

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR
-ANNABA-



جامعة باجي مختار
-عنابة-

Faculté des Sciences
Département de Physique

Année 2026

Laboratoire d'Étude de Surfaces et Interfaces de la Matière Solide (LESIMS)

THÈSE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

**Étude théorique du phénomène d'élargissement de pression
des raies de résonance des métaux alcalins (Cs) évoluant dans
un gaz rare (Ne).**

Option

Matière condensée et nanomatériaux

Par

KESSENTINI Nour Elhouda

Directeur de thèse: Nora LAMOUDI M.C.A Université Badji Mokhtar d'Annaba
Co-directeur : El Bahi HANNECH Pr Université Badji Mokhtar d'Annaba

Devant le jury

Président:	Samia DRABLIA	Pr	Université Badji Mokhtar d'Annaba
Examineurs :	Houria TRIKI	Pr	Université Badji Mokhtar d'Annaba
	Louardi YANDJAH	Pr	Université Mohamed Cherif Messaadia Souk Ahras
	Rafik SEDRATI	M.C.A	Université Mohamed Cherif Messaadia Souk Ahras

Résumé

Les profils spectraux des raies D₁ et D₂ du césium, élargies par collisions avec des atomes de néon, ont été étudiés pour des températures comprises entre 323 et 3000 K en utilisant une approche entièrement quantique. Les spectres de photoabsorption et de photoémission ont été simulés à partir de courbes d'énergie potentielle précises et de moments dipolaires de transition calculés au niveau de l'interaction de configuration multi-référentielle avec spin-orbite. Les résultats montrent que les transitions libre-libre dominant les deux spectres et mettent en évidence une caractéristique satellite dans l'aile bleue lointaine autour de 827 nm, attribuée aux transitions $X^2\Sigma_{1/2}^+ - B^2\Sigma_{1/2}^+$. Ces résultats sont comparés aux données expérimentales disponibles.

Abstract

The spectral profiles of the cesium D₁ and D₂ lines, broadened by collisions with neon atoms, were studied for temperatures between 323 and 3000 K using a fully quantum mechanical approach. Photoabsorption and photoemission spectra were simulated based on accurate potential energy curves and transition dipole moments calculated at the spin-orbit multi-reference configuration interaction level. The results show that free-free transitions dominate both spectra and highlight a satellite feature in the far blue wing near 827 nm, attributed to the $X^2\Sigma_{1/2}^+ - B^2\Sigma_{1/2}^+$ transitions. These findings are compared with available experimental data.

الملخص

في هذا العمل، تمت دراسة الملفات الطيفية لخطّي السيزيوم D_1 و D_2 الناتجة عن الاصطدام بذرات النيون، في مدى درجات حرارة تتراوح ما بين 323 و 3000 كلفن باستخدام طريقة كمية كاملة. وقد تم محاكاة أطيف الامتصاص والانبعاث الضوئي اعتمادًا على منحنيات الطاقة المحتملة الدقيقة وعزوم ثنائي القطب الانتقالية المحسوبة باستخدام طريقة التفاعل متعدد المراجع مع تأثير لف الدوران للإلكترون (spin-orbite). أظهرت النتائج أن الانتقالات الحرّة-حرّة هي المسيطرة في كلا الطيفين، كما أظهرت وجود بنية قمرية في الجناح الأزرق البعيد عند حوالي 827 نانومتر، تعود إلى الانتقالات $X^2\Sigma_{1/2}^+ - B^2\Sigma_{1/2}^+$ و تمت مقارنة هذه النتائج مع البيانات التجريبية المتاحة.

Remerciements

Tout d'abord, je remercie Allah Tout-Puissant de m'avoir accordé la force, la patience et la volonté nécessaires pour mener à bien ce travail. Grâce à Son soutien, j'ai pu dépasser les difficultés rencontrées et parvenir à cette étape importante de mon parcours académique.

Je tiens à remercier Madame **Nora LAMOUDI**, Maître de Conférences A, à la Faculté des Sciences, Département de Physique, Université Badji Mokhtar d'Annaba, qui m'a proposé le sujet de cette thèse et en a assuré la direction. Elle a encadré ce travail avec sérieux, patience et disponibilité. Ses conseils scientifiques ont été très utiles pour la réalisation de cette thèse. Je la remercie sincèrement d'avoir accepté de diriger cette thèse de doctorat.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur **El Bahi HANNECH**, Professeur à la Faculté des Sciences, Département de Physique, Université Badji Mokhtar d'Annaba, pour avoir assuré la co-direction de cette thèse. Je le remercie vivement pour ses conseils et l'aide précieuse qu'il m'a apportée tout au long de ce travail.

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire d'Étude de Surfaces et Interfaces de la Matière Solide **LESIMS** du département de physique de l'Université Badji Mokhtar d'Annaba, sous la direction du Professeur **Hafid BELKHIR**, que je remercie pour son accueil, son soutien et sa disponibilité.

Je remercie vivement Madame **Samia DRABLIA**, Professeur à la Faculté des Sciences, Département de Physique, Université Badji Mokhtar d'Annaba, d'avoir accepté de présider le jury de ma thèse de doctorat, et je lui adresse mes sincères remerciements et ma profonde gratitude.

Je remercie chaleureusement Madame **Houria TRIKI**, Professeur à l'Université Badji Mokhtar Annaba, ainsi que Monsieur **Louardi YANDJAH**, Professeur à l'Université Mohamed Cherif Messaadia, Souk Ahras, pour avoir examiné mon travail et accepté de participer au jury. J'adresse également mes remerciements particuliers à Monsieur **Rafik SEDRATI**, Maître de Conférences A, à l'Université Mohamed Cherif Messaadia Souk Ahras, pour l'honneur qu'il m'a fait en faisant partie du jury de cette thèse. À tous, j'exprime ma profonde gratitude et mon respect.

J'adresse mes remerciements particuliers à Monsieur **Mohamed Tahar BOUAZZA**, Professeur à l'Université Badji Mokhtar d'Annaba, pour son soutien et sa grande disponibilité.

Je remercie également toutes les professeures du Département de Physique ainsi que l'ensemble des membres du laboratoire **LESIMS** pour leur soutien et l'ambiance agréable, qui

ont rendu ces années de travail plus plaisantes. Mes remerciements s'adressent aussi à mes collègues pour leur aide et leur présence tout au long de ce parcours.

Enfin, j'adresse mes remerciements les plus sincères à mes parents, pour leur amour, leur patience et leur soutien constant. Je remercie également mon mari, pour sa présence, son soutien et ses encouragements, ainsi que mes frères pour leur aide et leurs encouragements tout au long de ce parcours

Introduction

La spectroscopie des atomes alcalins en interaction avec des gaz rares est un domaine central pour comprendre comment les collisions affectent les propriétés spectrales. Ces études permettent de relier la théorie atomique à des applications pratiques, comme la conception de lasers à alcalins.

Pendant près d'un siècle, les systèmes métal alcalin-gaz rare ont suscité un grand intérêt, tant en physique fondamentale qu'appliquée, et ont été étudiées intensivement par les théoriciens [1, 2] et les expérimentateurs [3, 4]. Les spectres élargis par les collisions entre atomes alcalins et autres atomes fournissent des informations précieuses sur le milieu interstellaire [5, 6], et sur les plasmas chauds ou froids.

L'analyse des profils d'élargissement de pression des raies de résonance D_1 ($np^2P_{1/2} - ns^2S_{1/2}$) et D_2 ($np^2P_{3/2} - ns^2S_{1/2}$), lorsque les atomes évoluent dans un gaz rare perturbateur, est essentielle pour comprendre et modéliser les lasers à alcalins. Parmi ces lasers, on trouve les lasers à alcalins pompés par dipôle (DPAL) [7, 8], les lasers à vapeur alcaline pompés par excimère (XPAL) [9, 10] et les lasers à alcalins pompés optiquement (OPAL) [11, 12]. Leur fonctionnement repose sur la grande section efficace d'absorption des alcalins, sur l'apparition du satellite bleu de la raie de résonance pouvant être pompé à la place de la raie D_2 , et sur l'élargissement de la raie D_2 pour correspondre à la largeur de bande de la pompe optique.

Ces dernières années, de nombreux travaux [11, 13] se sont concentrés sur l'étude des raies de résonance élargies par la pression, provoquées par la présence d'atomes de gaz rares.

Dans ce travail, nous nous intéressons plus particulièrement aux phénomènes d'élargissement de pression affectant les ailes lointaines des spectres de photoabsorption et de photoémission des raies D_1 ($6^2S_{1/2} - 6^2P_{1/2}$) et D_2 ($6^2S_{1/2} - 6^2P_{3/2}$) du césium, induits par les collisions avec des atomes de néon.

Ce manuscrit débute par une introduction présentant le thème de l'étude, est organisé en

quatre chapitres, et se termine par une conclusion résumant les principaux résultats obtenus.

Dans le premier chapitre, nous présentons la théorie quantique de l'élargissement de pression dans les ailes spectrales, permettant d'obtenir les formules des coefficients d'absorption réduits. Pour cela, nous commençons par un traitement analytique afin de définir les densités d'états moléculaires et des probabilités de transition. Nous développons ensuite la théorie quantique des collisions élastiques binaires en appliquant l'approximation de Born–Oppenheimer et l'hypothèse du potentiel central, ce qui simplifie l'étude de l'équation de Schrödinger. La résolution numérique de cette équation fournit les fonctions d'onde des états libres et liés du système étudié, essentielles pour la détermination des coefficients d'absorption. Nous établissons ensuite les expressions mathématiques des coefficients d'absorption réduits pour les transitions de type libre–lié et libre–libre. et de manière analogue, nous déduisons les formules des coefficients d'émission réduits pour ces mêmes transitions.

Nous étudions dans le deuxième chapitre, la construction des potentiels d'interaction en fonction de la distance internucléaire R pour quatre états électroniques : l'état fondamental $X^2\Sigma_{1/2}^+$, et les trois états excités $A^2\Pi_{1/2}$, $A^2\Pi_{3/2}$ et $B^2\Sigma_{1/2}^+$. Nous déterminerons ensuite certains paramètres spectroscopiques, tels que les distances d'équilibre et les profondeurs des puits des potentiels. De la même manière, nous calculons les moments dipolaires de transition ($TDMs$) reliant l'état fondamental aux différents états excités. Nous déterminons également les états rotationnels-vibrationnels pour chaque symétrie moléculaire en adaptant l'algorithme ALF du programme Level v. 7.4 de Le Roy. Ensuite, nous calculons les durées de vie des états excités, ce qui nous permet de vérifier la fiabilité de nos courbes d'énergie potentielle et de nos moments dipolaires de transition ($TDMs$) à la fois.

