fock (HF), auquel une correction est intégrée afin de représenter les corrélations électroniques convenablement. Cette dernière, permette la

promotion d'électrons dans des orbitales virtuelles. Cela engendre une fonction d'onde totale ψ^e , qui se compose de différentes excitations électroniques, qu'elles soient simples, doubles ou triples, et qui sont exprimées par des déterminants de Slater comme suit :

$$\psi^e = c_0 \psi_0^e + \sum_{a,p} c_a^p \psi_a^p + \sum_{a<b,p<q} c_{ab}^{pq} \psi_{ab}^{pq} + \sum_{a<b<c,p<q<r} c_{abc}^{pqr} \psi_{abc}^{pqr} + \dots \quad (2.21)$$

$a \rightarrow p$, $ab \rightarrow pq$ et $abc \rightarrow pqr$, correspondent respectivement aux excitations simples, doubles et triples sur les états excités ψ_a^p , ψ_{ab}^{pq} et ψ_{abc}^{pqr} , tous étant des déterminants de Slater [64].

Dans le but de décrire les corrélations électroniques à l'état fondamental, il est nécessaire de se limiter aux excitations simples et doubles, conformément à la règle de Condon-Slater [65]. Les coefficients associés à ces excitations sont obtenus par la diagonalisation de l'hamiltonien du système, sans procéder à une optimisation des orbitales moléculaires. Les approximations en interaction de configuration sont désignées par les acronymes CIS, CISD, etc., en fonction de l'ordre considéré, qu'il soit premier, second, et ainsi de suite.

Lorsque l'ordre d'excitation correspond au nombre d'électrons, l'ensemble des configurations englobe tous les déterminants envisageables. Dans cette situation, la méthode Full CI, ou 'Full Configuration Interaction' en anglais, fournit une solution précise dans la base atomique choisie. Cependant, cette approche s'avère trop onéreuse pour les systèmes comportant plus de 3 à 4 électrons. En pratique, seules les méthodes CIS et CISD sont couramment appliquées [64].

4. 2 La méthode du champ autocohérent multiconfigurationnel (MCSCF)

La méthode MCSCF s'appuie sur une approche qui combine divers déterminants de Slater avec des coefficients ajustables, permettant ainsi la construction d'états moléculaires. Ces derniers sont caractérisés comme des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques, avec des coefficients qui sont établis de manière précise [66].

Parmi les approches MCSCF les plus adaptées, on trouve la méthode du champ autocohérent de l'espace actif complet (complete active space SCF(CASSCF)), qui classe les fonctions d'onde spatiales en trois classes distinctes :

- Un groupe d'orbitales inactives constitué de fonctions d'onde spatiales, qui sont doublement occupées dans chacun des déterminants considérés.
- Un groupe d'orbitales virtuelles formé de fonctions d'onde spatiales, qui demeurent inoccupées dans tous les déterminants.

- Un groupe d'orbitales actives dont l'énergie se trouve entre celle des orbitales inactives et celle des orbitales virtuelles [60]. Une représentation schématique d'un espace CASSCF est présentée dans la figure (2. 2) [67].

Les étapes fondamentales d'un calcul MCSCF commencent par le choix d'une fonction d'onde initiale adéquate, telle que les orbitales moléculaires obtenues d'un calcul SCF. Par la suite, il est nécessaire de sélectionner les configurations à intégrer dans la fonction d'onde. Enfin, il convient de procéder à la minimisation de l'énergie MCSCF.

Le principal défi réside dans la sélection de l'espace des configurations. Étant donné que le nombre de configurations impliquées dans ce type de calcul doit être restreint, il devient impraticable d'appliquer cette méthode lorsque le choix exige l'intégration d'un grand nombre de configurations. La méthode Complete Active Space SCF (CASSCF) propose une réponse à cette problématique. Dans cette approche, toutes les configurations élaborées sur un ensemble limité d'orbitales moléculaires (OM) sont prises en compte. Le calcul privilégiera celles ayant un poids plus élevé pour un état donné. La dimension de l'espace configurationnel est déterminée par le nombre de façons de placer n électrons dans m orbitales. Cette dimension augmente rapidement avec le nombre d'orbitales actives.

La fonction d'onde CASSCF présente de nombreux atouts :

- elle est "size-consistent 1" et
- reste invariante sous transformation unitaire dans l'espace actif [60].

4. 3 Multi-Reference Configuration Interaction (MRCI)

La méthode MRCI constitue une approche d'interaction des configurations dans laquelle la fonction de référence est multiconfigurationnelle. Dans ce cadre, les énergies sont optimisées sans que les orbitales moléculaires ne le soient. Par conséquent, la fonction de référence provient généralement d'un calcul MCSCF, à partir duquel toutes les configurations générées par des excitations simples et doubles sont intégrées [66,68]. Cette approche est particulièrement utile pour définir la dissociation des liaisons moléculaires.

Le groupe d'orbitales utilisé pour former les configurations de référence est connu sous le nom d'espace interne, alors que l'ensemble des orbitales occupées par les différentes excitations est appelé espace externe. La fonction d'onde MRCI Ψ_{MRCI} est formulée comme sui

$$\psi_{MRCI} = \sum_I C_I \psi_I + \sum_S \sum_a C_S^a \psi_S^a + \sum_D \sum_{ab} C_D^{ab} \psi_D^{ab} + \dots \quad (2.22)$$

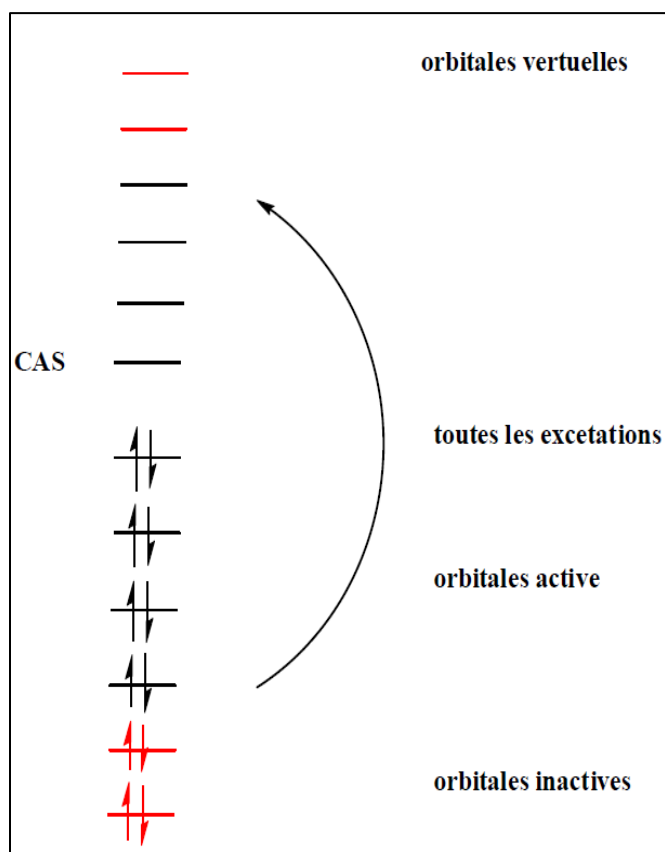


Figure 2. 2 : Représentation schématique d'un espace CASSCF [67].

Ici, a et b sont les orbitales de l'espace externe, alors que S et D se réfèrent aux excitations simples et doubles des configurations de référence ψ_I . Cela correspond aux configurations internes, comprenant la fonction d'onde de référence et les configurations résultant de l'excitation d'un ou deux électrons à partir des couches fermées dans les couches internes. ψ_S^a et ψ_D^{ab} sont liées aux configurations résultant d'excitations simples et doubles des orbitales internes vers les orbitales externes.

Dans le cadre de l'espace de référence, on distingue trois catégories d'orbitales : les orbitales de cœur qui sont doublement occupées et non corrélées, les orbitales de valence qui peuvent contenir 0, 1 ou 2 électrons et qui sont corrélées au niveau de la configuration interaction (CI), ainsi que les orbitales externes qui demeurent inoccupées dans la fonction d'onde de référence [68].

Cette approche de calcul génère un nombre considérable de configurations à analyser, ce qui nécessite un temps de calcul important [68]. Pour pallier ce problème, une méthode a été intégrée dans le code MOLPRO par Werner et Knowles [66], désignée sous le terme « contraction interne ». Cette méthode consiste à établir des combinaisons linéaires de configurations ayant une partie externe identique mais des parties internes distinctes. La

contraction des configurations est réalisée par des combinaisons linéaires entre elles, utilisant des coefficients constants, qui ne seront pas optimisés. Suite à la contraction, l'expression de la fonction d'onde MRCI se formule comme suit :

$$\psi_{MRCI} = \sum_I C_I \psi_I + \sum_S \sum_a C_S^a \psi_S^a + \sum_{i \geq j} \sum_p \sum_{ab} C_{ab}^{ijp} \psi_{ijp}^{ab} \quad (2.23)$$

Les configurations contractées, notées ψ_{ijp}^{ab} , sont celles qui résultent du processus d'orthonormalisation, tandis que C représente les coefficients dérivés d'un calcul CI direct. Cette méthode contribue à réduire le nombre de CSFs à analyser d'un facteur de 30, tout en ayant un impact minimal sur la qualité des résultats obtenus.

Néanmoins, en dépit de ces réductions, le total des configurations à considérer demeure excessif. Pour diminuer ce chiffre, il est essentiel de ne prendre en compte que les configurations dont les coefficients C surpassent un seuil de référence déterminé. Cette approche CI tronquée ne présente pas une taille extensive. Par conséquent, l'énergie de corrélation est mal représentée lorsque le nombre de particules augmente [68].

Il est possible d'apporter une correction en recourant à l'approximation de Davidson [69], où l'on évalue la contribution de l'énergie de corrélation des configurations quadri-excitées en se basant sur les configurations doublement excitées. La correction de l'énergie se détermine de la manière suivante :

$$\Delta E_Q = \Delta E_{SD} (1 - \sum_R C_R^2) \quad (2.24)$$

Dans ce contexte, ΔE_{SD} désigne la part de l'énergie de corrélation associée aux excitations simples et doubles intégrées dans la fonction de référence MCSCF. Cette amélioration rend la méthode MRCI plus approprié par rapport au calcul Full CI pour une base donnée [68].

4. 4 Correction de Davidson

La correction de Davidson, qui est un ajustement énergétique, a été proposée par Ernest R. Davison [70] et est désignée par le symbole +Q.

Cette modification optimise la contribution de la corrélation électronique et facilite le calcul de la valeur de l'énergie totale découlant d'un résultat d'une expansion d'interaction de configuration limitée. Elle se formule comme suit :

$$\Delta E_{Davidson} = (1 - c_0^2)(E_{MRCI} - E_{HF}) \quad (2.25)$$

Dans cette expression, c_0 représente le coefficient associé à la fonction d'onde HF dans le cadre de l'expansion de la fonction d'onde normalisée ICMRSD.

L'énergie modifiée se présente alors :

$$E_{\text{corrigée}} = E_{\text{MRCI}} + \Delta E_{\text{Davidson}} \quad (2.26)$$

Les techniques présentées dans cette section sont celles couramment employées en chimie quantique pour déterminer la structure électronique des molécules diatomiques. En utilisant diverses approximations, on parvient à obtenir des solutions qui se rapprochent des solutions exactes de l'équation de Schrödinger électronique [5].

5. Programme MOLPRO

Le logiciel de chimie quantique MOLPRO [71], développé par H-J. Werner et P. J. Knowles il y a plus de cinq décennies, a bénéficié de l'apport de nombreux chercheurs au fil du temps [72]. Ce programme vise à effectuer des calculs avancés sur la structure électronique des molécules, en mettant l'accent sur des traitements de haute précision concernant la corrélation électronique. Il s'appuie sur des méthodes *ab initio*, pour déterminer avec exactitude les surfaces d'énergie potentielle tant pour l'état fondamental que pour les états excités, en tenant compte ou non du couplage spin-orbite.

L'application de méthodes de corrélation électroniques locales permet de diminuer considérablement l'augmentation des coûts informatiques en fonction de la taille des molécules, rendant ainsi possibles des calculs *ab initio* pour des molécules de dimensions bien supérieures à celles traitées par la majorité des autres logiciels. De plus, ces méthodes ont été récemment enrichies par l'intégration de termes explicitement corrélés, ce qui contribue à réduire significativement les erreurs liées à la troncature de l'ensemble de base ainsi que celles associées aux approximations locales [68].

Le calcul de la structure électronique des molécules diatomiques à l'aide du logiciel MOLPRO se divise en six étapes essentielles, comme illustré dans la figure ci-après [50].

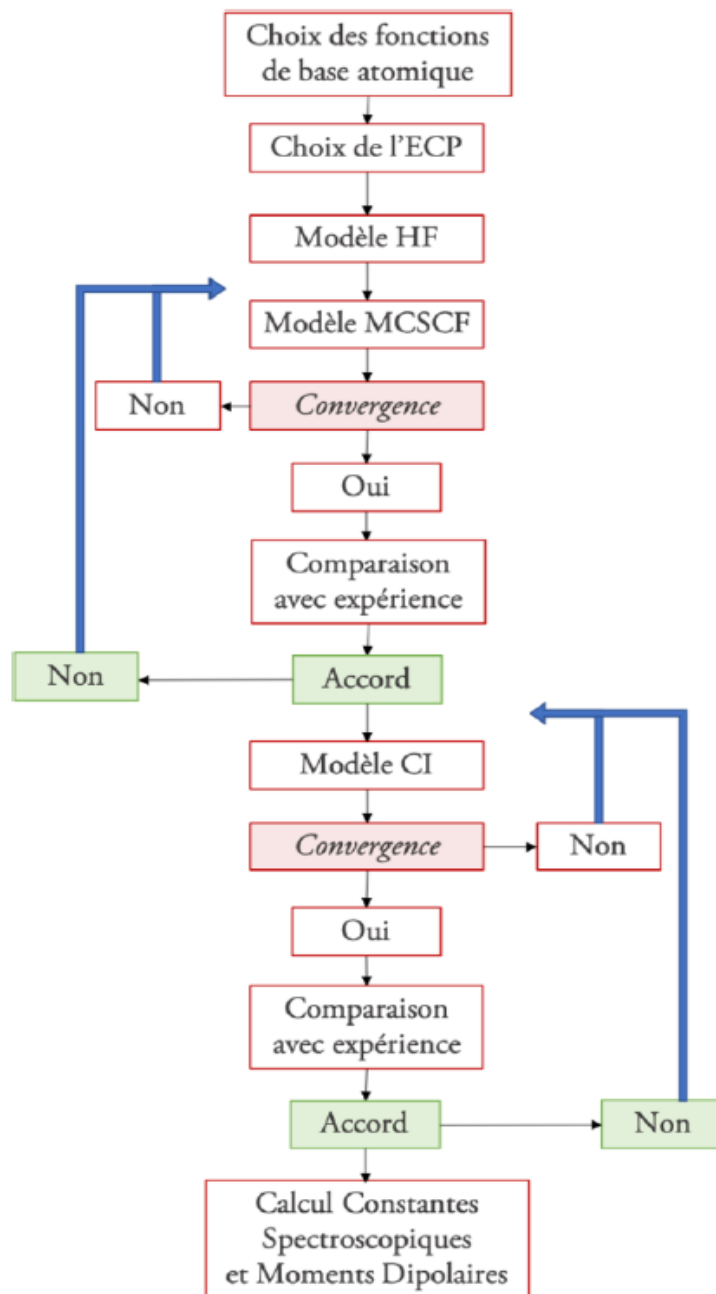


Figure 2. 3 : Mécanisme de calcul via le Logiciel MOLPRO [50].

Chapitre 3

Données moléculaires du système NaNe

Le calcul des différents types de transition est conditionné selon ce qui vient d'être décrit dans le chapitre I par la connaissance des potentiels d'interaction $V(R)$ et des moments dipolaires de transitions (*TDMs*). Donc, l'essentiel de ce chapitre est de construire avec précision à travers toute la plage de distances interatomiques R , les courbes des énergies potentiel $V(R)$ ainsi que de calculer les moments dipolaires de transition entre les symétries moléculaire possibles $\Sigma-\Sigma$ et $\Sigma-\Pi$. Dans notre cas (system NaNe), l'interaction d'un atome de sodium avec un atome de néon s'effectue le long des symétries moléculaires $X^2\Sigma^+$ pour le système fondamental Na(3s)+Ne(2s²p⁶) et via les symétries moléculaires $A^2\Pi$ et $B^2\Sigma^+$ pour le système excité Na(3p)+Ne(2s²p⁶).

Nous démontrerons en particulier que les courbes d'énergie potentielle sont formées par raccordement de trois zones distinctes, à savoir la zone des courtes distances, la zone des distances intermédiaires et la zone des longues distances. La précision de ces courbes sera jugée en déterminant les constantes spectroscopiques O_e et les énergies des niveaux ro-vibrationnels. Aussi, nous allons tracer les courbes de différence de potentiel $V(A^2\Pi) - V(X^2\Sigma^+)$ et $V(B^2\Sigma^+) - V(X^2\Sigma^+)$ entre les états X et A et les états X et B respectivement. Cette différence devrait nous permettre d'anticiper les possibles apparitions de satellites dans les régions rouge et bleue du spectre d'absorption ou d'émission.

1. Potentiel interatomique

En règle générale, les potentiels impliqués dans l'interaction des systèmes binaires atomiques ne possèdent pas de forme analytique exacte. Communément, ils sont attractifs au longues distances et répulsifs aux courtes distances. Ainsi, nous allons diviser la distance de séparation internucléaire R en trois régions, à savoir :

- la région des courtes distances, définie par $0 \leq R \leq R_s$.
- la région intermédiaire, caractérisée par $R_s \leq R \leq R_l$.
- la région des longues distances, pour les quelles $R_l \leq R \leq \infty$.

Les valeurs R_s et R_l représentent respectivement le premier et le dernier point de potentiel connus de la région intermédiaire. Afin d'assurer la construction adéquate de la courbe de potentiel, il est essentiel d'assurer une connexion parfaitement continue (lisse) entre ces trois régions. Dans la pratique, on met en œuvre la méthode d'interpolation cubic spline, reconnue comme la plus performante pour ce genre de courbe [73-75].

1. 1 Région intermédiaire

Le domaine des distances intermédiaires définies par l'intervalle $R_s \leq R \leq R_l$ est la région la plus importante. C'est à partir de laquelle nous pouvons construire les courbes d'énergie potentielles dans la région de courte et longue distance. Les valeurs employées pour cette région sont mesurées expérimentalement, soit calculées par des méthodes ab initio. Les données expérimentales sont obtenues à partir des mesures spectroscopiques des molécules diatomiques, selon la méthode de Rydberg, Klein et Rees (RKR) [26]. Les méthodes ab initio adoptés dans nos calculs sont résumées dans le chapitre 2.

Pour la construction des courbes d'énergie potentielle des états moléculaire $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ et $B^2\Sigma^+$, nous avons utilisé pour la région intermédiaire deux séries de données. La première série, désigné dans ce qui suit, comme série I, représente les données ab-initio que nous avons calculés où on a utilisé les théories SA-CASSCF [76,77] et MRCI [69, 78] réalisés à l'aide du logiciel de chimie quantique MOLPRO [16]. Le choix de base est la corrélation augmentée de Dunning à noyau polarisé cohérent / quadripôle de valence zêta (aug-cc pCVQZ) [17] pour les atomes de Na et de Ne. Ces méthodes utilisent l'espace actif de référence qui contient 17 électrons sur 14 orbitales réparties sur les représentations irréductibles (A_1 , B_1 , A_2 , B_2) de la symétrie C_{2v} comme suit (8, 3, 3, 0). Ces orbitales sont corrélées aux orbitales atomiques des atomes séparés, à savoir 8s correspondant à Na(2s, 2p₀, 3s, 3p₀), Ne(2s, 2p₀, 3s, 3p₀) et 6p correspondant à Na(2p_±, 3p_±), Ne(2p_±). Afin d'optimiser les performances de calcul, nous avons implémenté la correction de Davidson prenant en considération les excitations quadruples [70], et pour pallier l'erreur de superposition des ensembles de base (BSSE), nous avons appliqué la méthode du contrepoise [61, 79, 80]. La deuxième série de données (série II) que nous avons utilisé dans cette étude sont des valeurs expérimentales obtenues par Grosser et al. [18] à partir d'une analyse combinée des collisions optiques et des données spectroscopiques de Lapatvich et al [81].

Les données des deux séries sont connectées d'une manière lisse aux régions des petites et grandes distances par des formules analytiques.

Nous présentons quelques valeurs des points ab-initio obtenus par nos calculs dans le Tableau 3. 1.

<i>R</i>	Symétries moléculaires		
	$X^2\Sigma^+$	$A^2\Pi$	$B^2\Sigma^+$
2	-289.914896595339	-289.849932167201	-289.838477538651
3	-290.810188188051	-290.744501711660	-290.734458888176
4	-290.876328398187	-290.807890763728	-290.796246189119
5	-290.883238380490	-290.811077977438	-290.800751474615
6	-290.885556036728	-290.810806318461	-290.803674051813
7	-290.886628333574	-290.810593830647	-290.806360943687
8	-290.887060510314	-290.810499920147	-290.808207422722
9	-290.887204707411	-290.810453518507	-290.809297524925
10	-290.887233576690	-290.810419756179	-290.809877613358
11	-290.887228392386	-290.810396141600	-290.810164866617
12	-290.887218585851	-290.810381643061	-290.810299662758
13	-290.887211003424	-290.810373120650	-290.810359785046
14	-290.887206048391	-290.810368059655	-290.810385065272
15	-290.887202790414	-290.810364823875	-290.810394563293
16	-290.887200403958	-290.810362455095	-290.810397120426
17	-290.887198481897	-290.810360530888	-290.810396823805
18	-290.887196918796	-290.810358952155	-290.810395554665
19	-290.887195710707	-290.810357723611	-290.810394157960
20	-290.887194839501	-290.810356832590	-290.810392972608

Tableau 3. 1 : Quelques valeurs des points ab initio, en (cm^{-1}) de l'énergie potentielle $V(R)$ calculées pour les états $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ et $B^2\Sigma^+$.

1. 2 Région de courte distance

Cette région représente la première partie de l'ensemble de données utilisé pour la construction de $V(R)$ et correspond aux valeurs de R pour lesquelles $0 \leq R \leq R_s$ [82]. Nous avons pris $R_s = 2a_0$ pour la série I et $R_s = 2.3 a_0$ pour la série II. Dans cette région, les potentiels d'interaction sont entièrement répulsifs et suivent une forme exponentielle définie par l'équation (3.1) proposée par Born et Mayer [83].

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

α et β sont des constantes dont les valeurs sont déterminées par des conditions de continuité que nous appliquons au potentiel et à sa première dérivée au point $R = R_s$. Cela se manifeste par ces deux relations

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

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

Pour trouver la dérivée $dV(R)/dR$ en $R = R_s$, nous avons fait appel à la méthode d'interpolation cubic spline [73]. Les valeurs de α et β obtenus par nos calculs sont tabulées dans le tableau 3. 2.

Système	Symétrie moléculaire	α	β
Na(3S ²)+Ne(2s ² p ⁶)	X ² Σ^+	0.8345 E+04	0.3678E+01
Na(3p ⁶)+Ne(2s ² p ⁶)	A ² Π	0.1849E+03	0.2960 E+01
	B ² Σ^+	0.1672E+03	0.2574 E+01

Tableau 3. 2 : Valeurs des constantes α et β des états moléculaires du système NaNe.

1. 3 Région de longue distance

Cette région correspond aux valeurs de R telles que $R \geq R_L$. Dans cet intervalle, les potentiels sont souvent attractifs. En effet, À une grande distance, où l'effet de recouvrement électronique est insignifiant, on distingue trois types de contributions aux forces d'interaction : les forces électrostatiques, inductives et dispersives [84,85]. Ces trois contributions correspondent à des interactions de type R^{-n} à longue portée, c-à-d :

$$V(R) \sim - \sum_n \frac{C_n}{R^n} \quad (3.4)$$

Où C_n représentent les coefficients de dispersion. Cette forme analytique est applicable aux distances dépassant une valeur spécifique $R > R_{LR}$ où R_{LR} désignée comme le rayon de Le Roy [86]. Ces grandeurs sont définies à partir de l'analyse théorique des états électroniques du dimère atomique lors de sa dissociation [82]. En ne prenant en compte que les trois premiers coefficients de dispersion, le potentiel à grande distance se comportera de la manière suivante [26] :

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

Les valeurs des coefficients C_n ($n=6, 8, 10$) utilisés dans nos constructions (Tab. 3. 3) sont ceux donnés par Mitroy et al. [87].

L'interconnexion du potentiel avec la partie intermédiaire s'effectue de manière lisse au point $R = R_L$.

Coefficients de dispersion	Etats moléculaires		
	$X^2\Sigma^+$	$A^2\Pi$	$B^2\Sigma^+$
C_6	50.41	58.11	149.2
C_8	2721	1395	31.120
C_{10}	199.3	6800	4.793.000

Tableau 3. 3 : Valeurs des Coefficients de dispersion C_n en (u.a.) adoptés pour le système fondamental et excité de NaNe.

1. 4 Construction des potentiels

A. Série I

a) L'état $X^2\Sigma^+$

L'énergie de dissociation D_e de l'état fondamental $X^2\Sigma^+$ (Fig. 3.1) est trouvé égal à 8.916 cm^{-1} à la distance d'équilibre R_e de $10.2a_0$, ce qui est en accord avec les valeurs de $D_e = 8.1 \text{ cm}^{-1}$ et $R_e = 10.01a_0$ rapportées par Lapatovich et al. [81]. D'autres études théoriques ont identifié des valeurs distinctes pour D_e , telles que 7.8 cm^{-1} à $R_e = 10a_0$ [88], 10.8 cm^{-1} à $R_e = 9.9a_0$ [89] et 4.5 cm^{-1} à $R_e = 11.4a_0$ [90]. Les figures (3.1, 3.2 et 3.3) représentent les courbes de potentiels de nos calculs.

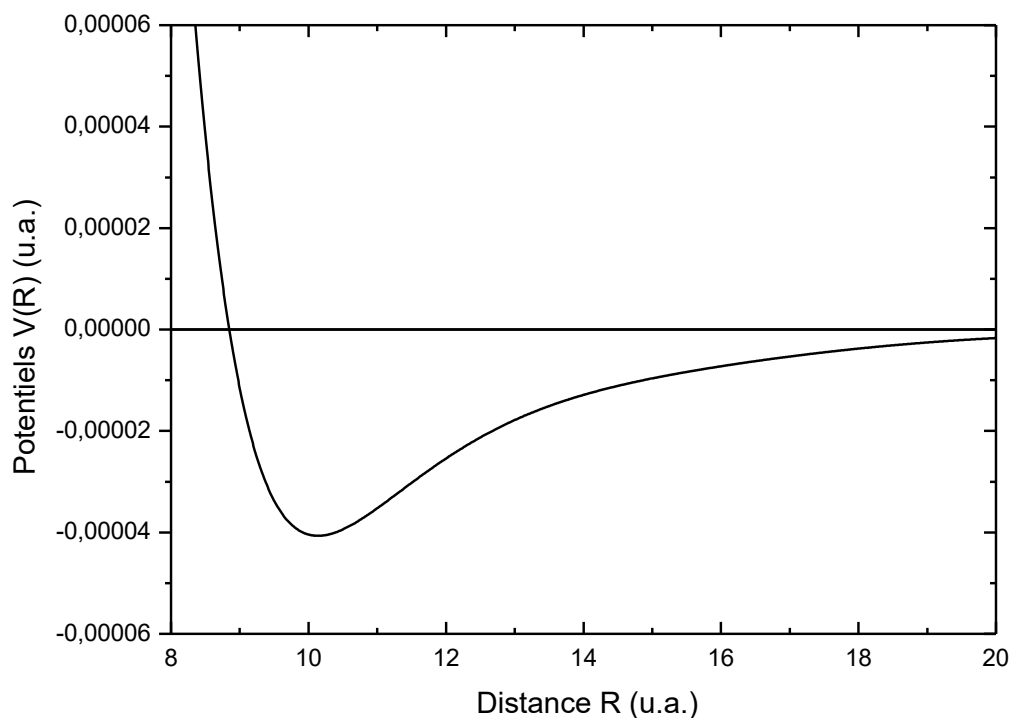


Figure 3. 1 : Courbe d'énergie potentielle construite de l'état fondamental $X^2\Sigma^+$ du système Na Ne.

b) L'état $A^2\Pi$

Pour l'état excité initial $A^2\Pi$ (Fig. 3.2), la valeur de l'énergie de dissociation D_e a été mesurée à 158.66 cm^{-1} pour R_e de $5a_0$. Ces valeurs sont similaires aux valeurs expérimentales $D_e = 145 \text{ cm}^{-1}$ et $R_e = 5.1a_0$ rapportées dans l'étude [81], et elles ne s'écartent pas significativement des valeurs calculées $D_e = 142 \text{ cm}^{-1}$ et $R_e = 5.0a_0$ de l'étude [90], ainsi que $D_e = 173 \text{ cm}^{-1}$ et $R_e = 5.05a_0$ obtenues théoriquement dans l'étude [91].

c) L'état $B^2\Sigma^+$

Le deuxième état excité $B^2\Sigma^+$ (Fig. 3.3) se révèle répulsif avec une énergie de dissociation $D_e = 1.59 \text{ cm}^{-1}$ se produisant autour de la position $R_e = 16.2a_0$. Ces valeurs sont proches de $D_e = 2 \text{ cm}^{-1}$ et $R_e = 16.2a_0$ de [90].

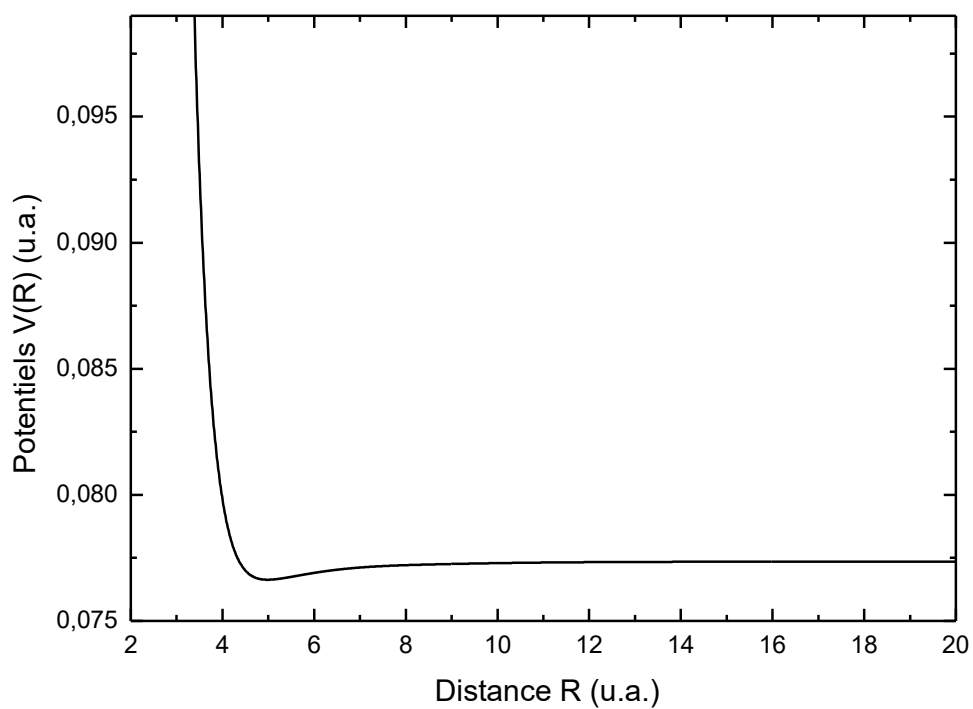


Figure 3. 2 : Courbe d'énergie potentielle construite de l'état excité $A^2\Pi$ du système NaNe.

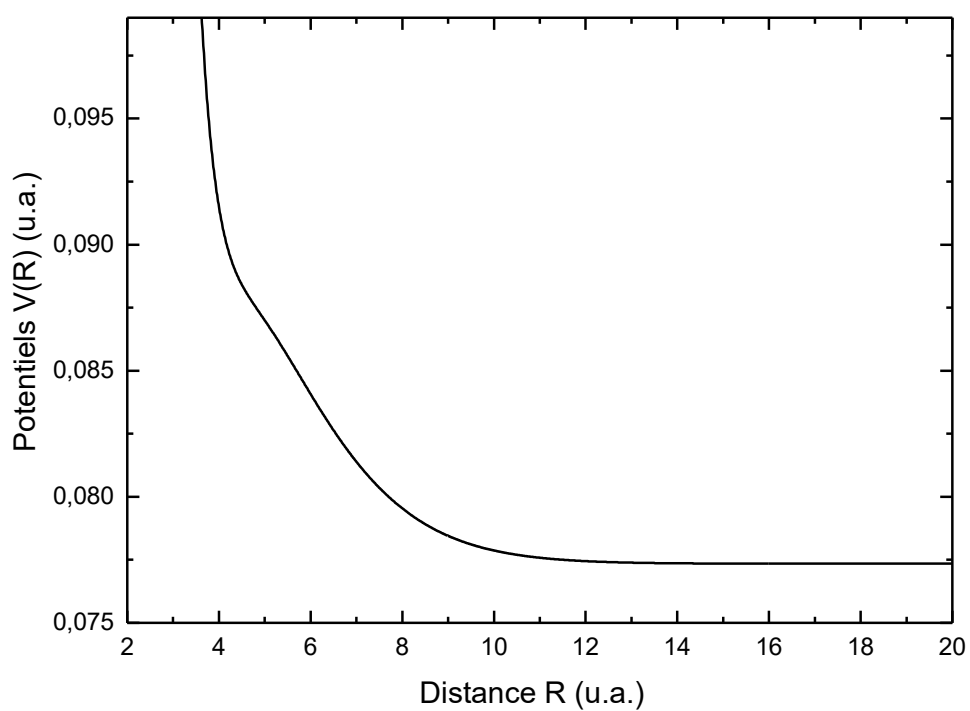


Figure 3. 3 : Courbe d'énergie potentielle construite de l'état excité $B^2\Sigma^+$ du système NaNe.

B. Série II

Les courbes d'énergie potentielle basées sur les potentiels de Grosser et al. [18] sont illustrées aussi dans les Figures (3.4, 3.5 et 3.6) pour les états $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ et $B^2\Sigma^+$ respectivement.

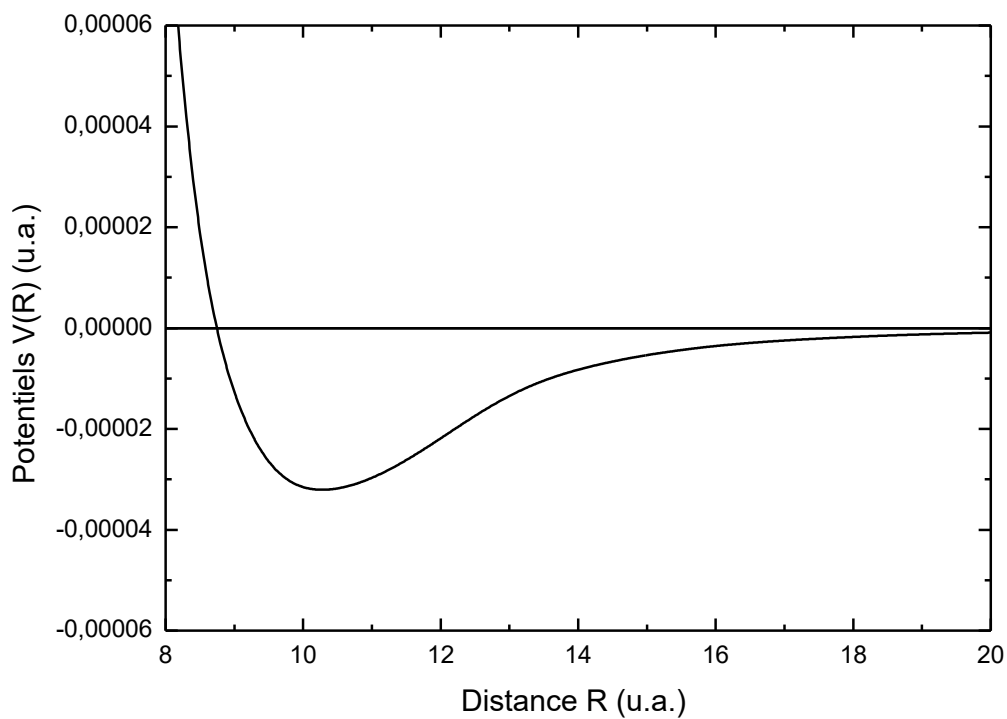


Figure 3. 4 : Courbe d'énergie potentielle construite de l'état fondamental $X^2\Sigma^+$ du système NaNe [18].

Dans ce cas, les constantes spectroscopiques sont les suivantes : $D_e = 7.04 \text{ cm}^{-1}$ à $R_e = 10.30a_0$ pour l'état $X^2\Sigma^+$, $D_e = 171.96 \text{ cm}^{-1}$ à $R_e = 5a_0$ pour la courbe de potentiel $A^2\Pi$, et $D_e = 4.01 \text{ cm}^{-1}$ à $R_e = 14.8a_0$ pour la symétrie moléculaire $B^2\Sigma^+$.

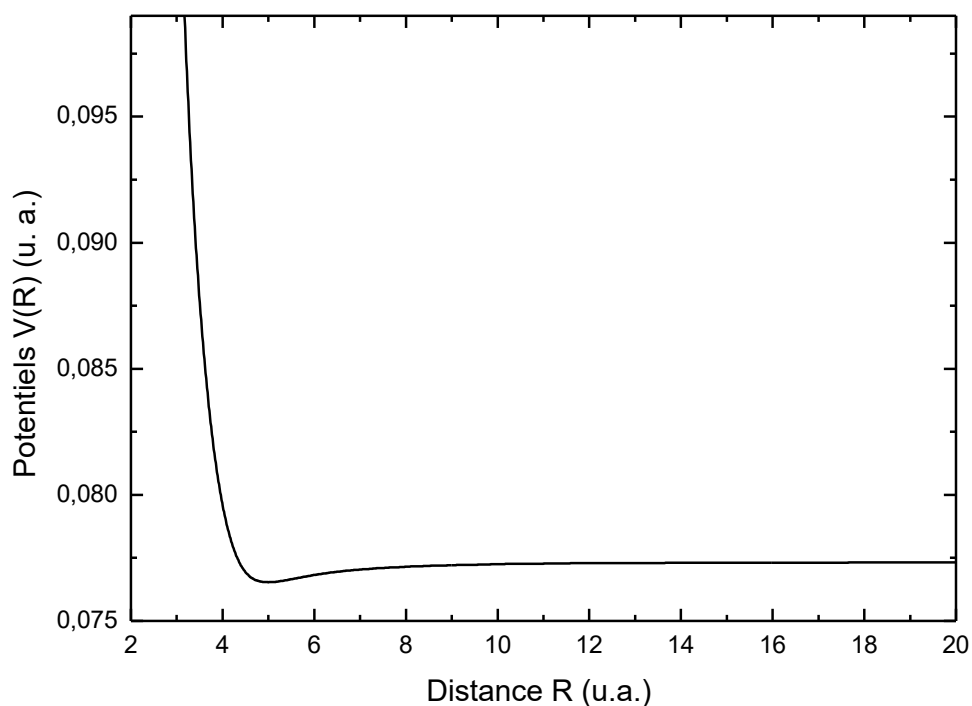


Figure 3. 5 : Courbe d'énergie potentielle construite de l'état $A^2\Pi$ du système NaNe [18].