Le dernier chapitre est consacré à la présentation de nos résultats de simulation pour le calcul des coefficients d'absorption et d'émission réduits, qui constituent l'objectif principal de cette thèse. Nous analysons en détail les spectres de photoabsorption et de photoémission du système CsNe pour les températures $T = 323, 448, 600, 1000, 2000$ et 3000 K. Nous déterminerons également, en termes de longueur d'onde, la position des satellites apparaissant dans l'aile bleue du spectre. Nous précisons ensuite le type et l'origine des transitions radiatives responsables de l'apparition de ces satellites. Enfin, nous comparons les spectres d'absorption et d'émission obtenus avec ceux mesurés respectivement par Hager et al. [3] et Hedges et al. [4].

Chapitre 1

Phénomène d'élargissement de pression

1.1 Théorie générale

En spectroscopie, la théorie de l'élargissement par collision entre molécules est une théorie qui explique pourquoi les raies spectrales d'une molécule sont plus larges dans un gaz qu'à l'état fondamental. Les interactions entre molécules perturbent la dynamique moléculaire, ce qui modifie les fréquences auxquelles les molécules peuvent absorber ou émettre de la lumière. Cet élargissement peut limiter la résolution des spectres, mais il peut également être utilisé pour déterminer la pression atmosphérique ou la structure des molécules..

Nous étudions dans ce chapitre le phénomène de l'élargissement de la raie spectrale de l'atome de césium en présence d'atomes de néon.

La transition entre deux états moléculaires, caractérisée par deux niveaux d'énergie distincts (E_f supérieur à E_i) et une fréquence ν_0 , est à l'origine de tout phénomène d'émission ou d'absorption de rayonnement par des molécules perturbés par des gaz rares :

$$E_f - E_i = h\nu \tag{1.1}$$

1.2 Coefficient d'absorption

La loi de Beer-Lambert [14] permet de déterminer Le coefficient d'absorption d'une substance en mesurant l'intensité de la lumière transmise $I(\nu)$ à travers un échantillon d'épaisseur l connue

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

I_0 représente l'intensité de la radiation incidente, et $k_\nu = k(\nu)$ désigne le coefficient d'absorption.

Lors d'un processus de photoabsorption, un photon est absorbé par la substance, qui passe d'un état initial à un état final. Le coefficient d'absorption microscopique k_{if} quantifie le nombre de photons absorbés par unité de temps, de volume et de fréquence [15] .

Il est peut être exprimé par la relation suivante [16] :

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

La relation 1.3 définit le coefficient d'absorption k_{if} comme le produit de trois grandeurs : la probabilité de transition p_{if} , la densité moléculaire de l'état initial N_i et le flux des photons incidents F . Pour obtenir une expression complète de k_{if} , il est nécessaire de préciser le rôle et la valeur de chacun de ces trois facteurs.

1.2.1 Probabilité de transition

Considérons un système composé d'une paire d'atomes dans son état initial $|i\rangle$, ayant une énergie E , exposée à une radiation électromagnétique générée par un champ électrique E . Sous l'effet de cette radiation, la paire d'atomes effectue une transition vers un état final $|f\rangle$ avec une énergie E' . Dans cette situation, la probabilité de transition par unité de temps et par unité de densité de vecteur d'onde initial est déterminée par la règle d'or de Fermi [17,18] :

$$p_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | W | i \rangle|^2 \rho_f(E') \quad (1.4)$$

Cette relation fait intervenir la densité des états finals $\rho_f(E')$ ainsi que le terme W , qui représente l'énergie supplémentaire introduite par l'onde électromagnétique et apportée au dimère. Ce terme traduit l'interaction du champ avec le système et son influence sur le moment dipolaire électronique. Celui-ci est défini par :

$$p = -e \cdot r \quad (1.5)$$

Dans ce cas, r représente l'ensemble des vecteurs r_i correspondant aux positions des électrons de charge e .

Le terme W représente l'énergie d'interaction entre le champ électromagnétique et le moment dipolaire électronique p du dimère radiateur-perturbateur. Il joue ainsi le rôle d'une perturbation dépendante du temps, telle qu'elle est décrite dans l'approximation dipolaire, et s'écrit :

$$W = -p \cdot E \quad (1.6)$$

Le champ électrique E est supposé varier de manière harmonique dans le temps et peut être exprimé sous la forme :

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu t) e \quad (1.7)$$

$$= \frac{E_0}{2} (e^{+2i\pi\nu t} + e^{-2i\pi\nu t}) e \quad (1.8)$$

Le vecteur e désigne le vecteur unitaire de polarisation de l'onde électromagnétique, tandis que E_0 représente l'amplitude du champ électrique associé. En introduisant les expressions explicites du moment dipolaire p et du champ électrique E , la perturbation W s'écrit :

$$W = \frac{eE_0}{2} (e^{+2i\pi\nu t} + e^{-2i\pi\nu t}) er \quad (1.9)$$

Loesque le rayonnement incident est supposé isotrope et non polarisé, l'orientation du vecteur de polarisation e est aléatoire. Dans ce cas, la moyenne angulaire $|er|_{moy}^2$ est égale à $\frac{1}{3} |r|^2$, et l'équation 1.4 se transforme en [19] :

$$p_{if} = \frac{\pi^2 E_0}{3\hbar} |\langle f | er | i \rangle|^2 \rho_f(E') \quad (1.10)$$

1.2.2 Flux de photon incident

Le flux de photons incidents F est défini comme le rapport entre la valeur moyenne de la composante réelle du vecteur de Poynting S et l'énergie d'un seul photon $h\nu$ [20]. Il s'exprime donc par :

$$F = \frac{1}{h\nu} (S)_{moy} \quad (1.11)$$

En utilisant la relation entre le vecteur de Poynting et la densité d'énergie moyenne U_{moy} , cette expression peut s'écrire sous la forme :

$$F = \frac{cU_{moy}}{h\nu} \quad (1.12)$$

La grandeur U représente la densité d'énergie volumique transportée par l'onde électromagnétique, tandis que c désigne la vitesse de propagation de la lumière dans le vide. Cette densité d'énergie est donnée par l'expression suivante [20] :

$$U = \frac{1}{8\pi} (E^2 + c^2 B^2) \quad (1.13)$$

Les vecteurs E et B représentent respectivement les champs électrique et magnétique associés à l'onde électromagnétique. Dans le cas d'une onde électromagnétique plane, ces deux vecteurs sont orthogonaux l'un à l'autre. L'équation 1.7 définit l'expression du champ électrique E , tandis que le champ magnétique B s'écrit sous la forme :

$$B = B_0 \cos(2\pi\nu t) e_1 \quad (1.14)$$

En utilisant le vecteur unitaire e_1 , orthogonal à e , les amplitudes B_0 et E_0 sont liées par la relation :

$$B_0 = \frac{E_0}{c} \quad (1.15)$$

Dans ces conditions, l'équation 1.11 pour la densité d'énergie peut être réécrite sous la forme suivante :

$$U = \frac{1}{8\pi} (E_0^2 + c^2 B_0^2) \cos^2(2\pi\nu t) \quad (1.16)$$

De plus, la densité d'énergie moyenne U_{moy} par unité de volume est définie comme la valeur moyenne de la densité d'énergie U sur une période T :

$$U_{moy} = \frac{1}{T} \int_0^T U dt \quad (1.17)$$

$$= \frac{1}{8\pi} E_0^2 \quad (1.18)$$

En utilisant la relation précédente et en prenant $T = \frac{1}{\nu}$ comme période, le flux de photons incident F correspond à la moyenne temporelle de la composante réelle du vecteur de Poynting divisée par l'énergie d'un photon $h\nu$:

$$F = \frac{cE_0^2}{8\pi h\nu} \quad (1.19)$$

1.2.3 Densité des états moléculaires de l'état initial

La quantité de molécules N_{AB} présentes dans un volume donné est reliée aux nombres d'atomes indépendants N_A et N_B à l'équilibre thermodynamique. Cette relation s'exprime en termes de fonctions de partition comme suit [21] :

$$\frac{N_{AB}}{N_A N_B} = \frac{Q_{AB}}{Q_A Q_B} \quad (1.20)$$

Les fonctions de partition des atomes A et B ainsi que de la molécule AB, notées respectivement Q_A , Q_B et Q_{AB} , sont déterminées à partir des lois de distribution de Maxwell-Boltzmann [21] :

$$Q_A = q_A V \left(\frac{2\pi m_A k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{E_A}{k_B T} \right) \quad (1.21)$$

$$Q_B = q_B V \left(\frac{2\pi m_B k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{E_B}{k_B T} \right) \quad (1.22)$$

$$Q_{AB} = q_{AB} V \left(\frac{2\pi m_{AB} k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{E_{AB}}{k_B T} \right) \quad (1.23)$$

En faisant intervenir la constante de Boltzmann k_B et en considérant le volume V dans lequel le système évolue, les termes q_A , q_B et q_{AB} représentent les fonctions de partition associées aux degrés de liberté internes des atomes A, B et de la molécule AB. De plus, E_A , E_B et E_{AB}

désignent respectivement les énergies des états fondamentaux de A, B et AB. La masse totale du système est donnée par $m_{AB} = m_A + m_B$, et sa masse réduite μ s'écrit :

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (1.24)$$

En utilisant les équations 1.21, à 1.24 dans la relation 1.20, on obtient :

$$\frac{N_{AB}}{N_A N_B} = \frac{1}{V} \frac{q_{AB}}{q_A q_B} \left(\frac{h^2}{2\pi\mu k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{E_{AB} - (E_A + E_B)}{k_B T} \right) \quad (1.25)$$

En tenant en compte que la variation d'énergie correspond à l'énergie cinétique relative des noyaux :

$$\varepsilon'' = E_{AB} - (E_A + E_B) \quad (1.26)$$

$$= \frac{\hbar^2 K_i^2}{2\mu} \quad (1.27)$$

Où K_i représente le vecteur d'onde relatif de la paire en collision dans l'état initial i , le rapport

$$\omega_{AB} \left(J, \Lambda', \Lambda'' \right) = \frac{q_{AB}}{q_A q_B} = \frac{2 - \delta_{0, \Lambda' + \Lambda''}}{2 - \delta_{0, \Lambda''}} \frac{2S_{AB} + 1}{(2S_A + 1)(2S_B + 1)} \quad (1.28)$$

Avec S_{AB} , S_A et S_B désignent respectivement les multiplicités de spin moléculaire du dimère AB, de l'atome A et de l'atome B. Le premier rapport $(2 - \delta_{0, \Lambda' + \Lambda''}) / (2 - \delta_{0, \Lambda''})$ exprime la dégénérescence des états électroniques. En posant $n_A = N_A/V$ et $n_B = N_B/V$, la densité d'états moléculaires $N_i = N_{AB}/V$ s'écrit de la manière suivante :

$$N_i = n_A n_B \omega \left(\frac{h^2}{2\pi\mu k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{\hbar^2 K_i^2}{2\mu k_B T} \right) \quad (1.29)$$

En remplaçant les expressions des paramètres spectraux données par les équations (1.10), (1.19) et (1.29) dans l'équation de base (1.3), on obtient l'expression finale du coefficient d'absorption. Ainsi la formulation mathématique s'écrit :

$$k_{if} = n_A n_B \omega \left(\frac{h^2}{2\pi\mu k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{8\pi^3 \nu}{3c} \right) \exp \left(-\frac{\hbar^2 K_i^2}{2\mu k_B T} \right) |\langle f | e r | i \rangle|^2 \rho_f(E') \quad (1.30)$$

L'élément de matrice $|\langle f | er | i \rangle|$ qui décrit la transition entre l'état initial $|i\rangle$ et l'état final $|f\rangle$ ne peut être évalué quantitativement que lorsque les fonctions d'onde correspondantes sont déterminées. Pour cela, il est nécessaire de résoudre préalablement l'équation de Schrödinger régissant le système de deux atomes en interaction, conformément à la théorie des collisions binaires développée. dans ce qui suit.

1.3 Théorie des collisions binaires

L'analyse spectroscopique (d'émission ou d'absorption) d'un système diatomique formé d'un atome radiateur et d'un atome perturbateur repose sur l'interaction élastique entre ces deux particules. Lors d'une telle interaction, le potentiel induit relie l'atome radiateur à l'atome perturbateur par l'intermédiaire d'une énergie déterminée, conduisant la formation temporaire d'une quasi-molécule.

L'étude de l'évolution de cette interaction commence par la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, ce qui permet de déterminer l'évolution de la fonction d'onde totale et de l'énergie du système.

Dans une approche quantique, le mouvement non relativiste des deux atomes A et B en collision est régi par l'équation suivante :

$$H\Psi = E_T\Psi \quad (1.31)$$

Dans cette équation, Ψ représente la fonction d'onde totale, H est l'hamiltonien du système formé par les deux atomes, et E_T est l'énergie totale du système. En négligeant l'interaction spin-orbite, l'hamiltonien H s'écrit sous la forme :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_A}\nabla_{R_A}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_B}\nabla_{R_B}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_{i=1}^N\nabla_{r_i}^2 + V_{el}(R_{A,B},r) + V_N(R_{A,B}) \quad (1.32)$$

Ici, R et r représentent respectivement les vecteurs de position des noyaux et des électrons par rapport à un système de référence fixe, N désigne le nombre total d'électrons du système, tandis que, m_A , m_B et m_e sont les masses des noyaux des atomes A et B ainsi que celle des électrons.

Les trois premiers termes de l'équation 1.32 correspondent aux énergies cinétiques des deux

noyaux et des électrons.. Le terme $V_{el}(R_{A,B}, r)$ représente l'énergie potentielle électronique liée aux interactions électron-électron et électron-noyaux. Le dernier terme $V_N(R_{A,B})$ exprime l'énergie potentielle entre les deux noyaux.

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer [22], où le mouvement des électrons est considéré comme complètement séparé de celui des noyaux, la fonction d'onde du système $\Psi(R_{A,B}, r)$ peut être factorisée en :

$$\Psi(R_{A,B}, r) = \Psi_{el}(R_{A,B}, r) \Psi_N(R_{A,B}) \quad (1.33)$$

où $\Psi_{el}(R_{A,B}, r)$ est la fonction d'onde électronique et $\Psi_N(R_{A,B})$ la fonction d'onde nucléaire

Lorsque les noyaux sont fixés aux positions R données, la fonction d'onde électronique Ψ_{el} doit satisfaire l'équation d'onde associée aux électrons. Cela conduit à l'expression suivante :

$$H_{el}\Psi_{el}(R_{A,B}, r) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_{r_i}^2 + V_{el}(R_{A,B}, r) \right\} \Psi_{el}(R_{A,B}, r) \quad (1.34)$$

$$= E_{el}(R_{A,B}) \Psi_{el}(R_{A,B}, r) \quad (1.35)$$

Lorsque l'hamiltonien H défini par l'équation 1.32 agit sur la fonction d'onde $\Psi(R_{A,B}, r)$ donnée par l'équation 1.33. On obtient la relation suivante :)

$$H\Psi(R_{A,B}, r) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_A} \nabla_{R_A}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_B} \nabla_{R_B}^2 + H_{el} + V_N(R_{A,B}) \right\} \Psi(R_{A,B}, r) \quad (1.36)$$

En utilisant l'équation 1.33, on obtient alors :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_A} \nabla_{R_A}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_B} \nabla_{R_B}^2 + E_{el} + V_N(R_{A,B}) \right\} \Psi_N(R_{A,B}) = E_T \Psi_N(R_{A,B}) \quad (1.37)$$

En définissant le potentiel d'interaction comme $V(R_{A,B}) = V_N(R_{A,B}) + E_{el}$, où $V_N(R_{A,B})$ représente le potentiel nucléaire et E_{el} l'énergie électrostatique des électrons, la dynamique des noyaux du système peut alors être déterminée par la résolution de l'équation correspondante

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_A} \nabla_{R_A}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_B} \nabla_{R_B}^2 + V(R_{A,B}) \right\} \Psi_N(R_{A,B}) = E_T \Psi_N(R_{A,B}) \quad (1.38)$$

En adoptant le système de coordonnées centré sur le centre de masse des deux noyaux, le problème devient plus simple à traiter. La position du centre de masse est alors donnée par le vecteur

$$\rho = \frac{m_A R_A + m_B R_B}{m_A + m_B} \quad (1.39)$$

Soit $M_{tot} = m_{AB} = m_A + m_B$ la masse totale du système et $\mu = \frac{m_A m_B}{M_{tot}}$ sa masse réduite. En désignant le vecteur de séparation entre les deux noyaux par $R = R_A - R_B$, la nouvelle forme de l'équation 1.38 s'écrit :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2M_{tot}} \nabla_\rho^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + V(R) \right\} \Psi_N(\rho, R) = E_T \Psi_N(\rho, R) \quad (1.40)$$

Le premier terme, faisant intervenir la masse totale du système M_{tot} ainsi que l'opérateur laplacien ∇_ρ^2 , représente l'énergie cinétique associée au mouvement du centre de masse. Ce terme n'influence pas la dynamique relative des deux atomes. Ainsi, l'étude de la collision se ramène à la résolution de l'équation d'onde suivante [23]

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + V(R) \right\} \Psi_N(R) = E \Psi_N(R) \quad (1.41)$$

où $E = E_T - E_\rho$ avec E_ρ est l'énergie associée au mouvement du centre de masse.

D'après l'équation 1.41, l'étude de la collision entre deux atomes peut être réduite à celle d'une particule unique de masse μ évoluant dans un potentiel $V(R)$. La résolution de cette équation permettra d'obtenir les fonctions d'onde décrivant les initial et final du système.

En réalité, le potentiel $V(R)$ est central, ce qui signifie qu'il ne dépend que de la norme $R = |R|$ du vecteur de position R et pas de son orientation. Dans ce cas, la fonction d'onde $\Psi_N(R)$ de l'équation 1.41 peut être séparée en deux parties : une fonction radiale décrivant le mouvement relatif de translation des deux noyaux, et une fonction angulaire associée à leur rotation relative

$$\Psi_N(R) = \frac{\Phi_J(R)}{R} Y_J^m(\theta, \varphi) \quad (1.42)$$

Les variables θ et Φ représentent respectivement les angles polaire et azimutal. Les harmoniques sphériques $Y_J^m(\theta, \varphi)$ sont les fonctions propres communes aux opérateurs J^2 et J_z , décrivant la projection du moment cinétique orbital J sur l'axe des z , et satisfont les équations aux valeurs propres correspondantes

$$J^2 Y_J^m(\theta, \varphi) = J(J+1) \hbar^2 Y_J^m(\theta, \varphi) \quad (1.43)$$

$$J_z Y_J^m(\theta, \varphi) = m \hbar Y_J^m(\theta, \varphi) \quad (1.44)$$

Le nombre quantique J peut prendre n'importe quelle valeur entière positive $J \geq 0$, alors que le nombre quantique magnétique m est limité par l'inégalité $-J \leq m \leq +J$. Pour simplifier l'analyse, il est préférable d'exprimer l'équation d'onde en coordonnées sphériques. Dans ce cas, l'opérateur laplacien ∇_R^2 apparaissant dans l'équation 1.41 s'écrit de la manière suivante :

$$\nabla_R^2 = \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) - \frac{J^2}{\hbar^2 R} \quad (1.45)$$

En remplaçant l'expression 1.42 dans l'équation 1.41 et en se référant aux équations 1.43, 1.44 et 1.45, les fonctions d'onde radiales sont les solutions de l'équation d'onde radiale

$$\frac{d^2 \Phi_J(R)}{dR^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left\{ E - V(R) - \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} \right\} \Phi_J(R) = 0 \quad (1.46)$$

La résolution de cette équation à une seule variable fournit les fonctions d'onde radiales. Pour des énergies E inférieures à 0, les états quantiques sont dits "liés" et sont décrits par des fonctions d'onde de la forme $\Phi_J(R) = \Phi_{v,J,\Lambda}(R)$, caractérisées par le nombre quantique de vibratoire v , le nombre quantique de rotation J , et la projection Λ du moment angulaire orbital sur l'axe internucléaire du système des deux atomes. Ces fonctions d'onde vérifient une relation d'orthonormalité

$$\int_0^\infty \Phi_{v,J,\Lambda}^*(R) \Phi_{v',J',\Lambda'}(R) dR = \delta_{vv'} \delta_{JJ'} \quad (1.47)$$

Le symbole de Kronecker δ apparaît dans cette expression. Lorsque l'énergie $E > 0$, les états quantiques sont dits "libres" et correspondent à un spectre d'énergie continue $E = \epsilon$. Les fonctions d'onde décrivant ces états libres s'écrivent sous la forme $\Phi_J(R) = \Phi_{\epsilon,J,\Lambda}(R)$. Cependant,

ces fonctions d'onde ne sont pas sommable au carré, et elles sont donc normalisées par rapport à l'énergie, selon la relation donnée dans la référence [18]

$$\int_0^\infty \Phi_{\epsilon,J,\Lambda}^*(R) \Phi_{\epsilon',J',\Lambda'}(R) dR = \frac{\pi}{2} \delta(\epsilon - \epsilon') \quad (1.48)$$

La notation δ dans l'expression précédente fait référence à la fonction de Dirac [24], une distribution mathématique particulière utilisée pour caractériser certaines propriétés des fonctions d'onde.

1.4 Coefficient d'absorption

L'énergie totale absorbée lors d'un changement d'état électronique est la somme des énergies absorbées par les transitions libre-lié ($f - b$) et libre-libre ($f - f$). Par conséquent, le coefficient d'absorption global pour une telle transition est la somme de deux coefficients d'absorption distincts, chacun correspondant à l'absorption spécifique à l'une de ces deux transitions.