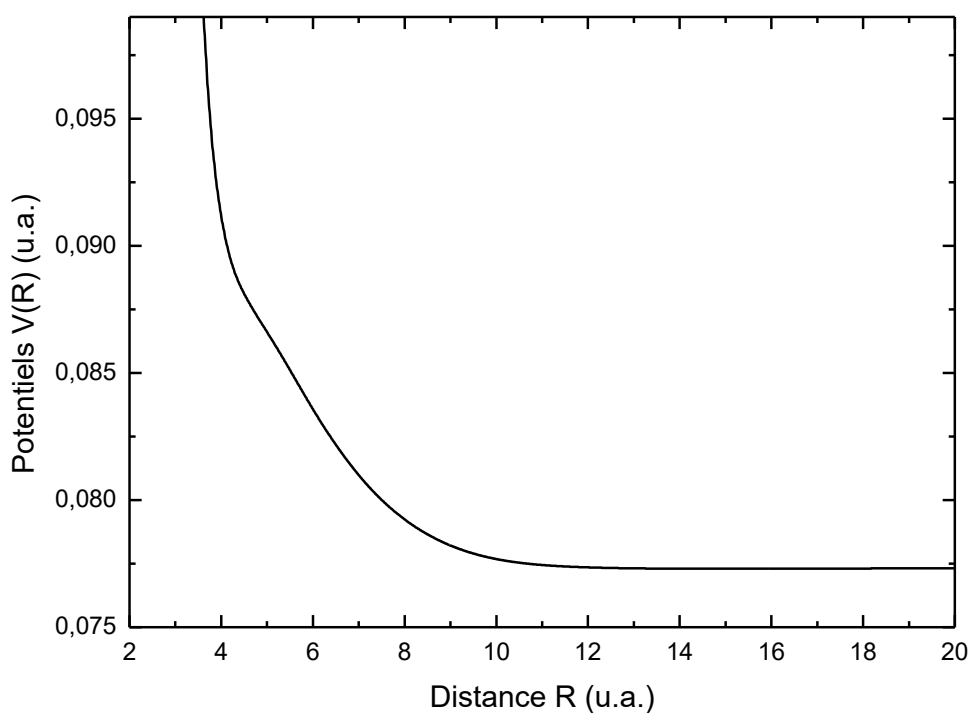


Figure 3. 6 : Courbe d'énergie potentielle construite de l'état $B^2\Sigma^+$ du système NaNe [18].

Nos résultats de calcul sont corroborés par ceux de Grosser et al. [18]. En effet, les courbes d'énergie potentielle tracées pour les états moléculaires X , A et B des deux séries

(figures 3.7, 3.8 et 3.9) montrent qu'il y a une répulsion dominante dans le cas des états X et B . Par contre dans l'état moléculaire A , on observe un puit peu profond.

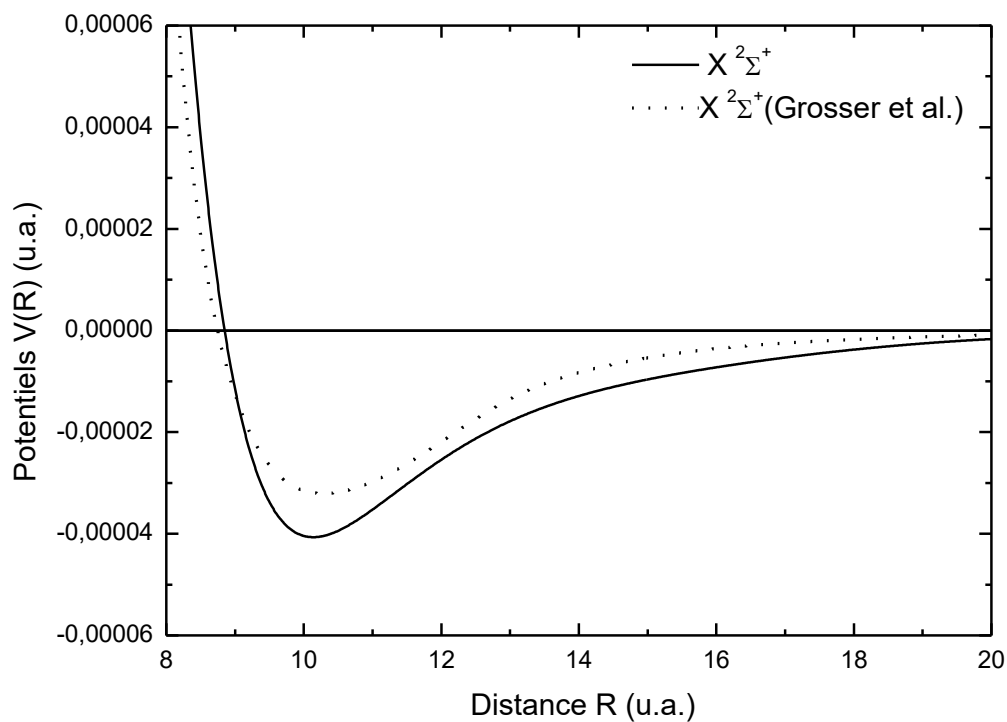


Figure 3. 7 : Courbes d'énergie de l'état $X^2\Sigma^+$ de la série I et la série II.

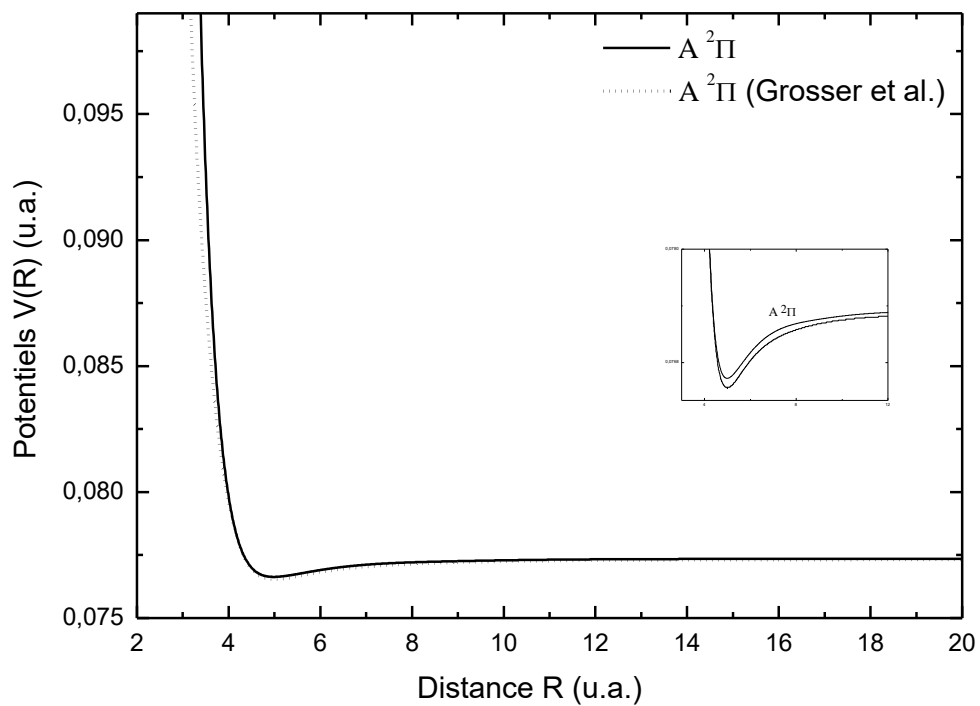


Figure 3. 8 : Courbe d'énergie potentielle construite de l'état $A^2\Pi$ des deux séries.

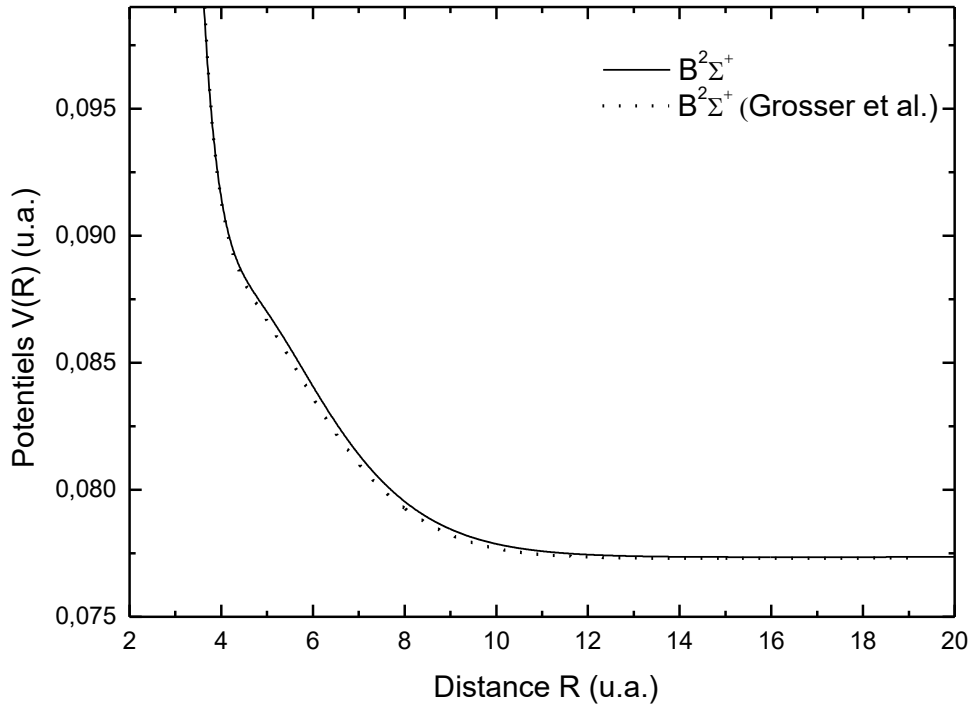


Figure 3. 9 : Courbe d'énergie potentielle construite de l'état $B^2\Sigma^+$ des deux séries.

Les valeurs des constantes spectroscopiques D_e et R_e sont récapitulés dans le tableau 3.4 et comparées avec des données rapportées dans la littérature.

États du NaNe	$R_e(a_0)$	$-D(\text{cm}^{-1})$	Références
$X^2\Sigma^+$	10.2	8.916	Ce travail
	10.01	8.1	[42]
	10.0	7.8	[45]
	10.8	9.9	[46]
	11.4	4.5	[47]
$A^2\Pi$	5.0	158.66	Ce travail
	5.1	145.0	[42]
	5.0	142.0	[47]
	5.05	173.0	[48]
$B^2\Sigma^+$	16.2	1.59	Ce travail
	16.2	2.0	[47]

Tableau 3. 4 : Distance à l'équilibre R_e et profondeur du puits D_e des symétries moléculaires $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ et $B^2\Sigma^+$ du système NaNe.

1. 5 Différence des potentiels

En général, l'élargissement de pression se caractérise par l'émergence de structures satellitaires dans les ailes rouges et/ou bleues des profils d'absorption et d'émission. D'après le point de vu classique [22], les satellites pourraient se manifester aux points où les courbes des

différences de potentiel entre les états fondamentaux et excités présentent des extremums. La localisation d'un extremum converti en terme de longueur d'onde λ , permet de prédire la localisation du satellite dans le spectre d'absorption.

Les courbes de différences de potentiel $V(A^2\Pi) - V(X^2\Sigma^+)$ et $V(B^2\Sigma^+) - V(X^2\Sigma^+)$ de la série I en termes de longueurs d'onde λ en fonction de la distance internucléaire R , sont représentées sur la Figure 3.10. D'après ces courbes, nous notons une apparition d'un satellite dans l'aile bleu du spectre, proche de la longueur d'onde $\lambda = 550$ nm dû aux transitions entre les niveaux d'énergie $B^2\Sigma^+$ et $X^2\Sigma^+$.

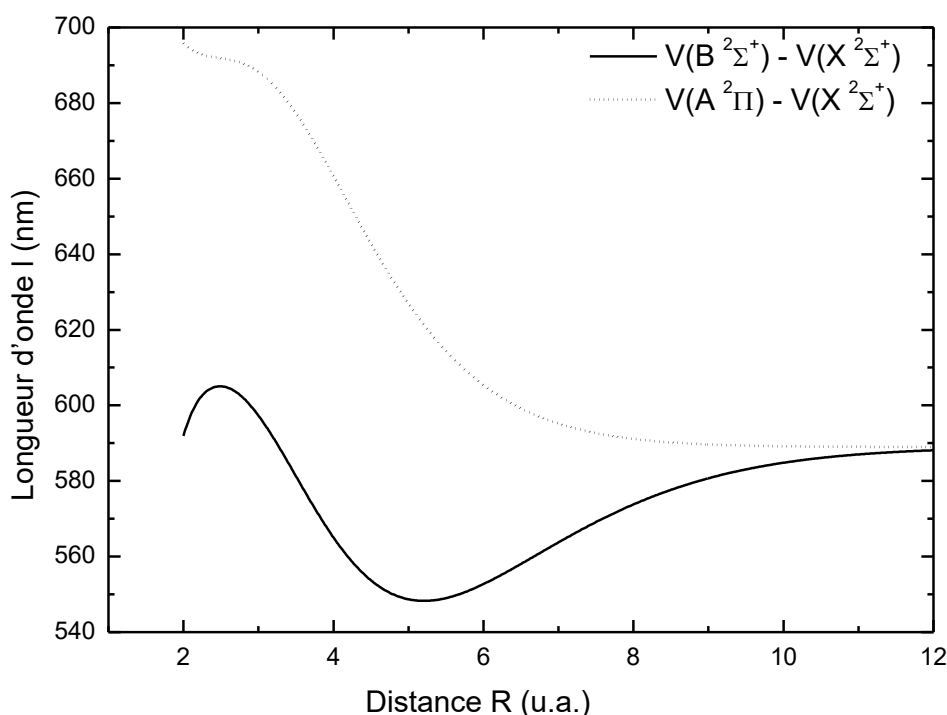


Figure 3. 10 : Différences de potentiels $V(A^2\Pi) - V(X^2\Sigma^+)$ et $V(B^2\Sigma^+) - V(X^2\Sigma^+)$ en fonction de la distance internucléaire R .

2. Moments dipolaires de transition

La construction des moments dipolaires de transition (transition dipole moments, TDM_s) $D(R)$ est similaire à celle des courbes d'énergie potentielle et le domaine des séparations internucléaires R est composé de trois régions différentes reliées d'une manière lisse.

Pour la région intermédiaire nous avons calculé en utilisant les fonctions d'onde MRCI les moments dipolaires de transition $D_{\Sigma-\Sigma}$ et $D_{\Sigma-\Pi}$ corrélés avec les transitions des états fondamentaux $X^2\Sigma^+$ vers la symétrie moléculaire excitée $B^2\Sigma^+$ et $A^2\Pi$ respectivement. Tandis que, pour les courtes distances, les moments dipolaires de transition se comportent de manière linéaire [92], c'est-à-dire.

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

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 .

Pour les grandes distances nous adoptant la formule asymptotique proposée par Chu et Dalgarno [93]

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

Afin de déterminer les valeurs de A et D_∞ , nous avons forcé par lissage nos valeurs des TDMs des grandes distances d'avoir une forme semblable à l'équation (3.7). Par conséquence, nous avons trouvé que $D_\infty = 2.56$ ainsi que $A = -2790.76$ pour les transitions $\Sigma - \Sigma$ et $A = -2790.76$ pour les transitions $\Sigma - \Pi$.

Les TDMs construits $D_{\Sigma\Pi}(R)$ et $D_{\Sigma\Sigma}(R)$ du système étudié (NaNe) sont présentés et rassemblés dans la figure 3.11.

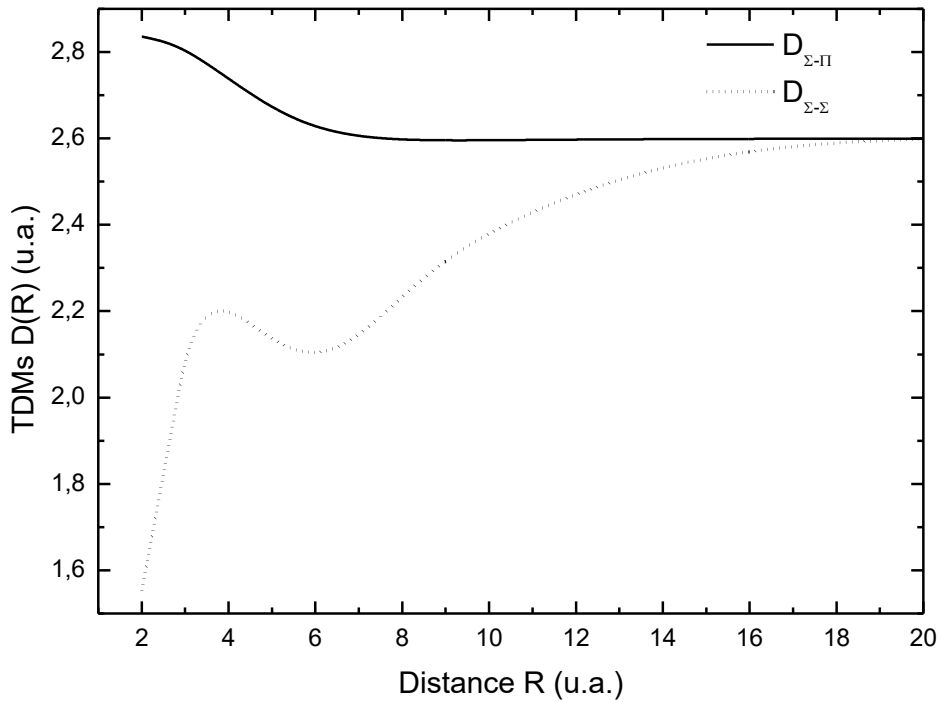


Figure 3.11 : Courbes des moments dipolaires de transition, $D_{\Sigma\Sigma}(R)$ et $D_{\Sigma\Pi}(R)$.

Quelques valeurs des moments dipolaires de transition pour différentes valeurs de R sont présentées dans le Tableau (3.5).

<i>Distance R</i>	<i>D(R)</i>	
	$X^2\Sigma^+ - B^2\Sigma^+$	$X^2\Sigma^+ - A^2\Pi$
2	2.83584	1.55211
3	2.80301	2.08086
4	2.73845	2.1976
5	2.6734	2.13667
6	2.62847	2.10479
7	2.60613	2.14643
8	2.59775	2.233
9	2.59569	2.31581
10	2.59586	2.37939
11	2.59658	2.4292
12	2.59727	2.47009
13	2.59784	2.5039
14	2.5983	2.53133
15	2.59865	2.55289
16	2.59892	2.56918
17	2.59911	2.58103
18	2.59925	2.58934
19	2.59936	2.59491
20	2.59945	2.59849

Tableau 3. 5 : Quelques valeurs des moments dipolaires de transition $D(R)$, exprimées en (u. a), relatives aux transitions $X-B$ et $X-A$.