1.4.1 Transitions de types libre-lié

Le coefficient d'absorption réduit $\alpha_r^{fb}(\nu)$, associé aux transitions libre-lié (fb) depuis l'état lié, décrit les processus de transition reliant l'ensemble des niveaux d'énergie continus inférieurs (libres) à un ensemble de niveaux d'énergies discrets supérieurs (liés). il s'exprime par [50], [51] :

$$\alpha_r^{fb}(\nu) = \frac{8\pi^3\nu}{3c} \omega \left(\frac{h^2}{2\pi\mu k_B T} \right)^{3/2} \sum_{v,J} (2J+1) |\langle \Phi_{\epsilon''J}(R) | D(R) | \Phi_{vJ}(R) \rangle|^2 \exp\left(-\frac{\epsilon''}{k_B T}\right) \quad (1.49)$$

avec v représente le nombre quantique vibrationnel.

Dans les relations précédentes, les états moléculaires intervenant dans les transitions autorisées sont couplés par les moments dipolaires de transition $D(R)$, définis pour chaque valeur de la distance internucléaire R . Il convient de souligner que les nombres quantiques de rotation J considérés dans les présents calculs sont en général élevés. dans ces conditions, l'approximation $J'' \simeq J' = J$ peut être adopté de manière tout à fait justifiée [50].

1.4.2 Transitions de type libres-libres

Le coefficient d'absorption réduit $\alpha_r^{ff}(\nu)$, relatif aux transitions libre-libre (ff) à partir de l'état libre, décrit les transitions entre l'ensemble des niveaux d'énergie continus inférieurs et l'ensemble des niveaux d'énergie continus supérieurs. À la température T , il s'exprime par [50], [51] :

$$\alpha_r^{ff}(\nu) = \frac{8\pi^3\nu}{3c}\omega\left(\frac{h^2}{2\pi\mu k_B T}\right)^{3/2} \int_0^\infty d\varepsilon' \times \sum_J (2J+1) \times |\langle \Phi_{\varepsilon''J}(R) | D(R) | \Phi_{\varepsilon'J}(R) \rangle|^2 \exp\left(-\frac{\varepsilon''}{k_B T}\right) \quad (1.50)$$

Les symboles c et h conservent leur signification habituelle, k_B désigne la constante de Boltzmann, et μ représente la masse réduite des atomes en interaction dans le système CsNe. Par ailleurs, ω représente la probabilité qu'une transition se produise vers un état final donné. Les ensembles de niveaux d'énergie électronique du continuum, ε' et ε'' , sont liés entre eux par la relation suivante :

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

avec ν_0 désignant la fréquence de la raie de résonance D_1 ou D_2 .

1.5 Coefficient d'émission

Le processus d'émission spontanée est l'inverse de l'absorption. Lorsqu'un atome radiateur se trouve initialement dans un état excité d'énergie ε'' , il peut spontanément passer à un état de plus faible énergie inférieure ε'

Pour caractériser les raies D_1 et D_2 , nous avons étudié les transitions électroniques radiatives et non radiatives (libre-libre et lié-libre) impliquant les états moléculaires excités $A^2\Pi_{1/2}$, $A^2\Pi_{3/2}$ et $B^2\Sigma_{1/2}^+$ vers l'état fondamental $X^2\Sigma_{1/2}^+$. Ces transitions ont été modélisées afin de déterminer les profils théoriques de photoémission.

Les coefficients d'émission réduits caractéristiques des transitions libre-libre et lié-libre ont été obtenus à partir de calculs similaires, et s'expriment par les relations suivantes :

L'équation suivante permet de calculer le coefficient d'émission réduit $k_r^{ff}(\nu)$ [44], [25], [49] correspondant aux transitions électroniques directes (libre-libre) à la fréquence ν :

$$k_r^{ff}(\nu) = \frac{64\pi^4\nu^3}{3hc^3}\omega\left(\frac{h^2}{2\pi\mu k_B T}\right)^{3/2} \int_0^\infty d\varepsilon' \sum_J (2J+1) \exp\left(-\frac{\varepsilon''}{k_B T}\right) \times |\langle \Phi_{\varepsilon'J}(R) | D(R) | \Phi_{\varepsilon''J}(R) \rangle|^2 \quad (1.51)$$

Concernant les transitions lié-libre à la fréquence ν , le coefficient d'émission réduit $\alpha_r^{fb}(\nu)$ s'exprime par :

$$k_r^{bf}(\nu) = \frac{64\pi^4\nu^3}{3hc^3}\omega\left(\frac{h^2}{2\pi\mu k_B T}\right)^{3/2} \sum_{v,J} (2J+1) \exp\left(-\frac{\varepsilon''}{2\mu k_B T}\right) \times |\langle \Phi_{vJ}(R) | D(R) | \Phi_{\varepsilon''J}(R) \rangle|^2 \quad (1.52)$$

Les profils d'absorption et d'émission dépendent essentiellement des potentiels d'interaction électronique $V(R)$ et des moments dipolaires de transition $D(R)$, dont la détermination doit être très précise.

Chapitre 2

Données moléculaires

Dans ce chapitre, nous présentons une étude basée sur le calcul des potentiels d'interaction en fonction de la distance internucléaire R , pour quatre états électroniques distincts : l'état fondamental $X^2\Sigma_{1/2}^+$, et les trois états excités $A^2\Pi_{1/2}$, $A^2\Pi_{3/2}$ et $B^2\Sigma_{1/2}^+$. Par ailleurs, nous déterminons les moments dipolaires de transition $D_{\Sigma-\Pi_{1/2}}$, $D_{\Sigma-\Pi_{3/2}}$ et $D_{\Sigma-\Sigma}$, qui couplent respectivement les transitions électroniques suivantes $X^2\Sigma_{1/2}^+ - A^2\Pi_{1/2}$, $X^2\Sigma_{1/2}^+ - A^2\Pi_{3/2}$ et $X^2\Sigma_{1/2}^+ - B^2\Sigma_{1/2}^+$.

2.1 Courbes d'énergie potentielle

À l'état d'équilibre un atome de césium ($6s$) et un atome de néon ($2s^1 2p^2$) interagissent l'un avec l'autre, formant des molécules $X^2\Sigma_{1/2}^+$. Lorsqu'un atome de césium passe à son premier état excité $\text{Cs}(6p)$, ces deux espèces peuvent former des états quasi-moléculaires dans l'un des trois états moléculaires excités $A^2\Pi_{1/2}$, $A^2\Pi_{3/2}$ et $B^2\Sigma_{1/2}^+$.

Habituellement, les forces qui agissent entre les paires d'atomes ne peuvent pas être décrites par une formule mathématique simple. Ces forces attirent généralement les atomes lorsqu'ils sont éloignés l'un de l'autre et les repoussent lorsqu'ils sont trop proches.

2.1.1 Construction des potentiels

Afin d'établir les courbes d'énergie potentielle des quatre premiers états énergétiques du dimère CsNe , nous nous sommes utilisés les points de données *ab initio* de Blank et al. [26], disponibles pour des distances interatomiques R . Les points *ab initio* ont été calculées par

Blank et ses collaborateurs [26] en utilisant la méthode d'interaction de configurations multi-références incluant le couplage spin-orbite (SOC). Pour le césium, ils ont employé l'ensemble de base ECP46MDF [27], et pour le néon, l'ensemble de base def2-TZVPP [28].

Nous constatons que l'état fondamental $X^2\Sigma_{1/2}^+$ est ramené à zéro dans la limite asymptotique. Pour les états excités, leurs courbes d'énergie potentielle (PECs) tendent approximativement vers les valeurs recommandée par le NIST [29] à savoir $^2p_{1/2}$ pour l'état $A^2\Pi_{1/2}$, et $^2p_{3/2}$ pour les états $A^2\Pi_{3/2}$ et $B^2\Sigma_{1/2}^+$. Pour les courtes distances ($R \leq 3a_0$), les points de données *ab initio* ont été étendus de manière continue par le potentiel de Born-Mayer, $V(R) \sim \alpha \exp(-\beta R)$ [46]. En supposant la continuité du potentiel $V(R)$ et de sa première dérivée en $R = R_S$ (où R_S est la limite inférieure des points de données *ab initio*), les paramètres constants α et β peuvent alors être déterminés à l'aide des relations suivantes :

$$\beta = \frac{-1}{V(R_S)} \frac{dV(R)}{dR} \Big|_{R=R_S}$$

$$\alpha = V(R_S) \exp(\beta R_S)$$

Le tableau 2.1 résume les valeurs déterminées pour les paramètres α et β .

TAB. 2.1: Paramètres à courte distance en u.a associés aux potentiels fondamental et excité du système CsNe..

Molecular state	α	β
$X^2\Sigma_{1/2}^+$	72.150	1.695
$A^2\Pi_{1/2}$	73.849	1.707
$A^2\Pi_{3/2}$	74.394	1.707
$B^2\Sigma_{1/2}^+$	72.342	1.699

► Représentation graphique des courbes d'énergie potentielle

Dans le but de présenter de manière claire les courbes d'énergie potentielle du dimère CsNe, une représentation graphique simple et progressive a été adoptée. La figure 2-1 montre l'état fondamental $X^2\Sigma_{1/2}^+$ pris isolément afin de mettre en évidence son caractère répulsif. Les trois états excités $A^2\Pi_{1/2}$, $A^2\Pi_{3/2}$ et $B^2\Sigma_{1/2}^+$ sont ensuite regroupés dans la figure 2-2 pour faciliter la comparaison de leurs comportements respectifs.

Enfin, la figure 2-3 présente simultanément l'ensemble des quatre états $X^2\Sigma_{1/2}^+$, $A^2\Pi_{1/2}$,

$A^2\Pi_{3/2}$ et $B^2\Sigma_{1/2}^+$, permettant ainsi une vision globale de leurs positions relatives et des interactions dans le dimère.