3. Etats rotationnels-vibrationnels

L'énergie rotationnelle-vibrationnelle d'un état ro-vibrationnel, notée $E(v, J) = E_{v,J}$, est déterminée par les nombres quantiques de vibration moléculaire v et de rotation J . Les nombres quantiques (v, J) peuvent être des entiers tels que 0, 1, 2, 3... etc. En théorie des molécules diatomiques, cette énergie peut être calculée en résolvant de manière numérique l'équation d'onde radiale (1.12) exprimée dans sa forme révisée.

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 g_{v,J}(R)}{dR^2} + \left(V(R) \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} \right) \right\} g_{v,J}(R) = E_{v,J} g_{v,J}(R) \quad (3.8)$$

Lorsque la rotation et la vibration du diatomique sont présentes simultanément, l'énergie ro-vibrationnelle peut être exprimée comme la somme de deux termes.

$$E(v, J) = G(v, J = 0) + F_v(J) \quad (3.9)$$

Où, l'énergie de vibration en l'absence de rotation est notée $G(v, J = 0)$, l'énergie de rotation influencée par la vibration $F_v(J)$, peut être exprimée en fonction de $J(J + 1)$ selon la référence [94].

$$F_v(J) = B_v J(J + 1) - D_v [J(J + 1)]^2 + H_v [J(J + 1)]^3 \dots \quad (3.10)$$

B_v représente une constante de rotation effective qui varie en fonction de v et qui est liée à chaque niveau de vibration. Les constantes de distorsion centrifuge sont notées D_v et H_v .

3. 1 Etats sans rotation

Dans le contexte d'un état électronique lié, le potentiel $V(R)$ présente un point de minimum situé à la distance d'équilibre R_e , pour laquelle $V(R_e) = -D_e$. Dans cette situation, le potentiel peut être développé en série de puissance de $(R - R_e)$ autour de $R = R_e$ afin d'avoir

$$V(R) = -D_e + (R - R_e) \left[\frac{dV(R)}{dR} \right]_{R=R_e} + \frac{1}{2} (R - R_e)^2 \left[\frac{d^2V(R)}{dR^2} \right]_{R=R_e} + \dots \quad (3.11)$$

En nous restreignant au terme du second ordre, nous obtiendrons

$$V(R) = -D_e + \frac{1}{2} k (R - R_e)^2 \quad (3.12)$$

Où $k = d^2V(R)/dR^2|_{R=R_e}$. Lorsque la rotation du diatome est considérée comme négligeable, c-à-d que $J = 0$, l'équation purement radiale (3.8) se transforme en équation d'un oscillateur harmonique, et l'énergie de vibration peut être exprimée comme indiqué dans la référence [95].

$$G_{vib} = G(v, J = 0) = \hbar \omega_e \left[v + \frac{1}{2} \right], \quad (3.13)$$

Avec
$$\omega_e = \sqrt{k/\mu} \quad (3.14)$$

représente la pulsation de vibration.

Dans le cadre de l'approximation de l'oscillateur harmonique, les niveaux d'énergie vibrationnelle sont uniformément espacés. Cependant, dans le cas d'une molécule réelle, en raison de l'anharmonicité présente dans la courbe de potentiel, les niveaux d'énergie ne sont pas uniformément espacés. Les niveaux d'énergie les plus élevés sont plus rapprochés, ce qui permet de mieux décrire l'énergie de vibration à l'aide d'une série en puissance de $(v + 1/2)$.

$$G_{vib} = \hbar\omega_e \left[v + \frac{1}{2} \right] - \omega_e x_e \left[v + \frac{1}{2} \right]^2 + \omega_e y_e \left[v + \frac{1}{2} \right]^3 + \dots \quad (3.15)$$

où $\omega_e x_e$ et $\omega_e y_e$ présentent les premiers coefficients d'anharmonicité [41].

3. 2 Etats sans vibration

Lorsque les noyaux sont positionnés à une distance R , l'état quantique du système est caractérisé par une fonction d'onde angulaire. L'équation (1.37) se simplifie à l'équation d'un rotateur rigide.

$$\left\{ \frac{J^2}{2\mu R^2} - E_{rot} \right\} Y_J^m(\gamma, \beta) = 0 \quad (3.16)$$

On en déduit de cette équation

$$J^2 Y_J^m(\gamma, \beta) = J(J + 1) \hbar^2 Y_J^m(\gamma, \beta) \quad (3.17)$$

$$= 2\mu R^2 E_{rot} Y_J^m(\gamma, \beta) \quad (3.18)$$

Les énergies cinétiques de rotation sont ensuite formulées par

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} J(J + 1) \quad (3.19)$$

$$= B J(J + 1) \quad (3.20)$$

Où

$$B = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \quad (3.21)$$

3. 3 Résultats

Pour trouver les niveaux rotationnels-vibrationnels des trois états moléculaires associés au système $\text{Na}(3p \leftarrow 3s) + \text{Ne}(2s)$, nous avons utilisé le code de calcul développé en FORTRAN par Le Roy [86]. En particulier, nous avons exploité, avec certaines modifications significatives, son sous-programme ALF (Automatic Level Finder) du package Level.v.7.4, qui est conçu pour la recherche automatique des états ro-vibrationnels d'un potentiel spécifique.

Nos calculs révèlent 3 niveaux pour l'état moléculaire $X^2\Sigma^+$ ainsi que 8 niveaux pour l'état $A^2\Pi$ et 2 niveaux pour le $B^2\Sigma^+$. Ces résultats sont en bon accord avec les nombres trouvés par Grosser et al. [18]. Les résultats des énergies de liaison $E(v, J=0)$ pour les potentiels de la série I et de la série II ont été regroupés dans le tableau (3. 6). Ces valeurs sont mesurées par rapport à la dissociation.

ν	$X^2\Sigma^+$		$A^2\Pi$		$B^2\Sigma^+$	
	Série I	Série II	Série I	Série II	Série I	Série II
0	-5.6071	-4.3956	-128.3916	-141.7021	-0.66	-2.3533
1	-1.6988	-0.7115	-81.9226	-39.2751	-0.0019	-0.3536
2	-0.1781	-0.0015	-48.9207	-59.1515		
3			-28.0773	-36.2258		
4			-15.8504	-20.8286		
5			-7.5068	-10.5124		
6			-2.6561	-4.0562		
7			-0.6035	-0.8277		

Tableau 3. 6 : Niveaux vibrationnels sans rotation $E(v, J=0)$, en cm^{-1} , du système NaNe.

Chapitre 4

Elargissement de pression dans les ailes

L'objectif de notre étude consiste à réaliser une analyse approfondie du profil d'élargissement de pression dans les ailes [96, 97]. Cette étude a été menée en tenant compte de la qualité des courbes d'énergie potentielle et des moments dipolaires de transition. La concordance satisfaisante entre nos résultats, exposés dans le Chapitre précédent, et ceux préalablement obtenus dans des études théoriques et/ou expérimentales, nous a permis d'évaluer la fiabilité de nos courbes d'énergie potentielle. Cela nous amène à utiliser ces courbes et à aborder de manière confiante et assurée le calcul des coefficients d'absorption et d'émission réduits. Avant d'exposer les résultats de notre simulation, nous allons préalablement détailler les calculs effectués ainsi que les approximations employées.

1. Approximations et détails des calculs

Les profils élargis des raies d'absorption et d'émission atomiques $3p-3s$ du sodium monoatomique en présence de néon sont générés par des interactions binaires entre les atomes $\text{Na}(3s^2S-3p^2P)$ émetteurs et les atomes $\text{Ne}(2s^2p^6)$ perturbateurs, dans des conditions où la densité du mélange gazeux à l'équilibre thermique est considérée comme étant faible. Ce phénomène se caractérise par l'émergence des structures satellitaires dans les ailes, de part et d'autre de la raie de résonance non perturbée λ_0 , des spectres d'absorption et d'émission [21,22].

Le profil d'élargissement de pression de la raie de résonance du sodium $\text{Na}(3p \leftarrow 3s)$, en présence des atomes de néon, peut être décrit en introduisant le coefficient d'absorption réduit α_r dépendant de la température. Lorsqu'un atome de sodium absorbe un photon de fréquence ν et entre en interaction avec un atome de néon, la quasi-molécule NaNe temporairement formée passe de son état fondamental $X^2\Sigma^+$ dissociant en interaction $\text{Na}(3s) + \text{Ne}(2s^2p^6)$ au premier état excité $A^2\Pi$ ou au deuxième état excité $B^2\Sigma^+$ correspondant aux interactions $\text{Na}(3p) + \text{Ne}(2s^2p^6)$.

Afin d'avoir les fonctions d'onde radiales des états libres et liés requises pour le calcul des éléments de matrice figurant dans les formules des coefficients d'absorption réduits (1. 61)

et (1. 65), nous avons résolu de manière numérique l'équation d'onde radiale (1.12) en appliquant l'algorithme de Numerov [98]. Plus précisément, la méthode quadratique de Gauss-Laguerre [74] a été mise en œuvre en utilisant 100 points pondérés afin de calculer les intégrales présentes dans l'équation (1. 65). Il convient de noter que cette intégrale dans (1. 65) diverge en raison de la transformation d'onde en fonctions d'onde planes pour les grandes valeurs de R . Afin de résoudre ce problème, nous avons utilisé la méthode mathématique introduite par Hermann et Sando [43, 99].

$$\begin{aligned} \left\langle \Phi_{\epsilon_1 J' \Lambda'} \left| D(R) \right| \Phi_{\epsilon_2 J'' \Lambda''} \right\rangle &= \left\langle \Phi_{\epsilon_1 J' \Lambda'} \left| D(R) - D_0 \right| \Phi_{\epsilon_2 J'' \Lambda''} \right\rangle \\ &+ D_0 \frac{\left\langle \Phi_{\epsilon_1 J' \Lambda'} \left| V(R) \right| \Phi_{\epsilon_2 J'' \Lambda''} \right\rangle}{\epsilon_2 - \epsilon_1} \end{aligned} \quad (4. 1)$$

où D_0 désigne la limite asymptotique de $D(R)$. Cette transformation engendre deux termes, le premier s'annulant tandis que le second atteint une valeur finie lorsque R tend vers l'infini. Par conséquent, l'intégrale de l'élément de matrice converge vers une valeur finie pour des valeurs élevées de R .

Les coefficients d'absorption et d'émission réduits ont été calculé en se basant sur les équations ((1. 61, 1. 65) et (1. 68, 1. 69)) respectivement, pour des températures variant de 136 à 3000 K (136, 209, 308, 402, 500, 1000, 2000, 3000) et dans la plage des longueurs d'onde de 500 à 700 nm, en adoptant un pas de fréquence de $\Delta\nu = 10 \text{ cm}^{-1}$, qui s'avère être suffisant pour reproduire le profil du spectre d'absorption. Les calculs sont réalisés en prenant en compte tous les niveaux liés et quasi-liés, en fixant la valeur maximale du nombre quantique de rotation J_{\max} à 200 pour les transitions libre-libre, et à 32 pour les transitions libre-liée et liée-libre.

2. Calcul des Coefficients

Le coefficient d'absorption réduit total est obtenu en additionnant les contributions correspondantes aux transitions $A^2\Pi \leftarrow X^2\Sigma^+$ et $B^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Sigma^+$. Comme il été démontré dans le chapitre 3, les courbes d'énergie potentielle $X^2\Sigma^+$ et $B^2\Sigma^+$ sont principalement répulsives, tandis que l'état $A^2\Pi$ présente un puits de potentiel plus profond. Nous considérons ainsi, les transitions *libre-libre* (*ff*) et *libre-lié* (*fb*) entre les états $X^2\Sigma^+$ et $A^2\Pi$, tout en ne prenant en compte que les transitions *libre-libre* (*ff*) entre les états $X^2\Sigma^+$ et $B^2\Sigma^+$.

Pour la simulation des spectres d'émission, nous avons pris en compte les contributions liées-libres (*bf*) et libres-libres (*ff*) associées aux transitions $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$, et seulement la contribution libres-libres (*ff*) associée aux transitions $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$.

Après avoir défini les conditions initiales nécessaires au démarrage des calculs des coefficients de photoabsorption et d'émission, nous examinons dans cette section les divers résultats obtenus.

2. 1 Coefficients d'absorption réduits

Les profils des coefficients d'absorption réduits en fonction de la température illustrés dans la figure (4. 1) correspondent à la sommation des contributions $A^2\Pi \leftarrow X^2\Sigma^+$ et $B^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Sigma^+$. Ces profils obtenus par les potentiels de la série I (nos calculs), montrent la présence d'ailes bleues et rouges de part et d'autre de la raie de résonance atomique Na ($3p \leftarrow 3s$) $\lambda_0=589$ nm. En outre, les profils montrent une structure satellitaire dans les ailes bleues lointaines situées autour de la longueur d'onde $\lambda = 552$ nm. Cette structure commence à apparaître clairement à partir de $T = 500$ K.

En effet, nos calculs mettent en évidence que les ailes rouges proviennent des transitions des états moléculaires $A^2\Pi \leftarrow X^2\Sigma^+$, tandis que les ailes bleues résultent des transitions $B^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Sigma^+$. Plus précisément, les transitions libre-libre $A^2\Pi \leftarrow X^2\Sigma^+$ jouent un rôle significatif dans la formation des branches rouges, alors que l'impact des transitions libre-lié est minime.

Il est à noter que, pour toutes les températures examinées, les spectres d'absorption de NaNe sont principalement dominés par des transitions libre-libre.

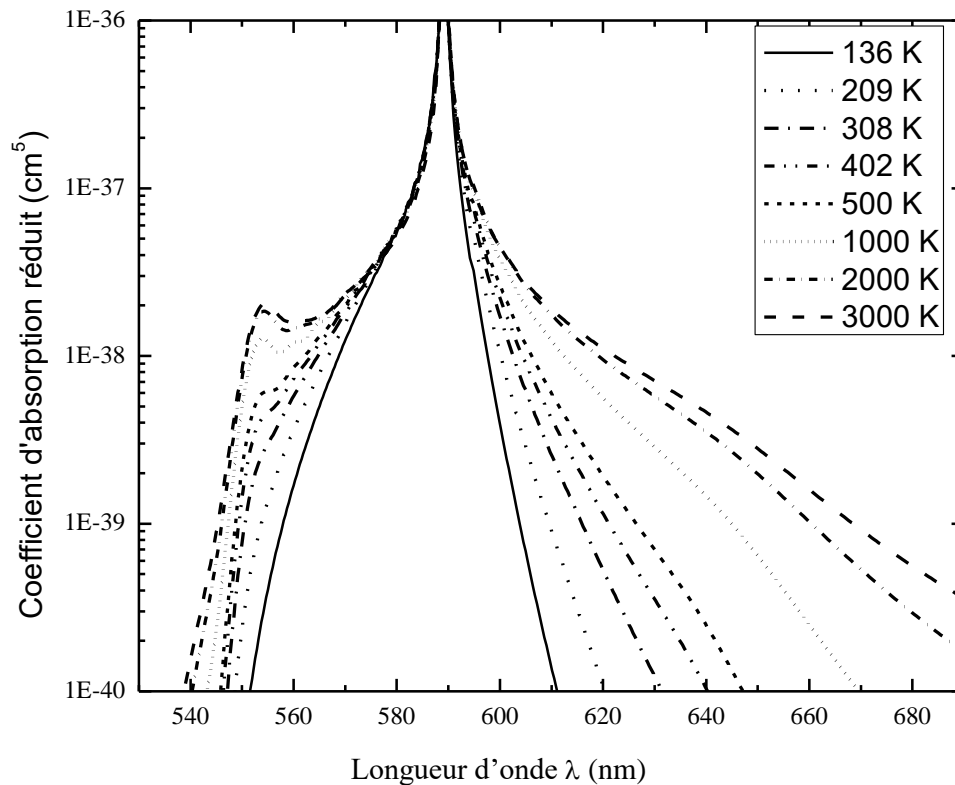


Figure 4. 1 : Représentation des coefficients d'absorption réduits de NaNe $\alpha_r(\nu, T)$ à différentes températures, générés avec les potentiels de la série I.

La figure (4. 2) présente les profils des coefficients d'absorption réduits calculés par les potentiels de la série II [18] aux mêmes températures. Il est bien clair que les profils d'absorptions obtenus par cette série de potentiels, possèdent des formes similaires à ceux obtenus par la série I. Effectivement, Ces profils, montrent aussi la présence d'ailes bleues et rouges de part et d'autre de la ligne de résonance atomique Na ($3s \leftarrow 3p$) $\lambda_0=589$ nm. De plus, ces profils révèlent une structure satellitaire dans les ailes bleues lointains situées au voisinage de la longueur d'onde $\lambda = 554$ nm. Cette position ainsi que celle trouvée dans les profils de la série I (figure (4. 1)) concordent bien avec la valeur prédite classiquement (chapitre 3 : 1. 5). Il est également possible de remarquer l'émergence de quelques ondulations légères dans la région rouge des spectres calculés à partir des potentiels de la série II pour des températures supérieures à 1000 K.

Il convient ici de souligner qu'il existe une influence importante de la température sur la forme générale des spectres d'absorption NaNe des deux séries. De fait, il est notable que le satellite observé dans l'ail bleu à $\lambda = 552$ nm et à $\lambda = 554$ dans le cas de la série I et de la série II respectivement commence à devenir visible à une température d'environ $T \sim 402$ K, ce phénomène devenant plus prononcé à des températures plus élevées.

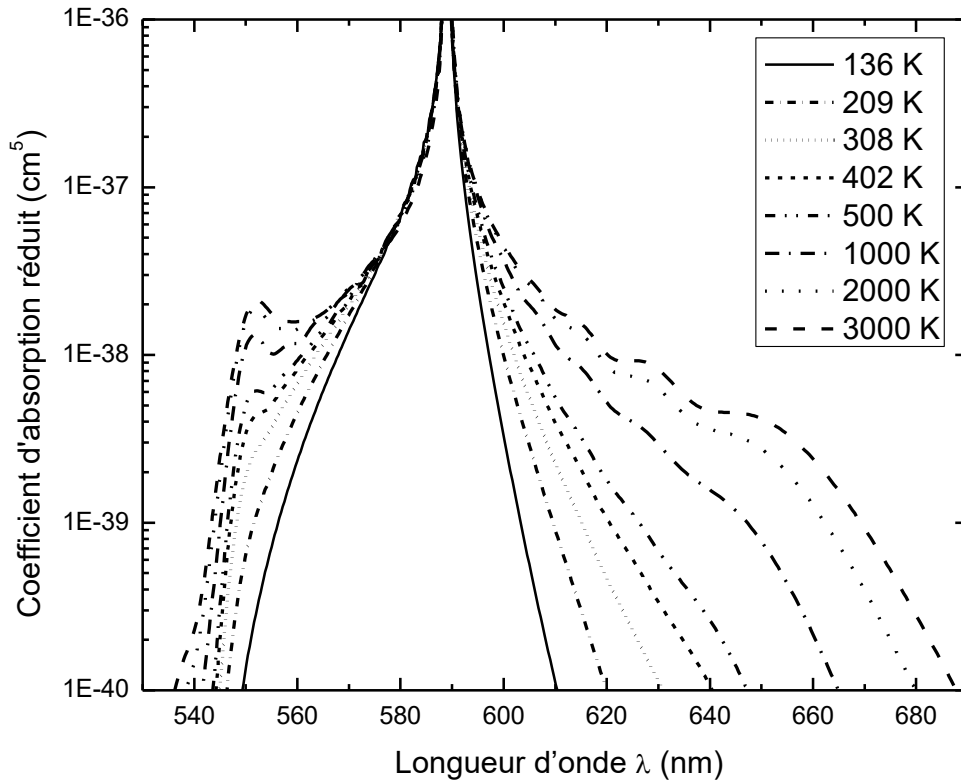


Figure 4. 2 : Représentation des coefficients d'absorption réduits de NaNe $\alpha_r(\nu, T)$ à différentes températures, générés avec les potentiels de la série II [18].