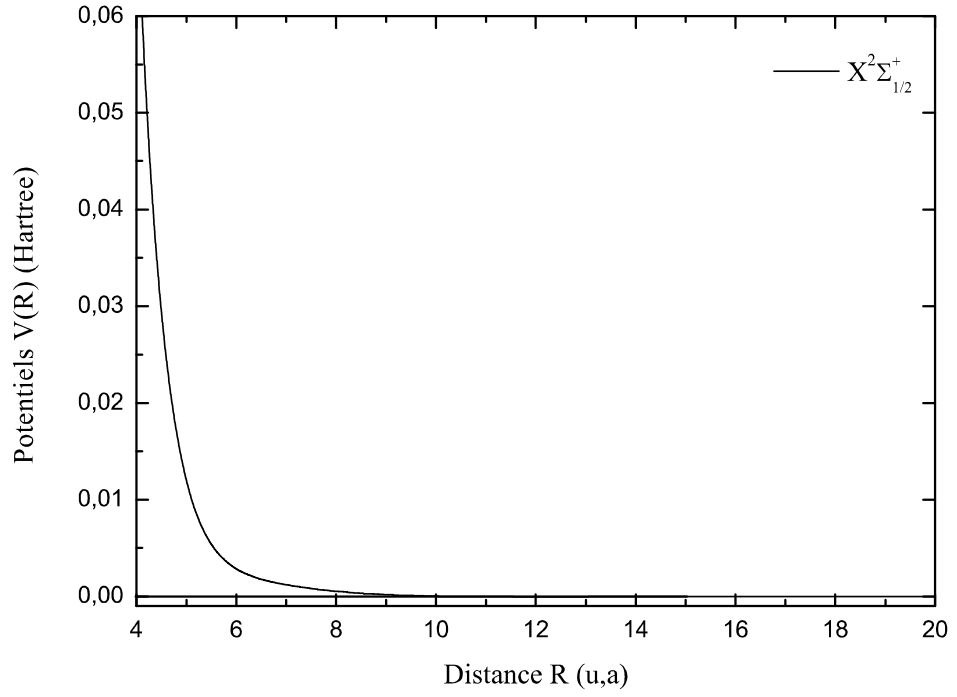


FIG. 2-1: Courbe d'énergie potentielle $V(R)$ (en u.a) de l'état fondamental $X^2\Sigma_{1/2}^+$ du système CsNe.

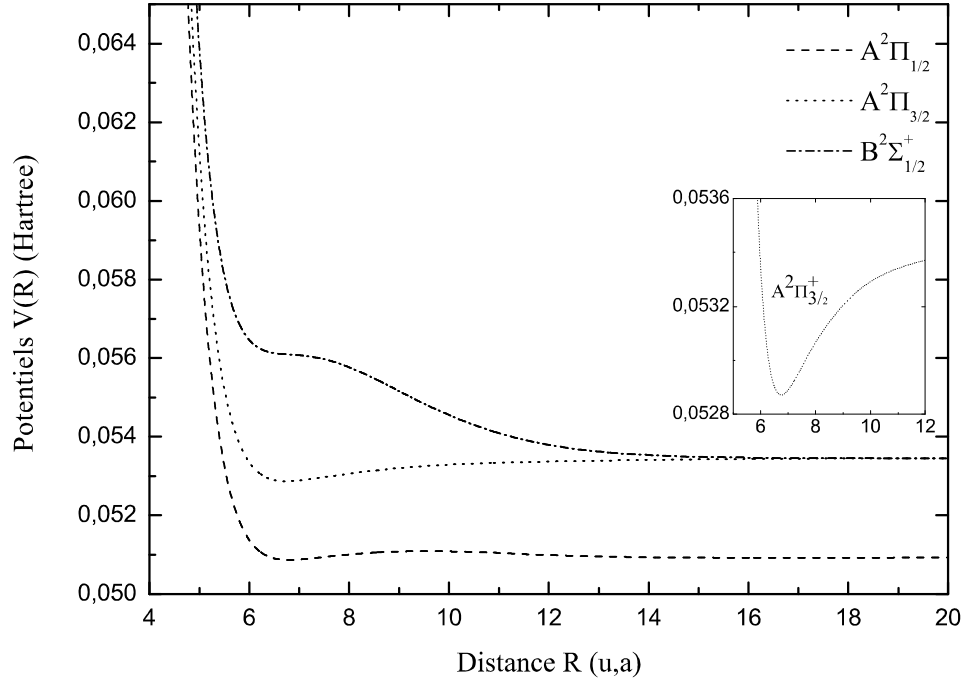


FIG. 2-2: Courbes d'énergie potentielle $V(R)$ (en u.a) des états excités $A^2\Pi_{1/2}$, $A^2\Pi_{3/2}$ et $B^2\Sigma_{1/2}^+$ du système CsNe.

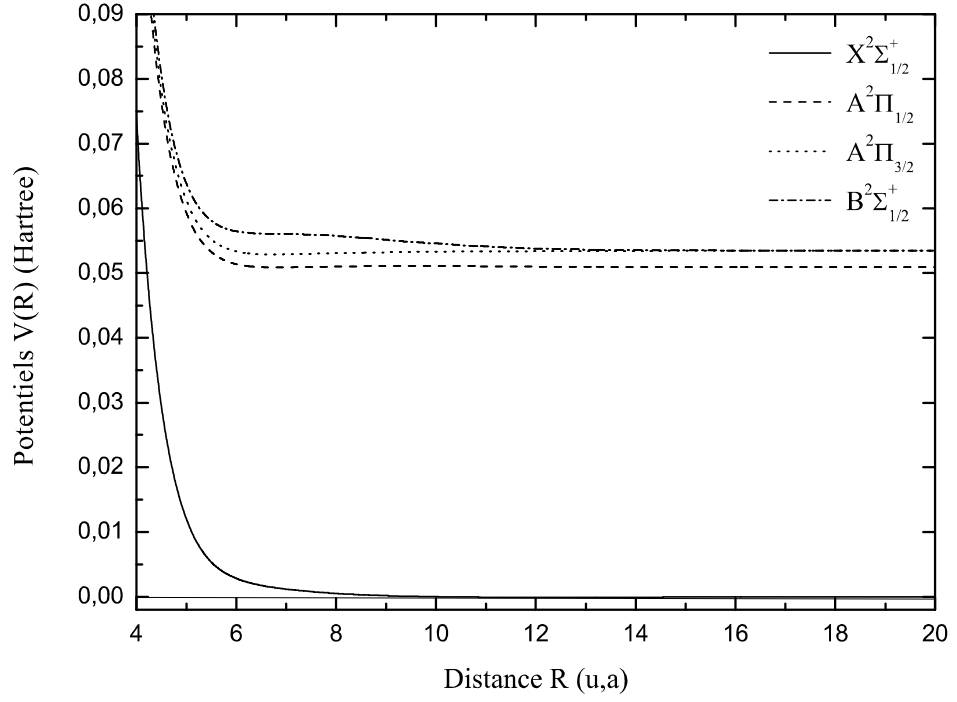


FIG. 2-3: Courbes d'énergie potentielle $V(R)$ (en u.a) de l'état fondamental $X^2\Sigma_{1/2}^+$ et des états excités $A^2\Pi_{1/2}$, $A^2\Pi_{3/2}$ et $B^2\Sigma_{1/2}^+$ du système CsNe.

Nous présentons dans le tableau 2.2 certaines valeurs des points ab initio obtenus par Blank et al. [26], que nous avons utilisées pour la construction de nos courbes d'énergie potentielle.

TAB. 2.2: Quelques valeurs de l'énergie potentielle $V(R)$ calculées pour les états moléculaires du système CsNe .

R(a.u)	Potentiels $V(R)$ (Hartree)			
	$X^2\Sigma_{1/2}^+$	$A^2\Pi_{1/2}$	$A^2\Pi_{3/2}$	$B^2\Sigma_{1/2}^+$
3	0.44627	0.49194	0.49372	0.49607
3.5	0.18597	0.23249	0.2343	0.2369
4	0.07427	0.1209	0.12278	0.12521
4.5	0.02933	0.07619	0.07812	0.08051
5	0.01193	0.05924	0.06119	0.06379
5.5	0.00534	0.05324	0.0552	0.05808
6	0.00283	0.05136	0.05334	0.05645
6.5	0.00176	0.05091	0.0529	0.05612
7	0.0012	0.05088	0.05289	0.05607
7.5	8.17432×10^{-4}	0.05094	0.05297	0.05597
8	5.3733×10^{-4}	0.05101	0.05306	0.05577
8.5	3.3206×10^{-4}	0.05105	0.05314	0.05549
9	1.87417×10^{-4}	0.05108	0.0532	0.05516
9.5	8.93877×10^{-4}	0.05109	0.05325	0.05485
10	2.52276×10^{-4}	0.05108	0.05329	0.05455
12	-5.8373×10^{-5}	0.05099	0.05337	0.05379
14	-4.22617×10^{-5}	0.05094	0.05341	0.05354
16	-1.98458×10^{-5}	0.05092	0.05344	0.05347
18	-9.49693×10^{-6}	0.05092	-0.05345	0.05345
20	-4.83878×10^{-6}	0.05093	0.05345	0.05345
22	-2.3091×10^{-6}	0.05093	0.05345	0.05345
24	-1.00425×10^{-6}	0.05093	0.05346	0.05346
26	-4.23285×10^{-7}	0.05093	0.05346	0.05346
28	-1.90482×10^{-7}	0.05093	0.05346	0.05346
30	-9.822×10^{-8}	0.05093	0.05346	0.05346

2.1.2 Caractérisation des potentiels

A. Constantes spectroscopiques

La détermination des constantes spectroscopiques spécifiques, telles que la distance d'équilibre R_e et la profondeur d'équilibre D_e (énergie de dissociation) pour chaque symétrie moléculaire, est essentielle pour assurer la validité et la fiabilité des courbes d'énergie potentielle que nous avons obtenues.

D'après notre construction des courbes d'énergie potentielle du système CsNe, l'état fondamental $X^2\Sigma_{1/2}^+$ montre un comportement fortement répulsif présente un profondeur de puits $D_e = -12.95 \text{ cm}^{-1}$ à la position d'équilibre $R_e = 6.46 \text{ Å}$ ($12.24a_0$). Cependant, Medvedev et al. [30], utilisant les calculs de clusters couplés (CCSDT) [31] avec un ensemble de base complet (CBS), ont trouvé $D_e = 5.93 \text{ cm}^{-1}$ et $R_e = 6.37 \text{ Å}$. De plus, en appliquant la méthode d'interaction de configurations multi-références (MRCI), Kobayashi et ses collaborateurs [32] ont déterminé $D_e = 7.93 \text{ cm}^{-1}$ et $R_e = 6.46 \text{ Å}$. Toutes ces valeurs sont du même ordre de grandeur.

L'état excité $A^2\Pi_{1/2}$ se caractérise principalement par une répulsion, avec une énergie de dissociation $D_e = 14.05 \text{ cm}^{-1}$ et une distance d'équilibre $R_e = 3.59 \text{ Å}$ ($6.79a_0$). à l'inverse, l'état $A^2\Pi_{3/2}$ possède un puits relativement peu profond, avec $D_e = 128.53 \text{ cm}^{-1}$ situé à $R_e = 3.57 \text{ Å}$ ($6.74a_0$). Ces valeurs sont proches de celles obtenues par Czuchaj et al. [33] pour l'état moléculaire $A^2\Pi$, ou ils avaient utilisé la technique du pseudopotentiel l-dependent sans inclure l'interaction spin-orbite obtenant $D_e = 115 \text{ cm}^{-1}$ et $R_e = 6.3a_0$.

L'état $B^2\Sigma_{1/2}^+$ est presque purement répulsif, avec une énergie très faible $D_e = 0.73 \text{ cm}^{-1}$ situé à une grande distance interatomique $R_e = 10.38 \text{ Å}$ ($19.62a_0$). Ces deux valeurs sont proches de celles rapportées par Czuchaj et al. [33], à savoir $D_e = 1 \text{ cm}^{-1}$ et $R_e = 20a_0$.