Selon les figures (4.1) et (4. 2), il est clairement observable que l'aile bleue dans les deux cas se déplace loin de la ligne centrale en cas d'augmentation de la température, tandis que les intensités des deux ailes augmentent également avec la température. Cependant, au-delà d'une température d'environ 2000 K, on constate que l'intensité et l'allure du spectre demeurent stables. Afin d'effectuer une comparaison plus précise, les profils d'absorption associés des deux séries de potentiels ont été représentés pour trois températures différentes : 136, 402 et 3000 K sur le même graphe (Figure 4. 3).

Il est clairement notable que, pour chaque température, les spectres sont quasiment superposables, ce qui nous permis de confirmer la bonne qualité de nos potentiels calculés.

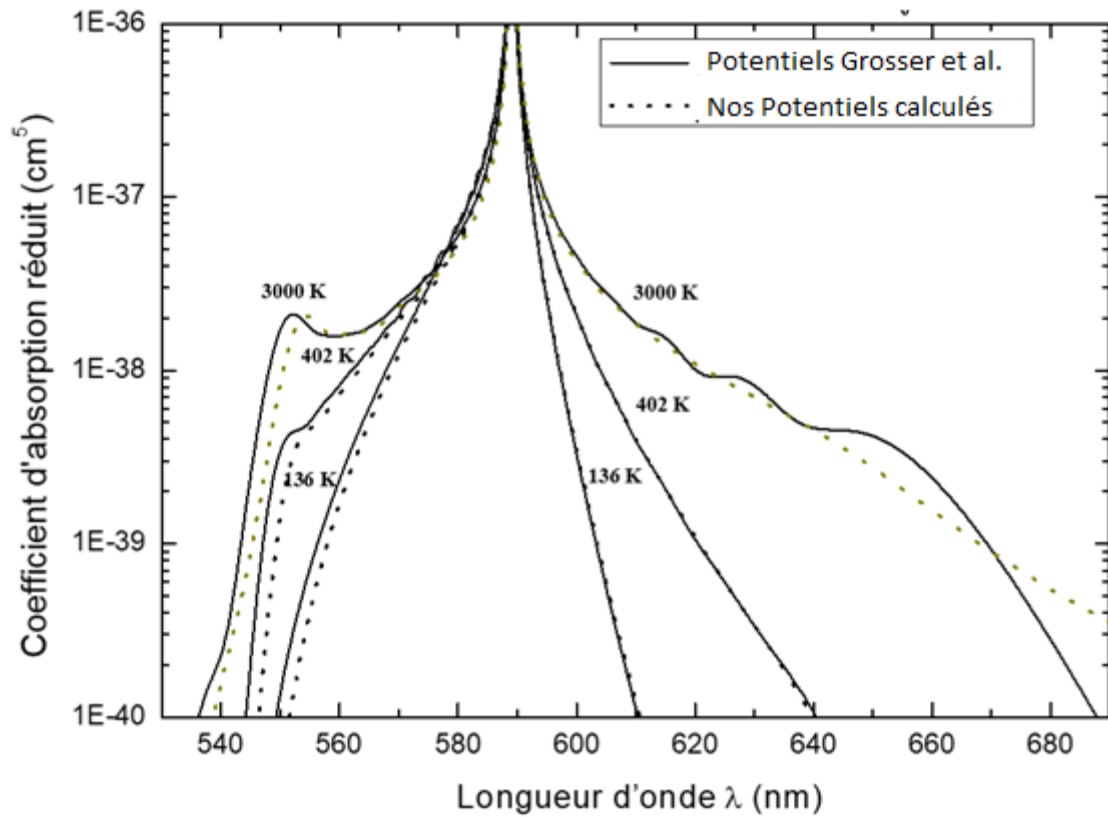


Figure 4. 3 : Comparaison des profils d'absorption NaNe calculés par des deux séries à T=136, 402 et 3000K.

2. 2 Coefficient d'émission

Les figures (4. 4 et 4. 5) montrent les spectres d'émission totale de NaNe, englobant les deux transitions $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$ et $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$. Les profils associés aux deux séries (I et II) sont présentés dans les figures (4. 4 et 4.5) respectivement. Les calculs ont révélé que, pour les deux séries de potentiels, les transitions lié-libre et libre-libre $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$ participent à la formation des ailes rouges tandis que les ailes bleues proviennent exclusivement des contributions libre-libre relatives aux transitions $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$. Contrairement au cas d'absorption, on note en particulier que les côtés rouges sont largement dominés par les contributions liées-libres.

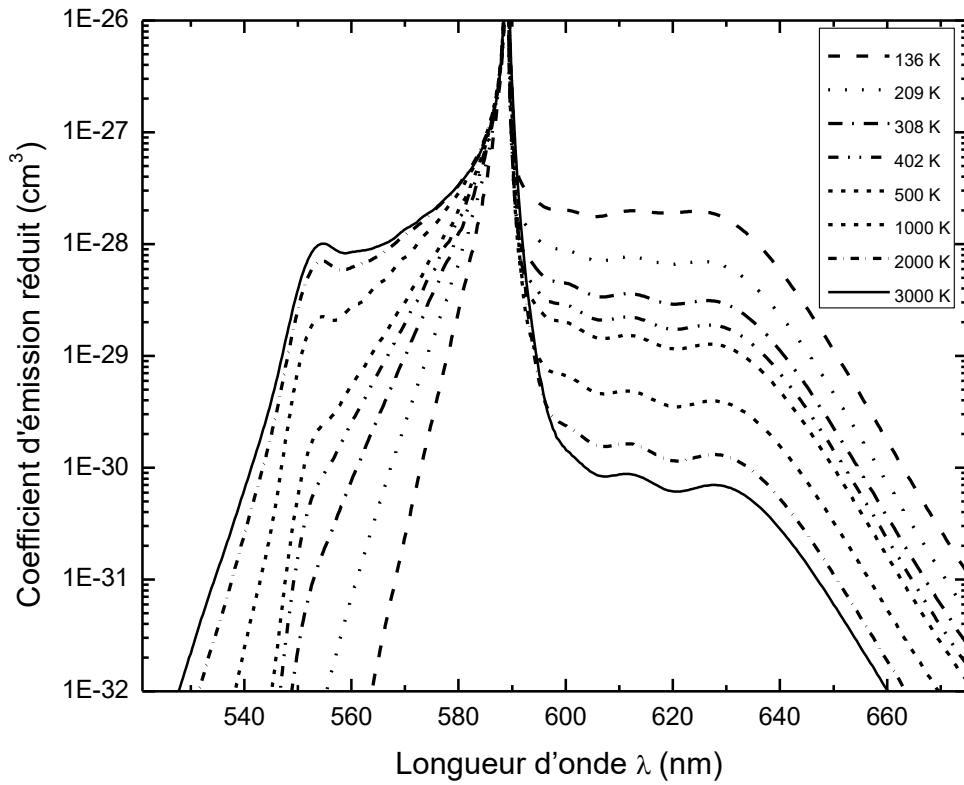


Figure 4. 4 : Représentation des coefficients d'émission NaNe $k_r(\nu, T)$ à différentes températures, générés avec les potentiels de la série I.

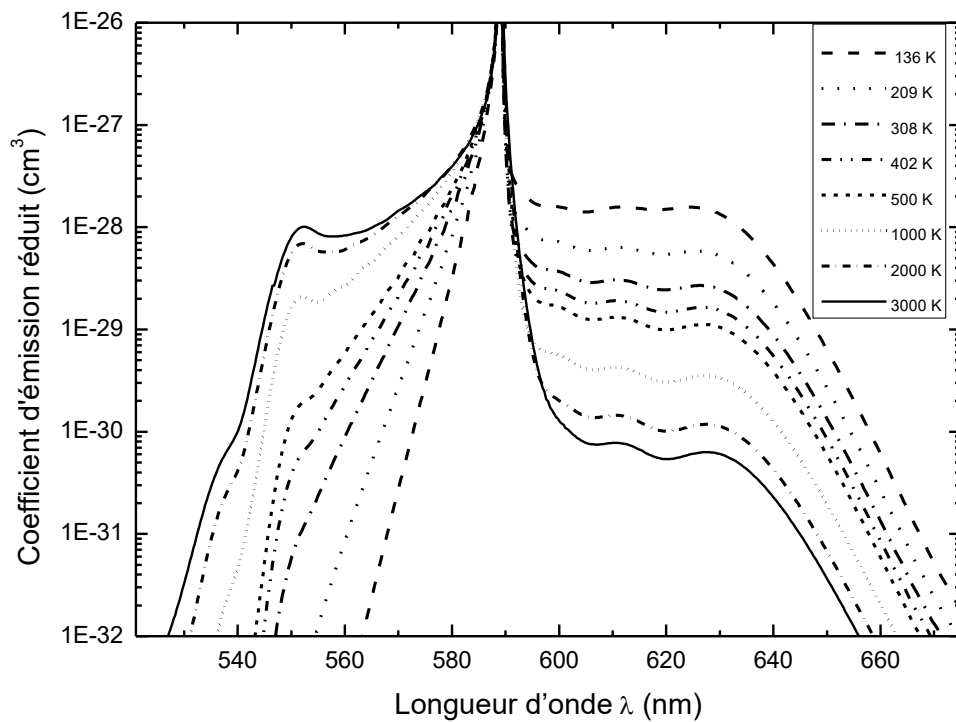


Figure 4. 5 : Représentation des coefficients d'émission NaNe $k_r(\nu, T)$ à différentes températures, générés avec les potentiels de la série II [18].

Les spectres d'émission révèlent la présence d'un pic satellite au-delà d'une température T d'environ 402 K dans les ailes bleues. Les positions de ce satellite correspondent à celles obtenues à partir des spectres d'absorption, avec des longueurs d'onde de 552 nm et de 554 nm dans le cas de l'utilisation du potentiel provient de la série I et de la série II respectivement. Aussi, Il convient de noter que l'amplitude de la branche rouge dans les deux cas (I, II) diminue avec l'augmentation de la température. Cette baisse significative avec la température est attribuable à la domination des transitions liées-libres. En réalité, avec l'augmentation de la température, on observe une diminution de la population des niveaux ro-vibrationnels des états inférieurs. Pour raison de comparaison, les profils d'émission simulés par les potentiels des séries I et II pour $T = 136, 402$ et 3000 K sont présentés sur la figure (4. 6). On constate bien que les deux profils ont une forme pratiquement identique.

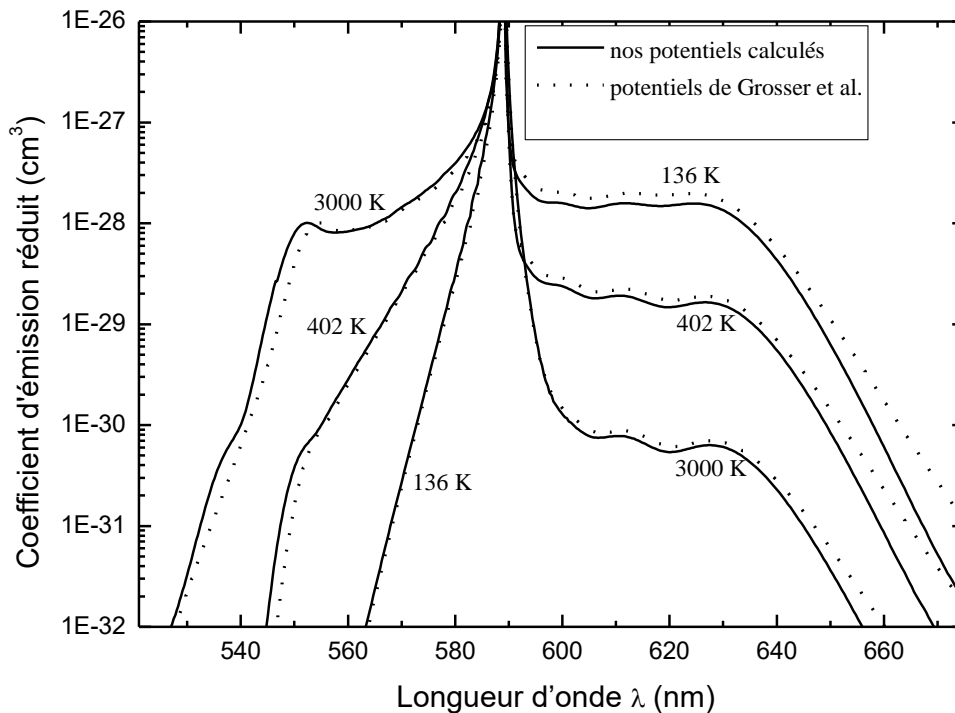


Figure 4. 6 : Comparaison des profils d'émission NaNe calculés à $T = 136, 402$ et 3000 K par les deux séries (I et II).

Deux études expérimentales concernant les profils d'émission de NaNe sont disponibles dans la littérature. Havey et al. [20] ont évalué l'intensité des ailes rouges à des températures extrêmement basses (136K et 209K : Fig. 4. 7 (a et b)) et élevées (3000 K : Fig. 4. 7 (c)). Toutefois, York et al. [19] ont effectué la mesure des spectres d'émission NaNe liés aux transitions $A \rightarrow X$ et $B \rightarrow X$ pour $T = 402$ K (Fig. 4. 7(d)). La figure (4. 7) illustre la comparaison entre nos résultats calculés et les spectres expérimentaux de ces deux travaux. Il

convient de souligner que notre choix s'est porté sur la comparaison entre le spectre mesuré par Havey et al. [20] à très haute température et notre profil simulé à $T = 3000\text{K}$. En effet, comme mentionné précédemment, au-delà de cette température, l'intensité et la forme du spectre demeurent constantes. Une concordance raisonnable entre l'ensemble des résultats est observée.

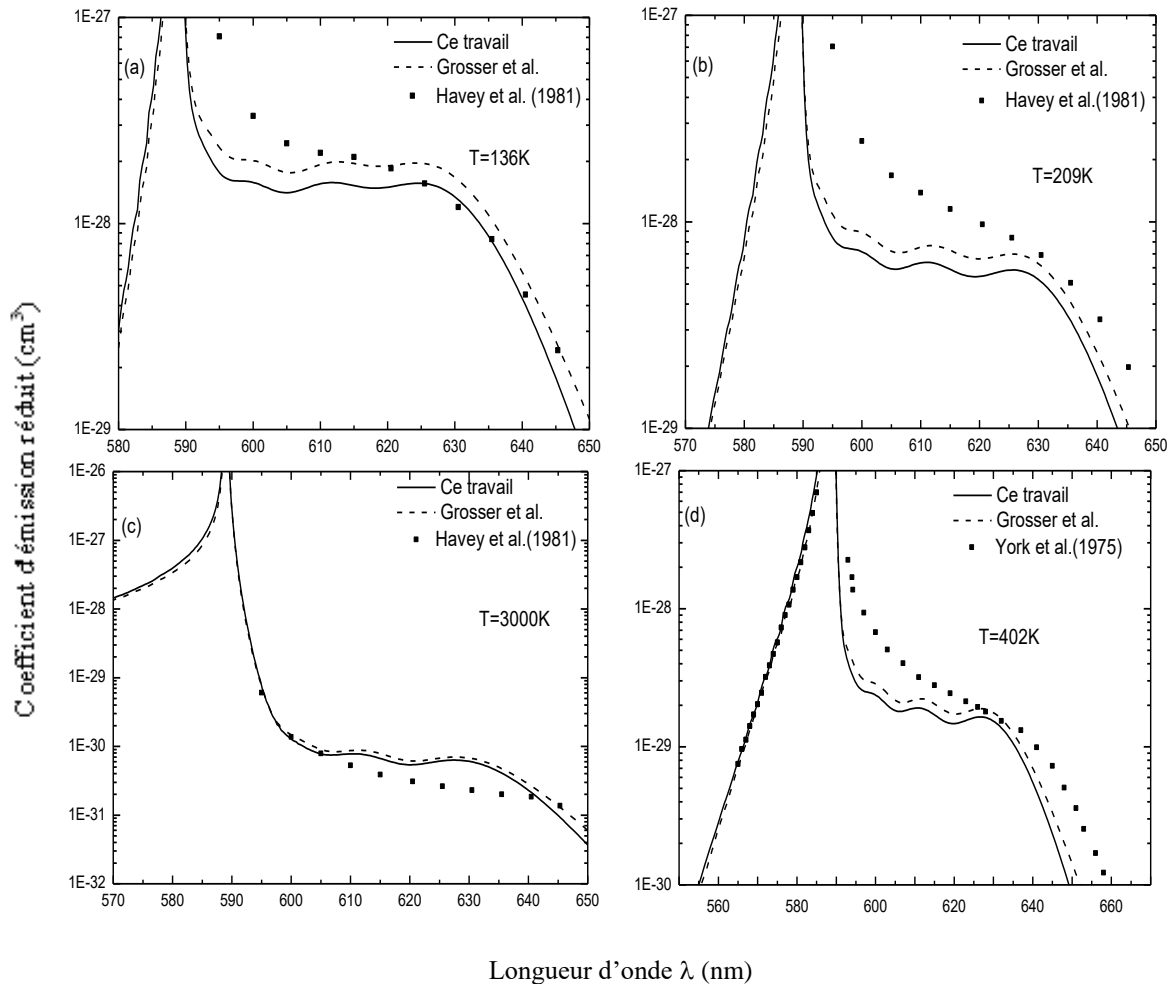


Figure 4. 7 : Comparaison de nos coefficients d'émission réduits calculés à $T=136, 209, 402$ et 3000 K et ceux expérimentaux.

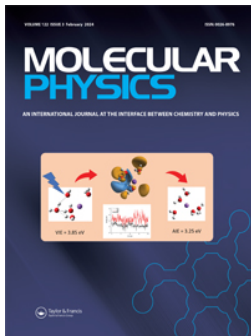
Conclusion

Dans cette thèse nous avons mené une étude quantique d'élargissement de pression qui affecte les ailes lointaines de la ligne de résonance du sodium $\text{Na}(3p \leftarrow 3s)$, perturbée par les atomes de néon $\text{Ne}(2s^2p^6)$. Nous avons commencé par le calcul des potentiels d'interaction via lesquels l'atome de sodium dans son état fondamental ou son premier état excité s'approche de l'atome de néon fondamental, ainsi que les moments dipolaires de transition en utilisant les méthodes *ab initio* SA-CASSCF/MRCI, y compris la correction de Davidson. Nous avons par la suite procédé à la résolution numérique de l'équation d'onde radiale afin d'identifier les fonctions d'onde des états libres et liés. Puis, nous avons effectué le calcul des coefficients d'absorption et d'émission réduits associés au système NaNe et nous avons examiné leur comportement avec la température lorsque T passe de 136 à 3000 K.