Une comparaison approfondie était fait par Kobayashi et al [32], où les auteurs ont déterminé les courbes d'énergie potentielle (PECs) des quatre états de plus basse énergie du système CsNe en utilisant la méthode MRCI avec plusieurs ensembles de bases, puis les ont comparées à celles obtenues par Blanck et al [26]. Ils ont montré que la forme des courbes d'énergie potentielle reste identiques lorsqu'un même ensemble de bases est employé. En revanche, ils ont observé que les courbes d'énergie potentielle PECs de l'état $B^2\Sigma_{1/2}^+$ déterminées à l'aide d'un ensemble de bases étendu (AV5Z), sont situées à des énergies légèrement plus basses que celles obtenues

avec l'ensemble de bases def2.

Afin de simplifier la comparaison, toutes les valeurs précédemment obtenues ont été rassemblées dans le tableau 2.3.

TAB. 2.3: Comparaison des paramètres spectroscopiques du système CsNe pour les quatre états de plus basse énergie .

Etat moléculaire	D_e (cm ⁻¹)	R_e (Å)	R_e (a ₀)	Références
$X^2\Sigma_{1/2}^+$	12.95	6.46	12.24	Nos calculs
	5.93	6.37	—	[30]
	7.93	6.46	—	[32]
$A^2\Pi_{1/2}$	14.05	3.59	6.79	Nos calculs
$A^2\Pi_{3/2}$	128.53	3.57	6.74	Nos calculs
$A^2\Pi$	115	—	6.3	[33]
$B^2\Sigma_{1/2}^+$	0.73	10.38	19.62	Nos calculs
	1	—	20	[33]

B. Etats rotationnels–vibrationnels

Le calcul des états rotationnels vibrationnels liés et/ou quasi-liés est l'une des méthodes employées pour évaluer l'exactitude des potentiels que nous avons développés dans le Chapitre précédent. Avant de présenter les résultats de nos calculs, nous rappelons brièvement ci-dessous le processus quantique de rotation et de vibration des molécules diatomiques.

L'état rotationnel–vibrationnel d'un dimère est entièrement défini par son énergie $E(v, J)$ et par les nombres quantiques vibrationnel v et rotationnel J , prenant tous deux des valeurs entières positives ou nulles. La théorie quantique prédit que ces énergies sont les valeurs propres de l'équation de Schrödinger radiale 1.46, dont la résolution numérique est indispensable pour obtenir des résultats quantitatifs

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} \Phi_{\nu, J}(R) + \left[V(R) + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} \right] \Phi_{\nu, J}(R) = E_{\nu, J} \Phi_{\nu, J}(R). \quad (2.1)$$

Dans le cas d'une molécule diatomique en rotation-vibration, l'énergie vibrationnelle peut être décomposée en deux contributions distinctes

$$E(\nu, J) = G(\nu, J = 0) + F_v(J) \quad (2.2)$$

$G(\nu, J = 0)$ correspond à l'énergie vibrationnelle de la molécule dans son état de rotation le plus bas ($J = 0$). Le terme $F_v(J)$, exprimé sous forme d'un développement en puissances de $J(J + 1)$ conformément à [36], rend compte de l'influence de la rotation sur l'énergie vibrationnelle.

$$F_v(J) = B_v J(J + 1) - D_v [J(J + 1)]^2 + H_v [J(J + 1)]^3 + \dots \quad (2.3)$$

avec B_v représentant la constante de rotation et $D_v, H_v \dots$ représentant les constantes de distorsion centrifuge.

Etats sans rotation Lorsque les états électroniques sont liés, le profil du potentiel $V(R)$ en fonction de la distance R montre un minimum $V(R_e) = -D_e$ à la distance d'équilibre R_e . Dans ce cas, le potentiel $V(R)$ peut être approximé par un développement limité en puissances de la différence $(R - R_e)$ autour du point $R = R_e$

$$V(R) = -D_e + (R - R_e) \left(\frac{dV(R)}{dR} \right)_{R=R_e} + \frac{1}{2} (R - R_e)^2 \left(\frac{d^2V(R)}{dR^2} \right)_{R=R_e} + \dots \quad (2.4)$$

Le deuxième terme du développement en série s'annule puisque le potentiel présente un extremum en R_e . Ainsi, en ne considérant que les termes du second ordre, le potentiel s'écrit

$$V(R) = -D_e + \frac{1}{2} k (R - R_e)^2 \quad (2.5)$$

Avec

$$k = \left. \frac{d^2V(R)}{dR^2} \right|_{R=R_e} \quad (2.6)$$

Lorsque la rotation du diatome est négligeable, c'est-à-dire que le moment angulaire J est nul ($J = 0$), l'équation radiale 2.1 se réduit à celle d'un oscillateur harmonique, et l'énergie de

vibration sera donc donnée par [37] :

$$G_{\text{vib}} = G(v, J = 0) = \hbar\omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right), \quad (2.7)$$

Le nombre quantique de vibration est représenté par ν , qui ne peut prendre que des valeurs entières, et $\omega_e = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ définit la pulsation de vibration, k étant la constante de raideur et μ la masse effective.

Dans cette approximation, les niveaux d'énergie sont remarqués comme étant équidistants. En réalité, ces niveaux d'énergie ne sont pas uniformément espacés, mais ils se rapprochent de plus en plus à mesure que le nombre quantique de vibration ν augmente. Pour une description plus précise des énergies de vibration, il est nécessaire d'inclure les termes d'ordre supérieur dans le développement du potentiel. L'énergie vibrationnelle G_{vib} peut alors être exprimée sous la forme d'une série en puissances de $(\nu + \frac{1}{2})$

$$G_{\text{vib}} = \hbar\omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \quad (2.8)$$

Avec $\omega_e x_e$ et $\omega_e y_e$ représentant les premiers coefficients liés à l'anharmonicité [38].

Etats sans vibration On peut simplifier l'équation de Schrödinger 1.41 en séparant la partie radiale et la partie angulaire du problème. Lorsque la distance internucléaire R est définie, nous retrouvons un problème avec deux variables angulaires θ et φ , et l'équation devient une équation d'onde purement angulaire

$$\left(\frac{\mathbf{J}^2}{2\mu R^2} - E_{\text{rot}} \right) Y_J^m(\theta, \phi) = 0. \quad (2.9)$$

Il résulte de cette équation

$$\mathbf{J}^2 Y_J^m(\theta, \phi) = J(J+1) \hbar^2 Y_J^m(\theta, \phi) \quad (2.10)$$

$$= 2\mu R^2 E_{\text{rot}} Y_J^m(\theta, \phi), \quad (2.11)$$

Les énergies de rotation peuvent alors s'écrire sous la forme :

$$E_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} J(J+1) \quad (2.12)$$

$$\equiv BJ(J+1) \quad (2.13)$$

où

$$B = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \quad (2.14)$$

Résultats Après quelques modifications appropriées, nous avons adopté le sous-programme Automatic Levels Funder (*ALF*), implémentée dans le package LeRoy's Level.v 7.4 [39]. Cette sous-programme calcule les fonctions d'onde et les énergies liées de chaque niveau (v, j) nécessaires pour le calcul des éléments de la matrice de transition. Les calculs révèlent un nombre très limité de niveaux vibrationnels sans rotation pour les courbes de potentiel $X^2\Sigma_{1/2}^+$, $A^2\Pi_{1/2}$ et $B^2\Sigma_{1/2}^+$, pouvant respectivement contenir 5, 2 et 1 niveau. Tandis que la courbe $A^2\Pi_{3/2}$ peut contenir jusqu'à 12 niveaux vibrationnels. Nous avons répertorié dans le Tableau 2.4 les énergies obtenues en cm^{-1} pour ces niveaux vibrationnels sans rotation.

TAB. 2.4: Niveaux vibrationnels sans rotation $E(v, J = 0)$ en cm^{-1} pour les états doublets du système CsNe.

v	$X^2\Sigma_{1/2}^+$	$A^2\Pi_{1/2}$	$A^2\Pi_{3/2}$	$B^2\Sigma_{1/2}^+$
0	-10.417	0.372	-112.434	-0.161
1	-6.009	22.783	-85.40	
2	-2.754		-63.839	
3	-0.868		-46.622	
4	-0.044		-33.192	
5			-23.256	
6			-16.141	
7			-10.619	
8			-6.125	
9			-2.799	
10			-0.867	
11			-0.010	

2.1.3 Différences de potentiel

Les ailes lointaines des spectres d'absorption et d'émission, affectées par l'élargissement de pression, présentent souvent des structures satellitaires. Selon la théorie classique basée sur les différences de potentiel [34], ces satellites apparaissent lorsque les courbes de différence de potentiel entre l'état fondamental $X^2\Sigma_{1/2}^+$ et un état excité à savoir : $A^2\Pi_{1/2}$, $A^2\Pi_{3/2}$ et $B^2\Sigma_{1/2}^+$ atteignent un extremum (maximum ou minimum). La figure 2-4 montre les courbes de différence de potentiel en fonction de la distance internucléaire R , convertie en longueur d'onde λ . D'après ces courbes, un satellite devrait apparaître dans l'aile bleue de la raie D_2 du spectre d'absorption, proche de $\lambda = 825 \text{ nm}$, résultant des transitions $X^2\Sigma_{1/2}^+ - B^2\Sigma_{1/2}^+$.

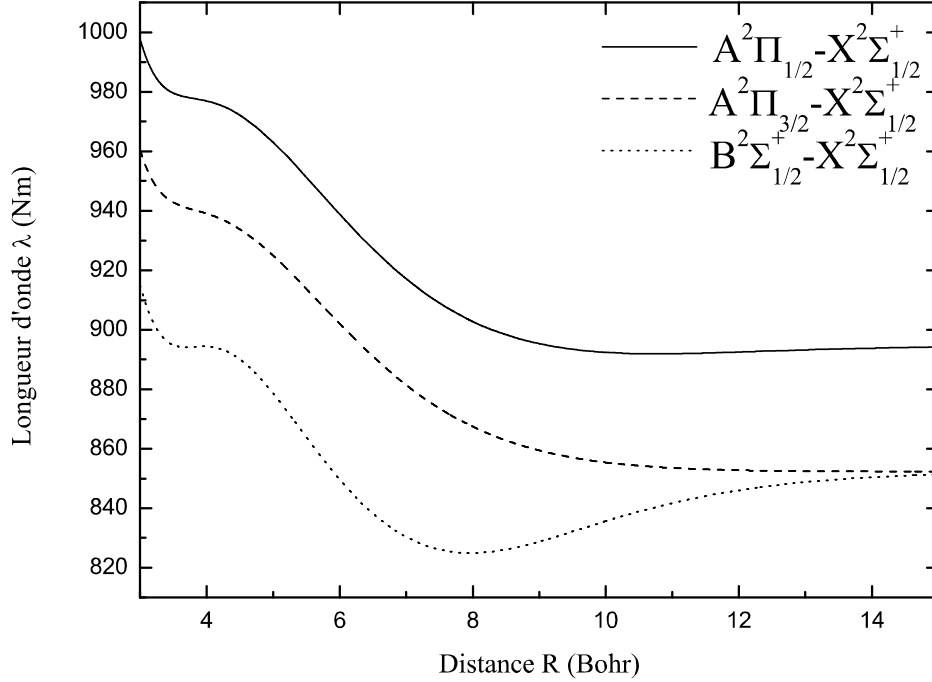


FIG. 2-4: Différences d'énergies potentielles $A^2\Pi_{1/2} - X^2\Sigma^+_{1/2}$, $A^2\Pi_{3/2} - X^2\Sigma^+_{1/2}$ et $B^2\Sigma^+_{1/2} - X^2\Sigma^+_{1/2}$ en fonction de la distance internucléaire R du système CsNe.

2.2 Moments dipolaires de transition

Le système étudié est une molécule diatomique formée par l'atome de césium Cs et l'atome de néon Ne, séparés par une distance internucléaire R. La molécule présente un moment dipolaire lorsque la répartition des charges positives et négatives n'est pas symétrique autour des deux noyaux. Lors d'une transition radiative entre un état électronique fondamental et un état électronique excité, ce moment dipolaire devient un moment dipolaire de transition. Celui-ci permet de décrire le passage entre les deux états et joue un rôle essentiel dans l'étude des phénomènes d'absorption et d'émission.

Pour déterminer les moments dipolaires de transition $D_{\Sigma-\Pi_{1/2}}$, $D_{\Sigma-\Pi_{3/2}}$ et $D_{\Sigma-\Sigma}$, associé aux transitions de l'état fondamental $X^2\Sigma^+_{1/2}$ vers les états excités $A^2\Pi_{1/2}$, $A^2\Pi_{3/2}$ et $B^2\Sigma^+_{1/2}$, nous avons utilisé les points ab initio calculés par Blank et al [26].

Pour les courtes distances, ces points ont été ajustés par une relation linéaire avec la distance

R, comme le montre l'expression suivante :

$$D(R) \sim a + bR \quad (2.15)$$

Les paramètres constants a et b sont obtenus à partir de la construction des moments dipolaires de transition.

À grande distance, cette relation se raccorde à la formule asymptotique de Chu et Dalgarno [35] :

$$D(R) = D_{\infty} + \frac{A}{R^3} \quad (2.16)$$

La valeur asymptotique D_{∞} atteinte par $D(R)$ lorsque la distance R devient infinie. Cette valeur asymptotique D_{∞} joue un rôle important dans les propriétés du satellite attendu.

Afin de déterminer les paramètres A et D_{∞} nous avons imposé par un procédé de lissage que les valeurs des moments dipolaires de transition (TDMs) à grandes distances adoptent une forme fonctionnelle analogue à celle donnée par l'équation 2.16. Nous obtenons ainsi $D_{\infty} = 3.51a_0$. Les constantes correspondantes sont : $A = 0.9845$ pour la transition $\Sigma - \Pi_{1/2}$, $A = 5.4569$ pour $\Sigma - \Pi_{3/2}$ et $A = 5.5061$ pour $\Sigma - \Sigma$.

Les courbes des moments dipolaires de transition (TDMs) construites dans ce travail sont représentées à la figure 2-5. Le tableau 2.5 rassemble quelques valeurs représentatives des points ab initio utilisés dans cette construction .

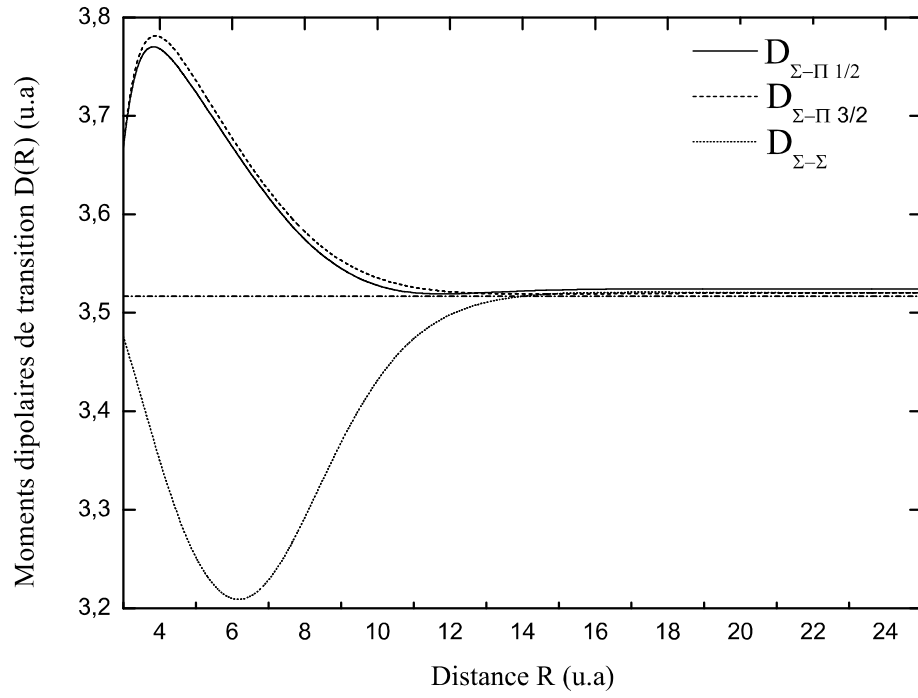


FIG. 2-5: Moments dipolaires de transition $D_{\Sigma-\Pi_{1/2}}$, $D_{\Sigma-\Pi_{3/2}}$ et $D_{\Sigma-\Sigma}$ en fonction de la distance internucléaire R du système CsNe.

TAB. 2.5: Quelques valeurs des points ab initio des moments dipolaires de transition $D(R)$, en (u.a), utilisés pour les constructions TDMs du système CsNe.

<i>Distance</i>		<i>Doublets</i>	
$R(\text{u.a.})$	$A^2\Pi_{1/2} \leftarrow X^2\Sigma_{1/2}^+$	$A^2\Pi_{3/2} \leftarrow X^2\Sigma_{1/2}^+$	$B^2\Sigma_{1/2}^+ \leftarrow X^2\Sigma_{1/2}^+$
3.0	3.667911	3.669828	3.475767
3.5	3.759908	3.767771	3.413763
4.0	3.768359	3.780797	3.350132
4.5	3.749774	3.763334	3.294687
5.0	3.724280	3.736246	3.251916
5.5	3.696748	3.706736	3.223302
6.0	3.668938	3.677518	3.209920
6.5	3.642091	3.649899	3.212098
7.0	3.617076	3.624598	3.228602
7.5	3.594535	3.602099	3.256573
8.0	3.574821	3.582602	3.292005
8.5	3.558322	3.566362	3.330517
9.0	3.545094	3.553297	3.368206
9.5	3.535033	3.543151	3.402332
10.0	3.527860	3.535530	3.431434
11.0	2.562136		2.319370
12.0	2.439233		2.329676
13.0	2.369980		2.335345
14.0	2.342959		2.340627
15.0	2.356355		2.342892
16.0	2.359554		2.344131
17.0	2.357813		2.344958
18.0	2.355846		2.345604
19.0	2.353398		2.346610
20.0	2.351956		2.347247
21.0	2.350997		2.347559
22.0	2.350655		2.347654

2.3 Vérification des constructions

Afin de garantir la cohérence et la fiabilité des résultats associés aux courbes d'énergie potentielle et aux moments dipolaires de transition, nous procédons au calcul de paramètres physiques fondamentaux, notamment les durées de vie des états excités. Cette procédure de validation, nécessaire avant l'évaluation des coefficients d'absorption et d'émission, est essentielle pour assurer la précision des traitements ultérieurs et la solidité des résultats finaux.

2.3.1 Durées de vie des états excités

Dans le cadre de la mécanique quantique, la durée de vie τ associée au niveau vibrationnel-rotationnel (ν', J') est donnée par l'inverse du coefficient d'émission spontanée $A(\nu', J')$ [22]. Elle s'exprime donc par la relation suivante.

$$\tau = \frac{1}{A(\nu', J')} \quad (2.17)$$

En supposant que les moments angulaires satisfont $J' = J'' = J$, le taux d'émission spontanée relatif à la transition du niveau lié (ν', J') de l'état excité $A^2\Pi_{3/2}$ vers les états continus de l'état fondamental $X^2\Sigma_{1/2}^+$ est exprimé par la relation suivante [40]. [47], [48]

$$\mathcal{A}(\nu', J) = \frac{64\pi^4}{3hc^3} g \int_0^\infty \nu^3 |\langle \psi_{\nu', J} | D(R) | \psi_{\epsilon'', J} \rangle| d\epsilon'' \quad (2.18)$$

avec g désigne la dégénérescence de l'état électronique, h la constante de Planck et c la vitesse de la lumière. Les fonctions d'onde $\psi_{\nu', J}$ et $\psi_{\epsilon'', J}$ sont obtenues comme solutions de l'équation de Schrodinger radiale associée aux états liés, tandis que $\psi_{\epsilon'', J}$ désignent les solutions de cette même équation radiale pour les états libres.

Quelques valeurs des durées de vie radiatives obtenues à partir de nos calculs sont présentées dans le Tableau 2.6. En général, il est possible d'estimer la durée de vie de la raie de résonance $D_2(6p^2P_{3/2} - 6s^2S_{1/2})$ de l'atome de césium isolé en considérant les états vibrationnels les plus élevés sans rotation, proches de la limite de dissociation. Dans cette situation, la valeur indiquée en gras dans le Tableau 2.6 correspond à la durée de vie de l'état $6p^2P_{3/2}$.

Notre valeur calculée de 30.978 ns, est très proche des valeurs expérimentales 30.499 ± 0.07 ns rapportées par Rafac et al. [41], et 30.41 ± 0.03 ns par Young et al. [42]. Elle est également en bon accord avec la valeur théorique 30.39 ± 0.06 ns déterminée par [43]. La valeur recommandée

par le NIST est 30.52 ns [29].

TAB. 2.6: Durées de vie (en ns) de certains niveaux ro-vibrationnels de l'état $A \ ^2\Pi_{3/2}$.

v'	J'				
	0	10	20	30	40
0	25.796	25.779	25.732	25.635	25.462
1	45.617	49.104	43.545	30.086	25.132
2	44.010	48.114	32.754	25.121	
3	42.209	46.422	26.147	24.842	
4	36.405	43.703	25.104	21.036	
5	27.018	34.100	25.414	14.496	
6	25.777	29.662	25.440		
7	25.508	25.730	25.194		
8	25.267	24.725			
9	25.087	24.693			
10	24.902	13.018			
11	30.988				

Chapitre 3

Résultats et discussion

Ce chapitre est consacré à l'étude des profils spectraux d'absorption et d'émission du système CsNe. L'analyse de ces profils permet de mettre en évidence l'influence de l'élargissement de pression sur la forme des raies spectrales ainsi que sur le comportement de leurs ailes lointaines.