Une harmonie est notée entre les spectres d'absorption calculés par nos potentiels et ceux de Grosser et al. [18], ce qui nous a permis de vérifier l'exactitude de nos potentiels. La présente étude a spécifiquement démontré, pour les deux séries de potentiels que les transitions libre-libre dominent les spectres d'absorption tandis que les transitions lié-libre participent fortement aux profils d'émission. Nos calculs montrent la formation d'un satellite dans l'ail bleue au-delà de $T \sim 402$ K, proche de la longueur d'onde de 550 nm déjà prévu par la différence de potentiel, pour les deux séries de potentiels utilisé. Nous avons aussi constaté que la température influence l'intensité ainsi que la forme des spectres d'absorption/d'émission, cependant, elle n'a aucun impact sur la position du satellite. En général, une raisonnable concordance est observée entre nos résultats et ceux déjà mesurés, après le calcul des coefficients de photoabsorption et de photoémission.

Annexe

Article publié



Molecular Physics

An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics

ISSN: (Print) (Online) Journal homepage: www.tandfonline.com/journals/tmph20

Sodium $3s-3p$ far wing shapes induced by ground neon atoms

F. Sehab, N. Lamoudi, K. Alioua, M. T. Bouazza & M. Bouledroua

To cite this article: F. Sehab, N. Lamoudi, K. Alioua, M. T. Bouazza & M. Bouledroua (2024) Sodium $3s-3p$ far wing shapes induced by ground neon atoms, Molecular Physics, 122:3, e2249136, DOI: [10.1080/00268976.2023.2249136](https://doi.org/10.1080/00268976.2023.2249136)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/00268976.2023.2249136>



Published online: 30 Aug 2023.



Submit your article to this journal [↗](#)



Article views: 54



View related articles [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)

RESEARCH ARTICLE



Sodium $3s-3p$ far wing shapes induced by ground neon atoms

F. Sehab^a, N. Lamoudi^{a,b}, K. Alioua^c, M. T. Bouazza^{a,d} and M. Bouledroua^e

^aBadji Mokhtar University, Annaba, Algeria; ^bLaboratoire d'Etude des surfaces et Interfaces de la Matière Solide (LESIMS), Annaba, Algeria; ^cLaboratoire de Physique de la Matière et du Rayonnement, Mohamed Chérif Messaadia University, Souk-Ahras, Algeria; ^dLaboratoire LAMA, Badji Mokhtar University, Annaba, Algeria; ^eLaboratoire de Physique des Rayonnements, Badji Mokhtar University, Annaba, Algeria

ABSTRACT

This study deals with the broadening of atomic sodium, evolving in a neon buffer gas, in the wavelength and temperature ranges 500–700 nm and 136–3000 K, respectively. The computed emission and absorption spectral profiles are based on the most recent potential energy curves and transition dipole moments. The required electronic $\text{Na}(^2S) + \text{Ne}(^1S)$ and $\text{Na}(^2P) + \text{Ne}(^1S)$ potentials are used from two different sets. Then the satellite structures in the blue wing are analysed quantum mechanically. The calculations show especially that the *free-free* transitions contribute most to the NaNe photoabsorption spectra and a satellite structure is observable beyond the temperature 402 K around the wavelengths 550 nm depending on the used potential set. The obtained results showed good agreement with those already published.

ARTICLE HISTORY

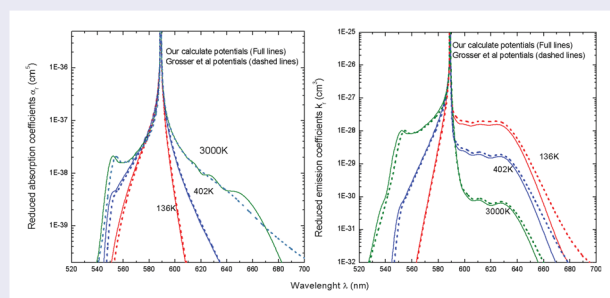
Received 28 March 2023
Accepted 8 August 2023

KEYWORDS

Potential energy curve; pressure broadening; absorption coefficient; emission coefficient; satellite structure

PACS

32.80.-t; 31.50.Bc; 31.50.Df; 32.70.Jz



1. Introduction

Alkali metal–rare gas dimers, due to their properties as exciplex systems, attract and fascinate both academia and industry. These compounds renew their interest thanks to the photoassociation spectroscopy of cold atoms and particularly demonstrate their importance in the manufacture of exciplex lasers [1–3].

Furthermore, the analysis of the pressure broadening spectra of alkali atoms, which are prominent in the environment of brown dwarfs and extragalactic planets [4–6], constitutes a powerful tool for studying the physical and chemical properties of these substellar objects [7–9]. Therefore, the pressure broadening of alkali–metal lines produced by interaction with rare gas atoms has been intensively studied over several decades, using different methods [10–18], and is still the subject of recent works [19–22]. In this paper, we propose

to treat quantum mechanically the collisional broadening of sodium $3s-3p$ line when perturbed by ground neon atoms. We will carry out numerically the photoabsorption and photoemission coefficients at different temperatures and specify the positions, and the origins of the satellite features occurring in the far-wing spectra. The first step of this work consists to build up carefully the needed potential energy curves through which $\text{Na}(3s/3p)$ atom approaches $\text{Ne}(2s^2p^6)$ atom as well as the corresponding transition dipole moments. In this study, we propose to make use of two different potential sets. The first set is our computed data points which we generate using the SA-CASSCF and MRCI *ab initio* methods, including the Davidson and BSSE corrections. The second set is the experimental values of Grosser *et al.* [23]. The comparison between the simulated spectra using the two sets of potentials allows us to assess the accu-

racy of our calculated potentials. Finally we compared the obtained emission profiles with those measured by Havey *et al.* [24] and York *et al.* [25].

2. Pressure broadening coefficients

The broadened $3p-3s$ atomic absorption and emission lines of monatomic sodium evolving in neon bath result from the binary collisions between the radiating $\text{Na}(3s/3p)(3s^2S - 3p^2P)$ atoms and disturbing $\text{Ne}(2s^2p^6)$ atoms, when the density of the gas mixture at thermal equilibrium is assumed to be sufficiently low. This process is manifested by the appearance of the satellite features in the wings, either sides of the unperturbed resonance line λ_0 , of the absorption and emission spectra [26,27].

2.1. Absorption coefficients

The pressure-broadened profile of the sodium resonance line $\text{Na}(3p \leftarrow 3s)$ in the presence of the neon atoms can be characterised by defining the temperature-dependent *reduced* absorption coefficient α_r . When the sodium atom absorbs a photon of frequency ν and interacts together with neon atom, the temporarily formed NaNe quasi-molecule goes from its ground state $X^2\Sigma^+$ dissociating into $\text{Na}(3s) + \text{Ne}(2s^2p^6)$ to the first $A^2\Pi$ or to the second $B^2\Sigma^+$ excited states corresponding to the $\text{Na}(3p) + \text{Ne}(2s^2p^6)$ interactions. The total reduced absorption coefficient is then the sum of the components corresponding to $A^2\Pi \leftarrow X^2\Sigma^+$ and $B^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Sigma^+$ transitions. As we will see in the next section, both $X^2\Sigma^+$ and $B^2\Sigma^+$ potential energy curves are mostly repulsive while the $A^2\Pi$ state has a deeper potential well. We then take into account the *free-free* (ff) and *free-bound* (fb) transitions between the $X^2\Sigma^+$ and $A^2\Pi$ states, and we consider only the *free-free* transitions between the $X^2\Sigma^+$ and $B^2\Sigma^+$ states.

For one given temperature T , the *free-bound* and *free-free* reduced absorption coefficients corresponding to transitions from the ground (g) to excited (e) states are given by Chung *et al.* [28,29] and have been detailed in our previous work [30]

$$\alpha_r^{fb}(\nu, T) = \frac{8\pi^3\nu}{3c} \omega \left(\frac{h^2}{2\pi\mu k_B T} \right)^{3/2} \sum_{vj} (2J+1) \times \left| \langle \Phi_e^{\nu j} | D(R) | \Phi_g^{\epsilon_g j} \rangle \right|^2 \exp\left(-\frac{\epsilon_g}{k_B T}\right), \quad (1)$$

$$\alpha_r^{ff}(\nu, T) = \frac{8\pi^3\nu}{3c} \omega \left(\frac{h^2}{2\pi\mu k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty d\epsilon_e$$

$$\times \sum_J (2J+1) \left| \langle \Phi_e^{\epsilon_e j} | D(R) | \Phi_g^{\epsilon_g j} \rangle \right|^2 \times \exp\left(-\frac{\epsilon_g}{k_B T}\right). \quad (2)$$

The symbols h and k_B are, respectively, the Plank and Boltzmann constants, c is the speed of light, μ is the reduced mass of interacting atoms and ω is the transition probability corresponding to the $A^2\Pi$ and $B^2\Sigma^+$ states. The electronic energy levels ϵ_g and ϵ_e are related to the transition energy by $h\nu = \epsilon_e - \epsilon_g + h\nu_0$.

The integer numbers J and ν are the rotational and vibrational quantum numbers, respectively. We note that the rotational quantum numbers J involved in the computations are generally very large. It is, therefore, possible to assume $J_e \simeq J_g = J$. Furthermore, the matrix elements $|\langle \Phi_e | D(R) | \Phi_g \rangle|$ need for their computation the transition dipole moments $D(R)$ which connect the ground and excited states. The *energy-* and *space-normalised* radial wave functions, $\Phi(R) = \Phi^{\epsilon_j}(R)$ and $\Phi(R) = \Phi^{\nu j}$ respectively, are solutions of the following radial Schrödinger equation:

$$\frac{d^2\Phi(R)}{dR^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[\epsilon - V(R) - \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} \right] \Phi(R) = 0, \quad (3)$$

where $V(R)$ is the electronic potential energy of the NaNe system and the energy ϵ is positive for the continuous free states and negative for the discrete bound states.

2.2. Emission coefficients

To simulate the *emission* spectra, we take in consideration the *bound-free* (bf) and *free-free* (ff) contributions corresponding to $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$ transitions and solely the *free-free* $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ transitions.

The *bound-free* and *free-free* reduced emission coefficients are given by [31–33]

$$k_r^{bf}(\nu, T) = \frac{64\pi^4\nu^3}{3hc^3} \omega \left(\frac{h^2}{2\pi\mu k_B T} \right)^{3/2} \sum_{vj} (2J+1) \times \left| \langle \Phi_e^{\nu j} | D(R) | \Phi_g^{\epsilon_g j} \rangle \right|^2 \exp\left(-\frac{\epsilon_e}{k_B T}\right), \quad (4)$$

$$k_r^{ff}(\nu, T) = \frac{64\pi^4\nu^3}{3hc^3} \omega \left(\frac{h^2}{2\pi\mu k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty d\epsilon_e \times \sum_J (2J+1) \left| \langle \Phi_e^{\epsilon_e j} | D(R) | \Phi_g^{\epsilon_g j} \rangle \right|^2 \times \exp\left(-\frac{\epsilon_e}{k_B T}\right). \quad (5)$$

3. Molecular data

The main part of the present investigation is to build accurately, in the whole range of internuclear separation R , the energy potential curves $V(R)$ (EPCs) of the three low-lying states via which the ground and first excited sodium atoms approach the ground neon atoms. We also need to know the corresponding transition dipole moments $D(R)$ (TDMs).

3.1. Potential energy curves

To construct $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ and $B^2\Sigma^+$ potential energy curves, we have adopted for the intermediate region two different sets of data. The first set (set I) of data is the *ab-initio* data points which we have calculated by performing the SA-CASSCF [34,35] and MRCI [36,37] level of calculations implemented in the quantum-chemistry package MOLPRO [38]. The basis choice is the Dunning augmented correlation consistent polarised core/valence quadrupole zeta (aug-cc-pCVQZ) [39] for the Na and Ne atoms. These methods use the reference active space that contains 17 electrons in 14 orbitals spread over the irreducible representations (A_1, B_1, B_2, A_2) of the C_{2v} symmetry as follows (8, 3, 3, 0). These orbitals are correlated to the atomic orbitals of the separated atoms, namely 8s corresponding to Na($2s, 2p_0, 3s, 3p_0$), Ne($2s, 2p_0, 3s, 3p_0$) and 6p corresponding to Na($2p_{\pm}, 3p_{\pm}$), Ne($2p_{\pm}$). To improve the calculation results, we have used the Davidson correction which takes account of quadruple excitations [40], and to

remove the basis-set superposition error (BSSE), we have used the counterpoise method [41]. The second set (set II) of potential used is the experimental values obtained by Grosser *et al.* [23] from a combined analysis of optical collision and spectroscopic data of Lapatovich *et al.* [42].

In both cases, all the data points are suitably connected at the short and long ranges to the parametrised analytical forms. More precisely, for $R \leq 2.3a_0$ the potential energy curves are extrapolated by using the Born Mayer Potential $V_{SR}(R) = \alpha \exp(-\beta R)$ [43] and for $R \geq 20a_0$, they are completed by adopting the dispersion relationship $V_{LR}(R) = -\sum_n C_n/R^n$. Where α and β are two constant parameters to be computed and C_n ($n = 6, 8, 10$) are the dispersion coefficients given by Mitroy *et al.* [44]. Their values are listed in Table 1. The NaNe potential energy curves built from set I data points are plotted in Figure 1. Our construction shows in particular that both Σ states are mostly repulsive whereas the Π state is slightly bound. We obtain for the ground $X^2\Sigma^+$ a dissociation energy $D_e = 8.916 \text{ cm}^{-1}$ at the equilibrium position $R_e = 10.2a_0$, which agrees well with $D_e = 8.1 \text{ cm}^{-1}$ and $R_e = 10.01a_0$ measured by Lapatovich *et al.* [42]. Other theoretical investigations found separately, $D_e = 7.8 \text{ cm}^{-1}$ at $R_e = 10a_0$ [45], $D_e = 10.8 \text{ cm}^{-1}$ at $R_e = 9.9a_0$ [46] and $D_e = 4.5 \text{ cm}^{-1}$ at $R_e = 11.4a_0$ [47]. For the first excited state $A^2\Pi$, we found $D_e = 158.66 \text{ cm}^{-1}$ at $R_e = 5a_0$. These values are comparable to the experimental values $D_e = 145 \text{ cm}^{-1}$ and $R_e = 5.1a_0$ of [42] and are not too far from the calculated values $D_e = 142 \text{ cm}^{-1}$ and $R_e = 5.0a_0$ of [47] and $D_e = 173 \text{ cm}^{-1}$ and , determined theoretically by [48]. The second excited state

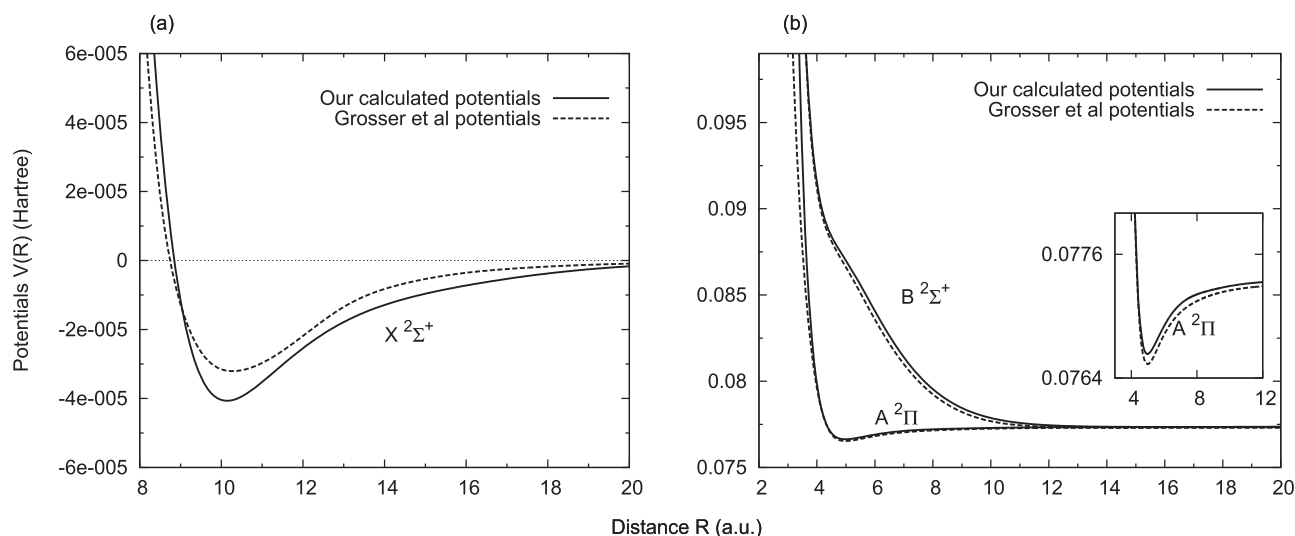


Figure 1. NaNe potentials energy curves $V(R)$ relative to the $\text{Na}(3s) + \text{Ne}(2s^2 2p^6)$ interaction (part a) and to the $\text{Na}(3p) + \text{Ne}(2s^2 2p^6)$ interaction (part b). The full and dashed lines represent, respectively, set I and set II potential energy curves.

Table 1. Dispersion coefficients adopted for the constructed potentials. All data are given in atomic units.

Dispersion coefficients	Molecular states		
	$X^2\Sigma^+$	$A^2\Pi$	$B^2\Sigma^+$
C_6	50.41	58.11	149.2
C_8	2721	1395	31,120
C_{10}	199,300	6800	4,739,000

Table 2. Calculated vibrational energy levels $E(v, J = 0)$, in cm^{-1} , for the $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$, and $B^2\Sigma^+$ of the NaNe dimer using set I and set II potentials.

v	$X^2\Sigma^+$		$A^2\Pi$		$B^2\Sigma^+$	
	Set I	Set II	Set I	Set II	Set I	Set II
0	-5.6071	-4.3956	-128.3916	-141.7021	-0.66	-2.3533
1	-1.6988	-0.7715	-81.9226	-39.2751	-0.0019	-0.3536
2	-0.1791	-0.0015	-48.9207	-59.1515		
3			-28.0773	-36.2258		
4			-15.8504	-20.8286		
5			-7.5068	-10.5124		
6			-2.6561	-4.0562		
7			-0.6035	-0.8277		

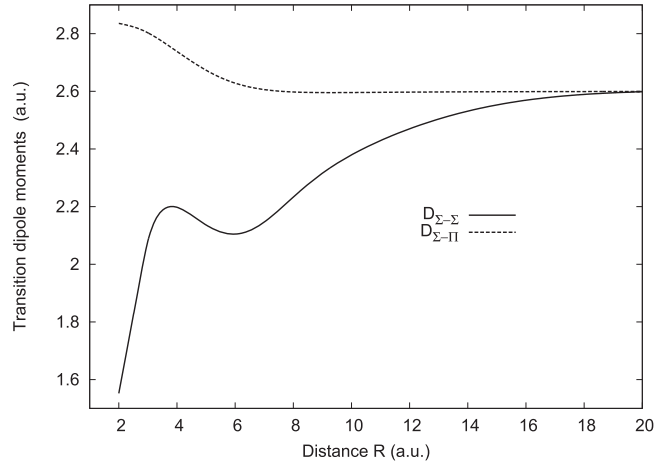
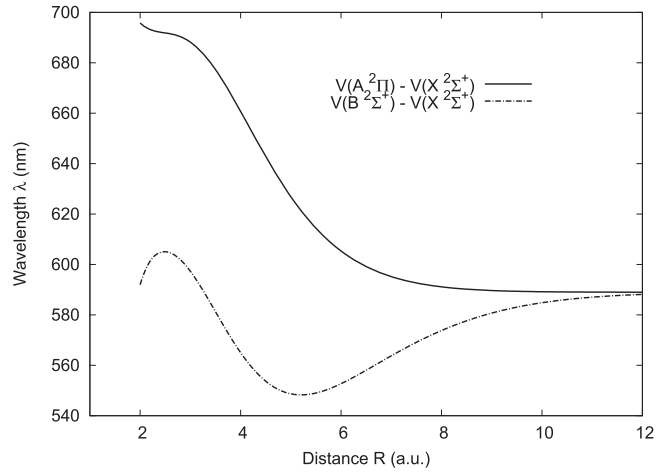
$B^2\Sigma^+$ is found repulsive with a dissociation energy $D_e = 1.59 \text{ cm}^{-1}$ occurring around the position $R_e = 16.2a_0$. These values are close to $D_e = 2 \text{ cm}^{-1}$ and $R_e = 16.2a_0$ of [47].

Likewise, we display in Figure 1 the potential energy curves constructed by using set II potentials. The spectroscopic constants in this case are $D_e = 7.04 \text{ cm}^{-1}$ at $R_e = 10.30a_0$ for $X^2\Sigma^+$ state, $D_e = 171.96 \text{ cm}^{-1}$ at $R_e = 5a_0$ for the $A^2\Pi$ potential curve and $D_e = 4.01 \text{ cm}^{-1}$ around $R_e = 14.8a_0$ for the $B^2\Sigma^+$ molecular symmetry.

To further characterise our constructed potentials, we have determined the ro-vibrational energy levels of each electronic states by solving numerically the radial wave equation (3). We detect, for both potential sets, 3 levels for the $X^2\Sigma^+$ molecular symmetry, 8 levels for the $A^2\Pi$ state and two levels for the $B^2\Sigma^+$. We compiled in Table 2 the results of the binding energies $E(v, J = 0)$ obtained for set I and set II potentials.

3.2. Transition dipole moments (TDMs)

We have also calculated by using the MRCI wave functions, the transition dipole moments $D_{\Sigma-\Sigma}$ and $D_{\Sigma-\Pi}$ correlate with the transitions from the ground states $X^2\Sigma^+$ to the excited $B^2\Sigma^+$ and $A^2\Pi$ molecular symmetry respectively. The generated TDM values are connected to the asymptotic formula proposed by Chu and Dalgarno [49] $D(R) \sim D_\infty + AR^{-3}$. Here, $D_\infty = 2.56$ is the TDM at infinity and $A = -2790.76$ for the $\Sigma - \Sigma$ transitions and $A = -2790.76$ for the $\Sigma - \Pi$ transitions. For small distances, the transition dipole moments follow

**Figure 2.** Transition dipole moments $D_{\Sigma-\Sigma}(R)$ and $D_{\Sigma-\Pi}(R)$ as function of the internuclear distance R .**Figure 3.** Potential difference (set I), converted into wavelength.

the linear form $D(R) \sim a + bR$. The constructed NaNe TDMs are shown in Figure 2.

4. Results and discussion

4.1. Classical satellite positions

Generally, the broadening phenomena is manifested by the appearance of the satellite structures in the red and/or blue wings of the absorption and emission profiles. According to the *classical* point of view [27], the satellites might occur where the curves of the potential differences between the ground and excited states show an extrema. We present in Figure 3 the two possible potential difference curves $V(A^2\Pi) - V(X^2\Sigma^+)$ and $V(B^2\Sigma^+) - V(X^2\Sigma^+)$, converted into wavelengths λ , against internuclear distance R . These curves show the possibility of appearance of one satellite in the blue wing,

originating from the transitions between the $B^2\Sigma^+$ and $X^2\Sigma^+$ states, near the wavelength $\lambda \simeq 550$ nm.

4.2. Far wing profiles

The absorption and emission NaNe spectra are simulated for temperature range going from 136–3000 K in the wavelength interval 500–700 nm with a frequency step $\Delta\nu = 10$ cm⁻¹. The calculations are performed by including all bound and quasibound levels and by taking the maximum value of the rotational quantum number $J_{\max} = 200$ for the *free-free* transitions and $J_{\max} = 32$ for the *free-bound* and *bound-free* transitions. The integral appearing in Equation (5) is computed by using the Gauss-Laguerre quadratic with 100 weighed point.

4.2.1. Absorption profiles

The temperature-dependant absorption profiles shown in Figure 4 represent the sum of the $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$ and $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ contributions. The spectra generated

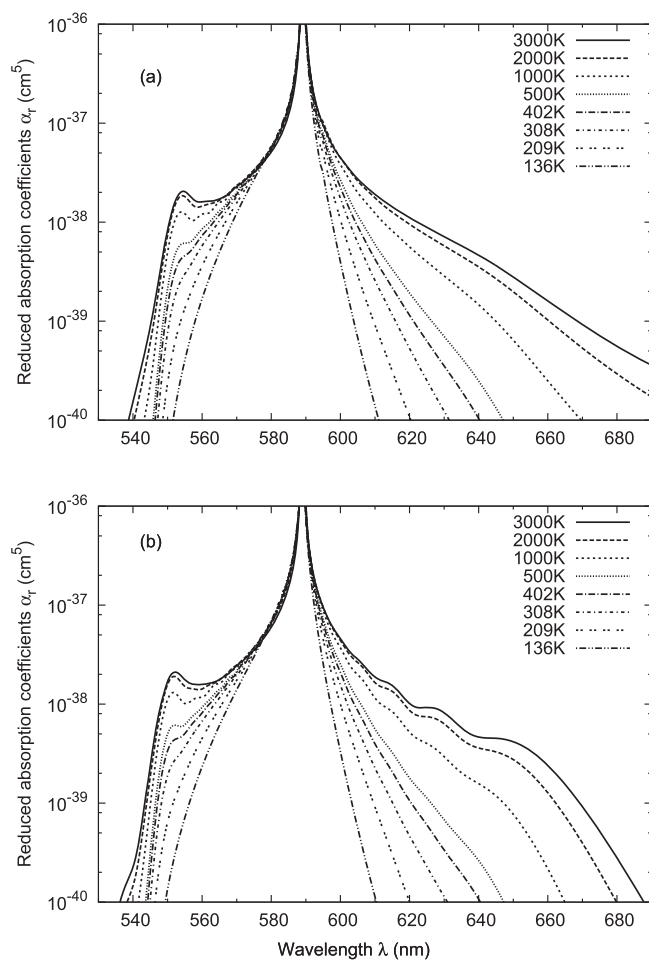


Figure 4. Representation of NaNe reduced *absorption* coefficients $\alpha_r(\nu, T)$ at different temperatures, generated with set I potentials (part a) and with set II potentials (part b).

by set I potentials are plotted in part (a) and those obtained by using set II potentials are reported in part (b). Both plots have the same general shape and all spectra revealed blue and red wings around the $Na(3s \leftarrow 3p)$ atomic resonance line $\lambda_0 = 589$ nm. The calculations demonstrate that the red wings are due to the transitions from $X^2\Sigma^+$ to $A^2\Pi$ molecular states and the blue wings result from the $B^2\Sigma \leftarrow X^2\Sigma^+$ transitions. More precisely, the *free-free* $A^2\Pi \leftarrow X^2\Sigma^+$ transitions contribute strongly to build the red sides whereas the involvement of the *free-bound* transitions is very weak. We may then underline that, for all considered temperatures, the NaNe absorption spectra are dominated by the *free-free* transitions. In addition, the profiles display a satellite structure in the far-blue wings located around the wavelength $\lambda = 552$ nm when set I potentials are employed and in the vicinity of the wavelength $\lambda = 554$ nm when set II potentials are used. Both positions of this blue satellite seem to be consistent with the value already predicted classically. It is particularly remarkable that the considered satellite begins to appear at about $T \sim 402$ K which becomes more noticeable at high temperatures. From Figure 4, we can easily see that the blue wing moves from the line centre as the temperature increases and the intensities of the two wings increase with temperature, but beyond T , the intensity and the shape of the spectrum do not change. We can also note that some smooth undulations appear in the red wing of the spectra calculated from second data potentials beyond $T \sim 1000$ K. One should point out that there is an important influence of temperature on the general shape of the NaNe absorption spectra based on the two sets of potentials sets.

For a better comparison, we have plotted the absorption spectra corresponding to the two sets of potentials for three distinct temperatures in Figure 5. We can clearly observe that, for each temperature, the spectra are practically confounded, which confirms once again the accuracy of our NaNe computed and constructed potentials.

4.2.2. Emission profiles

Figure 6 displays the total NaNe emission spectra, in which the two possible transitions $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$ and $B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma^+$ are included. The profiles corresponding to set I and set II potentials are given in part (a) and part (b), respectively. The calculations revealed that, for both sets of potentials, the *bound-free* and the *free-free* $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$ transitions participate to the formation of the red wings, whereas the blue wings come exclusively from *free-free* contributions relative to the $B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma^+$ transitions. Unlike the case of absorption, we note in particular that the red sides are largely dominated by the *bound-free* contributions. The emission spectra exhibit in the blue wings a satellite peak beyond $T \sim$

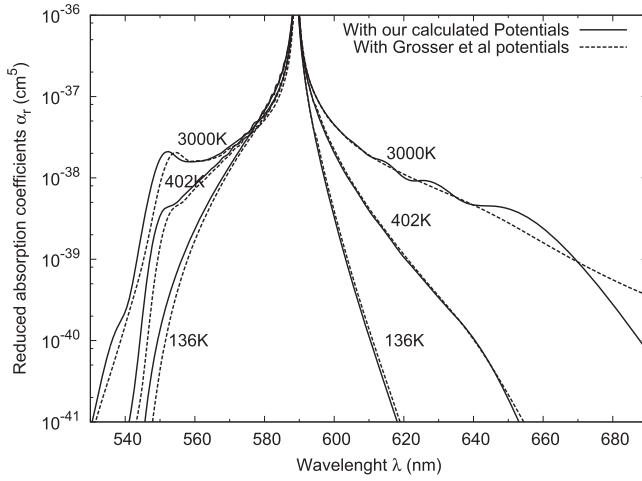


Figure 5. Comparison of the NaNe absorption profiles computed at $T = 136, 402$ and 3000 K when the calculations are made by the two sets of potentials.

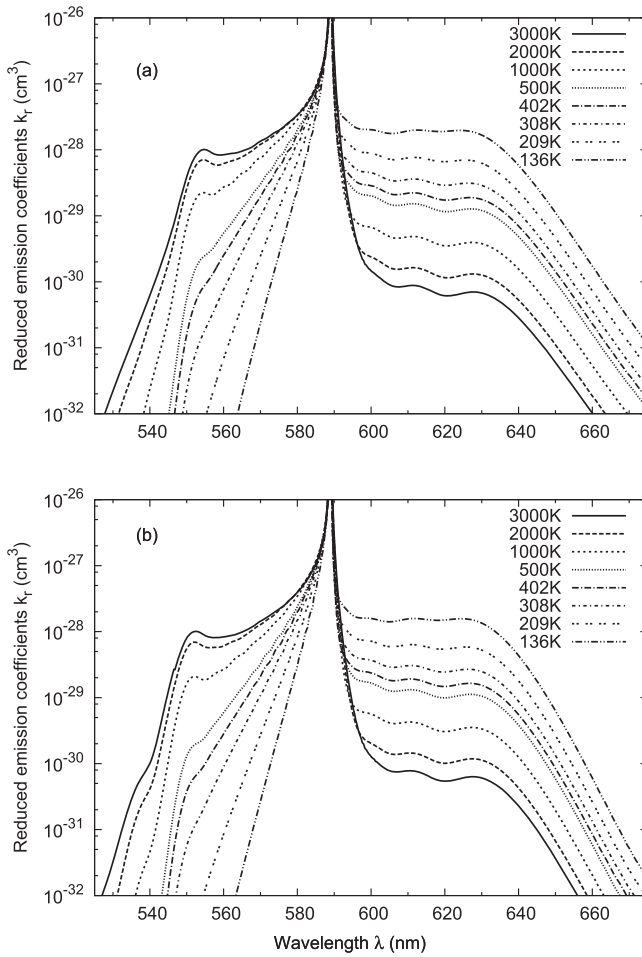


Figure 6. Representation of the NaNe emission coefficients $k_r(\nu, T)$ at different temperatures, generated with set I potentials (part a) and with set II potentials (part b).

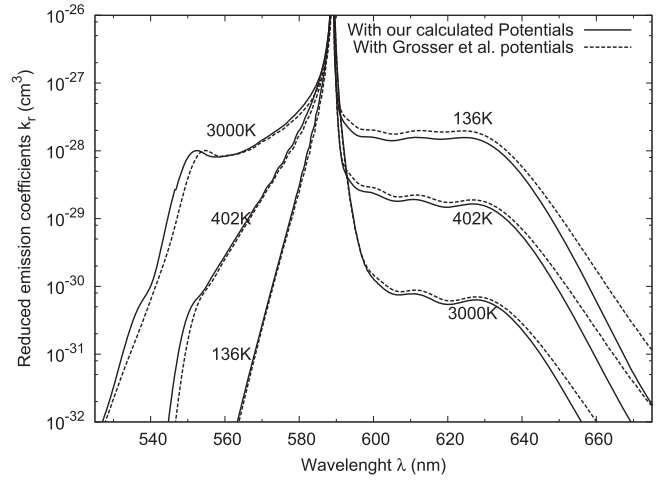


Figure 7. Comparison of the NaNe emission profiles computed at $T = 136, 402$ and 3000 K when the calculations are made by the two sets of potentials.

402 K. The positions of this satellite are similar to those obtained with the absorption spectra, i.e. $\lambda = 552$ nm when the first set potential is used and $\lambda = 554$ nm when the second set potential is utilised. It is worth noting that the red branch decreases in magnitude when the temperature increases. This strong decrease with temperature is due to the dominance of the *bound-free* transitions. In fact, when the temperature increases the lower ro-vibrational levels become less populated. As for the absorption phenomenon, we compare in Figure 7 the emission profiles when the calculations are made with set I and II potentials. Both sets give practically the same shape.

Fortunately, there are two experimental studies dealing with the NaNe emission profiles that are available in the literature. Havey *et al.* [24] measured the red wing intensity at low and very high temperatures. However, York *et al.* [25] measured the NaNe emission spectra due to the $A \rightarrow X$ and $B \rightarrow X$ transitions at temperatures $T = 402$ K. The comparison of the present computed results and the experimental spectra of these two researchers are illustrated in Figure 8. We must mention that we have chosen to make the comparison between the spectrum measured by Havey *et al.* at extremely high temperature with our profile simulated at $T = 3000$ K because, as stated above, beyond this temperature the intensity and the shape of the spectrum do not change. An overall reasonable agreement between all the results is very clear.

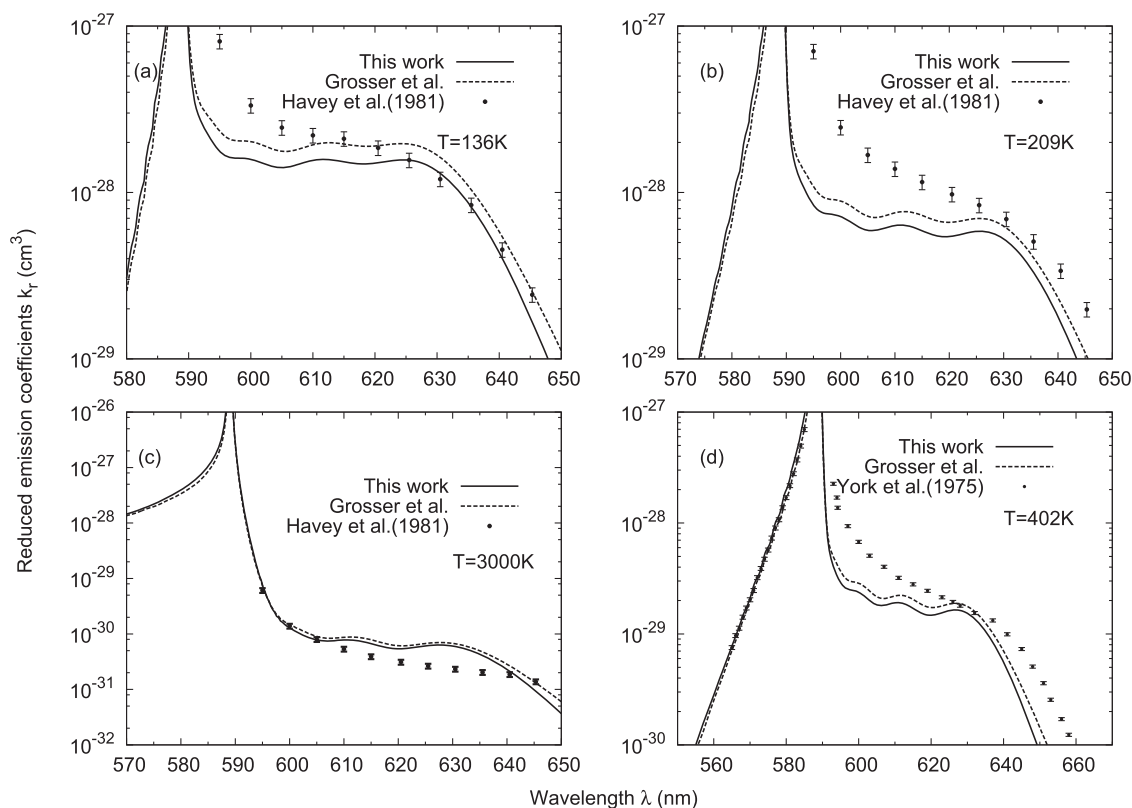


Figure 8. Comparison of the present *emission* profiles calculated at $T = 136, 209, 402$ and 3000 K compared with previous experimental spectra.

5. Conclusion

In this paper, we have presented a full quantum-mechanical investigation of the pressure-broadening line-wing of the sodium $Na(3p \leftarrow 3s)$, perturbed by ground neon atoms. We started with the computation of interaction potentials through which the ground and first excited sodium atom approaches the ground neon atom, as well as the transition dipole moments using the *ab initio* SA-CASSCF/MRCI methods, including the Davidson correction. We have then carried out the photoabsorption and photoemission coefficients and we have examined their behaviour with temperature when T goes from 130 to 3000 K. In addition, we have reproduced the absorption and emission spectra by making use of the measured potentials of Grosser *et al.* [23], which allowed us to check the accuracy of our computed and constructed potentials. The present investigation has specifically demonstrated, for both potential sets, that the *free-free* transitions dominate the absorption spectra whereas the *bound-free* transitions participate strongly to the emission profiles. Our calculation could point out a blue satellite feature beyond $T \sim 402$ K close to the wavelength 550 nm, depending on the used potential set. In general, a good agreement is obtained between our simulated emission spectra and other measured profiles.

Disclosure statement

No potential conflict of interest was reported by the author(s).

References

- [1] J.D. Readle, C.J. Wagner, J.T. Verdeyen, D.L. Carroll and J.G. Eden, *Electron. Lett.* **44**, 25 (2008). doi:10.1049/el:20082614
- [2] J.D. Readle, C.J. Wagner, J.T. Verdeyen, T.M. Spinka, D.L. Carroll and J.G. Eden, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 251112 (2009). doi:10.1063/1.3151854
- [3] J.G. Readle, J.G. Eden, J.T. Verdeyen and D.L. Carroll, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 021104 (2010). doi:10.1063/1.3452338
- [4] A. Burrows, W.B. Hubbard, J.I. Lunine and J. Liebert, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 719 (2001). doi:10.1103/RevModPhys.73.719
- [5] T.M. Brown, *Astrophys. J.* **553**, 1006 (2001). doi:10.1086/apj.2001.553.issue-2
- [6] N.F. Allard, F. Allard and J.F. Kielkopf, *Astron. Astrophys.* **440**, 1195 (2005). doi:10.1051/0004-6361:20053162
- [7] N.F. Allard, F. Allard, P.H. Hauschildt, J.F. Kielkopf and L. Machin, *Astron. Astrophys.* **411**, L473 (2003). doi:10.1051/0004-6361:20031299
- [8] A. Burrows and M. Volubeyev, *Astrophys. J.* **583**, 985 (2003). doi:10.1086/apj.2003.583.issue-2
- [9] C. Sharp and A. Burrows, *Astrophys. J. Suppl.* **168**, 140 (2007). doi:10.1086/509225

- [10] C. Zhu, J.F. Babb and A. Dalgarno, *Phys. Rev. A* **71**, 052710 (2005). doi:10.1103/PhysRevA.71.052710
- [11] C. Zhu, J.F. Babb and A. Dalgarno, *Phys. Rev. A* **73**, 012506 (2006). doi:10.1103/PhysRevA.73.012506
- [12] N.F. Allard and F. Spiegelman, *A&A* **452**, 351 (2006).
- [13] K. Alioua and M. Bouledroua, *Phys. Rev. A* **74**, 032711 (2006). doi:10.1103/PhysRevA.74.032711
- [14] F. Shindo, J.F. Babb, K. Kirby and K. Yoshino, *J. Phys. B* **40**, 2841 (2007). doi:10.1088/0953-4075/40/14/005
- [15] K. Alioua, M. Bouledroua, A.-R. Allouche and M. Aubert-Frécon, *J. Phys. B* **41**, 175102 (2008). doi:10.1088/0953-4075/41/17/175102
- [16] H. Boutarfa, K. Alioua, M. Bouledroua, A.-R. Allouche and M. Aubert-Frécon, *Phys. Rev. A* **86**, 052504 (2012). doi:10.1103/PhysRevA.86.052504
- [17] N.F. Allard, A. Nakayama, F. Stienkemeier, J.F. Kielkopf, G. Guillon and A. Viel, *Adv. Space Res.* **54**, 1290 (2014). doi:10.1016/j.asr.2013.08.032
- [18] G.D Hager, G.E. Lott, A.J. Archibald, L. Blank, D.E. Weeks and G.P. Perram, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **147**, 261 (2014). doi:10.1016/j.jqsrt.2014.06.005
- [19] A. Moussaoui, K. Alioua, A.R. Allouche and M. Bouledroua, *Chin. Phys. B* **28**, 103103 (2019). doi:10.1088/1674-1056/ab4043
- [20] T.M. True, C.A. Rice and G.P. Perram, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **274**, 107879 (2021). doi:10.1016/j.jqsrt.2021.107879
- [21] T. Ockenfels, P. Roje, T. vom Hövel, F. Vewinger and M. Weitz, *Phys. Rev. A* **106**, 012815 (2022). doi:10.1103/PhysRevA.106.012815
- [22] T.M. True, J.E. Kuszynski, C.A. Rice, G.A. Pitz and G.P. Perram, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **296**, 108430 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2023.108430>(2023)
- [23] J. GROSSER, O. Hoffmann, F. Reberntrost and E. Tiemann, *J. Phys. B* **47**, 165102 (2014). doi:10.1088/0953-4075/47/16/165102
- [24] M.D. Havey, S.E. Frolking, J.J. Wright and L.C. Balling, *Phys. Rev. A* **24**, 3105 (1981). doi:10.1103/PhysRevA.24.3105
- [25] G. York, R. Scheps and A. Gallagher, *J. Chem. Phys.* **63**, 1052 (1975). doi:10.1063/1.431446
- [26] N.F. Allard and J.F. Kielkopf, *Rev. Mod. Phys.* **54**, 1103 (1982). doi:10.1103/RevModPhys.54.1103
- [27] J. Szudy and W.E. Baylis, *Phys. Rep.* **266**, 127 (1996). doi:10.1016/0370-1573(95)00054-2
- [28] H.K. Chung, K. Kirby and J.F. Babb, *Phys. Rev. A* **60**, 2002 (1999). doi:10.1103/PhysRevA.60.2002
- [29] H.K. Chung, K. Kirby and J.F. Babb, *Phys. Rev. A* **63**, 032516 (2001). doi:10.1103/PhysRevA.63.032516
- [30] N. Lamoudi, M. Bouledroua, K. Alioua, A.R. Allouche and M. Aubert-Frécon, *Phys. Rev. A* **8**, 52713 (2013). doi:10.1103/PhysRevA.87.052713
- [31] P.S. Herman and K.M. Sando, *J. Chem. Phys.* **68**, 1153 (1978). doi:10.1063/1.435804
- [32] K.M. Sando, *Mol. Phys.* **21**, 439 (1971). doi:10.1080/00268977100101611
- [33] J.P. Woerdman, J. Schlejen, J. Korving, M.C. van Hemert, J.J. de Groot and R.P.M. van Hal, *J. Phys. B* **18**, 4205 (1985). doi:10.1088/0022-3700/18/21/010
- [34] H.J. Werner and P.J. Knowles, *J. Chem. Phys.* **82**, 5053 (1985). doi:10.1063/1.448627
- [35] P.J. Knowles and H.J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **115**, 259 (1985). doi:10.1016/0009-2614(85)80025-7
- [36] H.J. Werner and P.J. Knowles, *J. Chem. Phys.* **89**, 5803 (1988). doi:10.1063/1.455556
- [37] P.J. Knowles and H.J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **145**, 514 (1988). doi:10.1016/0009-2614(88)87412-8
- [38] H.J. Werner, P.J. Knowles and R. Lind, Package of ab initio Programs *Molpro*, version 2008.1. (2008).
- [39] D.E. Woon and T.H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **100**, 2975 (1994). doi:10.1063/1.466439
- [40] E.R. Davidson and D.W. Silver, *Chem. Phys. Lett.* **53**, 403 (1977). doi:10.1016/0009-2614(77)80475-2
- [41] S.F. Boys and F. Bernardi, *Mol. Phys.* **19**, 553 (1970). doi:10.1080/00268977000101561
- [42] W.P. Ipatovich, R. AhmadBitar, P.E. Moskowitz, I. Renhorn, R.A. Gottscho and D.E. Pritchard, *J. Chem. Phys.* **73**, 5419 (1980). doi:10.1063/1.440087
- [43] H. Pauly, in *Atomic-Molecule Collision Theory*, edited by R. B. Bernstein (Plenum, New York, 1979).
- [44] J. Mitroy and J.-Y. Zhang, *Phys. Rev. A* **76**, 032706 (2007). doi:10.1103/PhysRevA.76.032706
- [45] M. Philippet, F. Masnou-Seeuws and P. Valiron, *J. Phys. B Atom. Mol. Phys.* **12**, 2493 (1979). doi:10.1088/0022-3700/12/15/012
- [46] G. Peach, *Adv. Phys.* **30**, 367 (1981). doi:10.1080/00018738100101467
- [47] E. Czuchaj, F. Reberntrost, H. Stoll and H. Preuss, *J. Chem. Phys.* **136**, 79 (1989).
- [48] D. Zanuttini, E. Jacquet, E. Giglio, J. Douady and B. Gervais, *J. Chem. Phys.* **131**, 214104 (2009). doi:10.1063/1.3269801
- [49] X. Chu and A. Dalgarno, *Phys. Rev. A* **66**, 024701 (2002). doi:10.1103/PhysRevA.66.024701

Bibliographie

- [1] R. R. Sheeba, Thèse, Aix-Marseille Université, France (2019).
- [2] F. Real, Thèse, Université Lille, France (2006).
- [3] Jan Hermann, Zeno Schätzle and Frank Noé, *Nature Chemistry* Vol 12, 891–897 (2020).
- [4] E. Wimmer and W. Wolf, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 3 3-11 (2000).
- [5] M. Hochlaf, *Chem. Phys.*, Vol. 19, p. 21236 (2017).
- [6] J. D. Readle, J. D. Eden, J. T. Verdeyen and D. L. Carroll, *Appl. Phys. Lett.* 97, 021104 (2010).
- [7] N. F. Allard, F. Allard and J. F. Kielkopf, *Astron. Astrophys.* 440, 1195 (2005).
- [8] C. Sharp and A. Burrows, *Astrophys. J. Suppl.* 168, 140 (2007).
- [9] H. Boutarfa, K. Alioua, M. Bouledroua, A-R. Allouche and M. Aubert-Frécon, *Phys. Rev. A* 86, 052504 (2012).
- [10] N. F. Allard, A. Nakayama, F. Stienkemeier, J. F. Kielkopf, G. Guillon and A. Viel, *Adv. Space Res.* 54, 1290 (2014).
- [11] G. DHager, G. E. Lott, A. J. Archibald, L. Blank, D. E. Weeks and G. P. Perram, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 147, 261 (2014).
- [12] A. Moussaoui, K. Alioua, A. R. Allouche and M. Bouledroua, *Chin. Phys. B* 28, 103103 (2019).
- [13] T. M. True, C. A. Rice and G. P. Perram *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 274, 107879 (2021).
- [14] T. Ockenfels, P. Roje, T. vom Hövel, F. Vewinger and M. Weitz, *Phys. Rev. A* 106, 012815 (2022).
- [15] T. M. True, J. E. Kuszynski, C. A. Rice, G. A. Pitz and G. P. Perram, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 296, 108430 (2023).
- [16] H. J. Werner, P. J. Knowles and R. Lind, Package of ab initio, Programs *Molpro*, version 2008.1 (2008).
- [17] D. E. Woon and T. H. Dunning *J. Chem. Phys.* 100, 2975 (1994).
- [18] J. Grosser, O. Hoffmann, F. Rebentrost and E. Tiemann, *J. Phys. B* 47, 165102 (2014).
- [19] G. York, R. Scheps and A. Gallagher, *J. Chem. Phys.* 63, 1052 (1975).
- [20] M. D. Havey, S. E. Frolking, J. J. Wright and L. C. Balling, *Phys. Rev. A* 24, 3105 (1981).
- [21] N. F. Allard and J. F. Kielkopf, *Rev. Mod. Phys.* 54, 1103 (1982).
- [22] J. Szudy and W. E. Baylis, *Phys. Rep.* 266, 127-227 (1996).

- [23] F. Shindo, J. F. Babb, K. Kirby and K. Yoshino, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 40 2841 (2007).
- [24] W. R. Hindmarsh and J. M. Farr, *J. Phys. B: Atom. Mol. Phys.* 2 1388 (1969).
- [25] K. Alioua, Thèse, Université Badji Mokhtar -Annaba-, Algérie (2006).
- [26] N. Lamoudi, Thèse, Université Badji Mokhtar -Annaba-, Algérie (2013).
- [27] J-M. Sparenberg (Daniel Baye, Pierre Descouvemont), Université Libre de Bruxelles, Ecole Internationale Joliot-Curie / 17-18 septembre (2007).
- [28] B. H. Bransden and C. J. Joachim, *Physics of Atoms and Molecules*. Longman, New York (1986).
- [29] M. Born and R. Oppenheimer, *Zur Quantentheorie der Molekeln*. *Annalen der Physik*, 389, 457-484 (1927).
- [30] R. D. Cowan, University of California Press, Berkeley (1989).
- [31] M. Abramowitz and I. A. Stegun (Editors), *Handbook of Mathematical Functions*. Dover Public, Inc., New York (1972).
- [32] H. Friedrich, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1990).
- [33] K. M. Sando and A. Dalgarno, *Mol. Phys.* 20, 103 (1971).
- [34] H.-K. Chung, M. Shurgalin, and J. F. Babb, *AIP Conference Proceedings* V 645, 211-215 (2002).
- [35] K. Alioua and M. Bouledroua, *Phys. Rev. A* 74, 032711 (2006).
- [36] J. N. R. Côté, Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge (MA), USA (1995).
- [37] L. I. Schiff, McGraw-Hill, Singapore (1968).
- [38] R. O. Doyle and J. Quant, *Spectr. Radiat. Transf.* 8, 1555 (1968).
- [39] J. D. Jackson, John Wiley and Sons, Inc., New York (1999).
- [40] F. Reif, McGraw-Hill Book Co., New York (1965).
- [41] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol. I, D. van Nostrand Co., Princeton, (1963/1950).
- [42] S. Bouchoucha, Thèse, université annaba, Algérie (2018).
- [43] P. S. Herman and K. M. Sando, *J. Chem. Phys.* 68, 1153 (1978).
- [44] K. M. Sando, *Mol. Phys.* 21, 439 (1971).
- [45] J. P. Woerdman, J. Schlejen, J. Korving, M.C. van Hemert, J. J. de Groot and R. P. M. van Hal, *J. Phys. B* 18, 4205 (1985).
- [46] E. Dalgaard and P. Jorgensen, *J. Chem. Phys.* 69 3833 (1978).
- [47] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, 34.1293 (1929).

- [48] P. Chaquin, Chapitre, Université Pierre et Marie Curie (2017).
- [49] B. Lagouk, Thèse, Université Abou-bekr belkaid-Tlemcen-, Algérie (2015).
- [50] S. Makhlof, Thèse, Universités de Lile et libanaise (2021).
- [51] C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys.-American Physical Society, 23, 69 (1951).
- [52] M. Guymont, Éditions Belin (2003).
- [53] S. Baioui Koudjeti, Thèse, Université abou bekr belkaid-Tlemcen. Algérie (2020).
- [54] M. Sbata, Thèse, Lille, France (1999).
- [55] J. C. Slater, Phys. Rev., 36, 57 (1930).
- [56] Serge Antonczak, Jérôme Golebiowski, Sébastien Fiorucci, Julien Diharce, Jérémie Topin and Fabien Fontaine-Vive – CDIEC, Cours. Université de Nice Sophia Antipolis, France (2023).
- [57] G. Boucekkine, Thèse, Université de Béjaia, Algérie (1988).
- [58] S. F. Boys, Proc. Roy. Soc., A200, 542 (1950).
- [59] C. Chauvin, Thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble, France (2005).
- [60] K. E. Merabti, Thèse, Université Abou-Bekr Belkaid-Tlemcen-, Algérie (2017).
- [61] S. F. Boys and F. Bernardi, Molecular Physics, 19(4):553–566 (1970).
- [62] L. Jeloica, Thèse, Université Paul Sabatier de Toulouse, Algérie (2006).
- [63] P-O. Löwdin, Physical Review, 97(6) :1474 (1955).
- [64] R. Maskri, Thèse, Université Gustave Eiffel (2024).
- [65] L. Piela, Elsevier Science, Amsterdam "Appendix M" (2006).
- [66] S. S. A. Touolack, Mémoire D.I.P.E.S II, University of Yaounde I, (2016).
- [67] R. Djemil Rayenne, Cours , Université 08 Mai 1945 Guelma, Algérie, (2016).
- [68] K. Mathivon, Thèse, Université Paris-Est, France (2013).
- [69] H.-J. Werner and P. J. Knowles, J. Chem. Phys. 89, 5803 (1988).
- [70] E. R. Davidson and D. W. Silver, Chem. Phys. Lett. 52, 403 (1977).
- [71] MOLPRO, version 2015.1, a package of ab initio programs, H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, and others, see <http://www.molpro.net>.
- [72] H. J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, P. Celani, K. Doll, W. Gyorffy, A. Hesselmann, D. Kats, T. Korona, D. Kreplin, R. Lindh, Q. Ma, A. J. May, A. Mitrushenkov, K. A. Peterson, G. Rauhut, K. R. Shamasundar, T. B. Adler, R. D. Amos, S. J. Bennie, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, E. Goll, C. Hampel, G. Hetzer, T. Hrenar, G. Jansen, C. Köppl, S. J. R. Lee, Y. Liu, A. W. Lloyd, R. A. Mata, S. J. Mc Nicholas, F. Menezes, W. Meyer, T. F. Miller III, M. E. Mura, A. Nicklass, D. P. O'Neill, P. Palmieri, D. Peng, K. Pflüger, R. Pitzer, M. Reiher, M. Schwilk, T.

Shiozaki, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, D. Usvyat, M. Wang, and M. Welborn, Molpro, version 2020.0, a package of ab initio programs, 2020, see <https://www.molpro.net>.

[73] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky. and W. T. Vetterling, Numerical Recipes, Cambridge University Press. New York (1987).

[74] Gehan Waleed Ibraheem, IJCSMC, Vol. 13, Issue. 7, 30 – 44 (2024).

[75] Le Thi Thu, Thu Dau Mot University , Journal of Science. Vol 6, Issue : 01, 93-101 (2024).

[76] H. J. Werner and P. J. Knowles, J. Chem. Phys. 82. 5053 (1985).

[77] P. J. Knowles and H. J. Werner, Chem. Phys. Lett. 115. 259 (1985).

[78] P. J. Knowles and H. J. Werner, Chem. Phys. Lett. 145. 514(1988).

[79] V. Fishman, E. Semidalas and Jan. M. L. Martin, J. Phys. Chem. A 128, 7462-7470 (2024).

[80] G. Montgomery, Paige E. Bowling and John M. Herbert, J. Chem. Theory Comput., 18, 11, 6742–6756 (2022).

[81] W. P. Ipatovich, R. Ahmad Bitar, P. E. Moskowitz, I. Renhorn. R. A. Gottscho and D. E. Pritchard, J. Chem. Phys. 73. 5419 (1980).

[82] Foued Talbi, Thèse. Université Badji Mokhtar-Annaba-, Algérie (2010).

[83] H. Pauly, edited by R.B. Bernstein, Peum Press. New york (1979).

[84] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtis. and R. B. Bird, Wiley and Sons. Inc.. New York. (1964).

[85] H. Margenau and N. R. Kestner, Pergamon Press. Oxford (1971).

[86] R. J. Le Roy, Chem. Soc. Spec. Periodical, edited by R.F. Barrow. D.A. Long. and D.J. Millin (Chemical Society. London. 1973).

[87] J. Mitroy and J-Y. Zhang, Phys. Rev. A 76. 032706 (2007).

[88] M. Philippet, F. Masnou-Seeuws and P. Valiron, J. Phys. B Atom.Mol. Phys. 12. 2493 (1979).

[89] G. Peach, Adv. Phys. 30. 367 (1981).

[90] E. Czuchaj, F. Rebenrost, H. Stoll and H. Preuss, J. Chem.Phys. 136. 79 (1989).

[91] D. Zanuttini, E. Jacquet. E. Giglio, J. Douady and B. Gervais, J. Chem. Phys. 131. 214104 (2009).

[92] R. Coté, Thesis. Massachusetts Institute of Technology. Cambridge (1995).

[93] X. Chu and A. Dalgarno, Phys. Rev. A 66. 024701 (2002).

[94] U. Volz and H. Schmoranz, Phys. Scr. T 65. 48 (1996).

[95] C. Cohen-Tanoudji. F. Laloë. and B. Diu. Mécanique Quantique. Tomes I et II (Hermann. Paris. 1973).

[96] P. J. Rayer, Cambridge University Press (2020).

[97] Mark A. Linne, Book Chapter, Elsevier, 271-306 (2024).

[98] J. L. M. Quiroz González and D. Thompson, *Comput. Phys.* 11, 514 (1997).

[99] K. M. Sando and P. S. Herman, in *Spectral Line Shapes*, Vol. 2, 497, edited by K. Burnett (Walter de Gruyter & Co, Berlin, 1983).