Une comparaison avec des travaux antérieurs est ensuite réalisée afin de vérifier la cohérence de notre approche et d'apprécier la qualité des résultats obtenus. Cette analyse comparative permet également de situer notre étude par rapport aux données disponibles dans la littérature.

Nous passons maintenant à la description détaillée de la méthode de calcul. À partir des équations 1.49, 1.50, 1.51 et 1.52, nous avons déterminé les paramètres représentatifs de l'élargissement par pression, en particulier les coefficients réduits d'absorption et d'émission en fonction de la température. Les calculs ont été réalisés pour des températures comprises entre 323 et 3000 K, dans le domaine spectral s'étendant de 820 à 960 nm, avec une résolution $\Delta\nu = 10 \text{ cm}^{-1}$.

L'ensemble des niveaux rovibrationnels liés et quasi-liés a été inclus dans le traitement numérique. Dans le cas des transitions libre-libre, un nombre quantique de rotation maximal $J_{\text{max}} = 250$ a été retenu, ce choix s'avérant suffisant pour obtenir des spectres élargis convergents sur tout l'intervalle de températures considéré.

Par ailleurs, le calcul des intégrales libre-libre portant sur ϵ'' dans l'équation 1.50 et sur ε'' dans l'équation 1.51 a été effectué à l'aide de la quadrature de Gauss-Laguerre avec 100 points de pondération. Ces intégrales présentant une divergence aux grandes distances internucléaires R , nous avons eu recours à la transformation proposée par Herman et Sando [44, 45] :

$$\langle \Phi_{v',J} | D(R) | \Phi_{\epsilon'',J} \rangle = \langle \Phi_{v',J} | [D(R) - D_\infty] | \Phi_{\epsilon'',J} \rangle + D_\infty \frac{\langle \Phi_{v',J} | \Delta V(R) | \Phi_{\epsilon'',J} \rangle}{\epsilon'' - \epsilon'} \quad (3.1)$$

3.0.2 Profils spectraux d'absorption

Les profils d'absorption du système CsNe analysés dans ce travail ont été obtenus à partir d'un traitement entièrement quantique, garantissant une description cohérente des mécanismes responsables de l'élargissement collisionnel. Les résultats correspondants sont présentés dans les figures 3-1 à 3-4. L'analyse se concentre en premier lieu sur les spectres partiels situés autour de la longueur d'onde associée à la raie D₁, $\lambda_{D_1} = 894.3 \text{ nm}$, illustrés plus particulièrement dans les figures 3-1 et 3-2. Comme indiqué précédemment, les profils d'absorption liés à la raie D₁ élargie résultent exclusivement des transitions libre-libre reliant l'état fondamental $X^2\Sigma_{1/2}^+$ à l'état excité $A^2\Pi_{1/2}$. L'évolution de ces profils en fonction de la température constitue ainsi un indicateur direct du comportement de ces transitions dans les conditions thermiques considérées.

Pour une analyse plus précise, l'effet de la température a été examiné de manière progressive afin de suivre les modifications éventuelles des formes spectrales et des intensités d'absorption. La figure 3-1 présente les spectres partiels correspondant à la raie D₁ pour trois températures distinctes, à savoir 323, 448 et 600 K. Ces profils se caractérisent par l'apparition d'ailes du côté rouge de la raie, dont l'intensité augmente légèrement avec l'élévation de la température. Ce comportement met en évidence une influence thermique modérée mais clairement observable sur l'absorption dans cette région spectrale.

À l'inverse, du côté bleu de la raie D₁, les structures observées décroissent rapidement. Leur intensité demeure faible et présente une dépendance très limitée vis-à-vis de la température. Ainsi, contrairement à l'aile rouge, cette partie du spectre apparaît peu sensible aux variations thermiques, ce qui se traduit par une évolution très réduite de ses caractéristiques lorsque la température augmente.

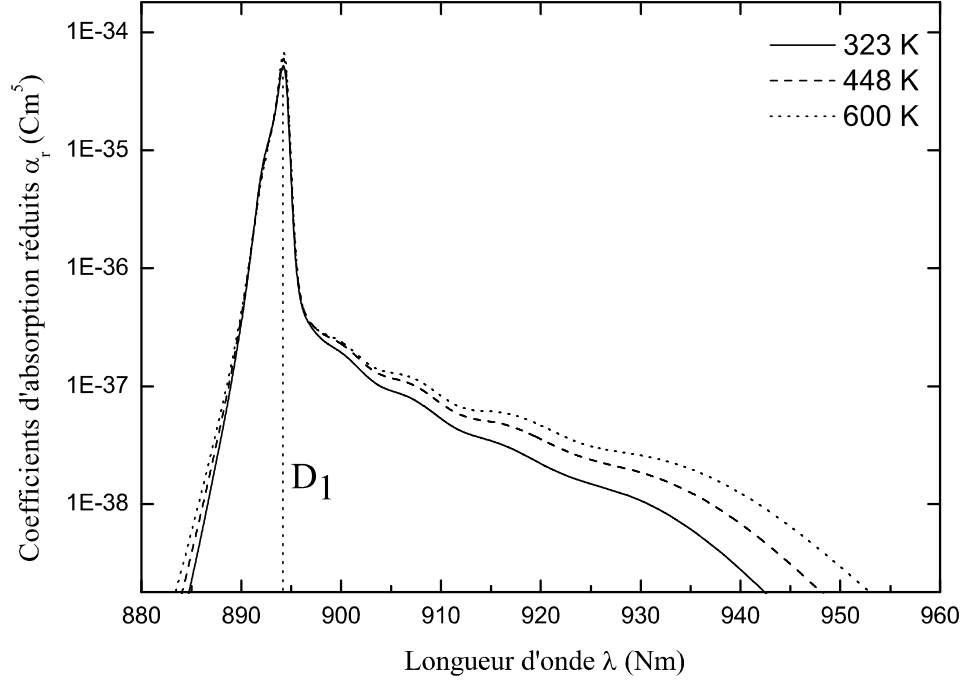


FIG. 3-1: Profils de photoabsorption du système CsNe autour de la raie D_1 élargie à basse températures.

L'étude est ensuite étendue à des températures plus élevées afin de compléter l'analyse du comportement thermique des profils d'absorption. Les spectres calculés pour $T = 1000, 2000$ et 3000 K sont présentés à la figure 3-2. Dans ce domaine de températures, la forme globale des profils spectraux reste pratiquement inchangée et l'augmentation des intensités demeure très faible. Ce résultat indique que l'influence de la température tend à se limiter lorsque des valeurs thermiques élevées sont atteintes.

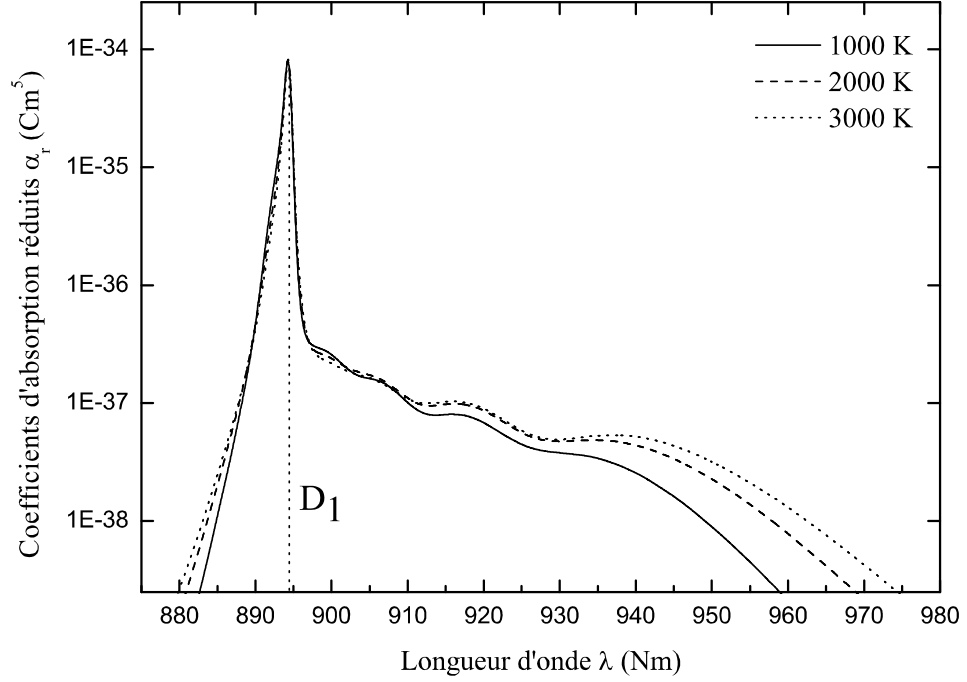


FIG. 3-2: Profils de photoabsorption du système CsNe autour de la raie D_1 élargie à haute températures.

On observe, à partir des figures 3-1 et 3-2, que la température influence principalement la raie D_1 aux basses et moyennes valeurs, par une légère augmentation des ailes rouges. À haute température, cet effet devient faible. L'élargissement de la raie D_1 est ainsi dominé par les transitions libre-libre.

Après l'analyse de la raie D_1 , les profils d'absorption autour de la raie D_2 , correspondant à la longueur d'onde $\lambda_{D_2} = 850.1$ nm, ont été étudiés pour les mêmes températures. Les résultats sont présentés dans les figures 3-3 et 3-4 et correspondent aux transitions $X^2\Sigma_{1/2}^+ \rightarrow A^2\Pi_{3/2}$ et $X^2\Sigma_{1/2}^+ \rightarrow B^2\Sigma_{1/2}^+$. Seuls les processus libre-libre $X^2\Sigma_{1/2}^+ \rightarrow A^2\Pi_{3/2}$, libre-libre $X^2\Sigma_{1/2}^+ \rightarrow B^2\Sigma_{1/2}^+$, ainsi que le processus lié-libre $X^2\Sigma_{1/2}^+ \rightarrow A^2\Pi_{3/2}$, ont été pris en compte pour la construction des profils d'absorption élargis de la raie D_2 .

Les figures 3-3 et 3-4 montrent clairement la présence d'ailes spectrales, du côté bleu et du côté rouge de la raie D_2 , résultant du phénomène d'élargissement collisionnel. Les collisions entre les atomes de césium et de néon modifient les profils spectraux, et cet effet demeure

observable pour l'ensemble des températures étudiées.

L'examen détaillé de l'aile bleue révèle la présence d'une structure satellite située autour de $\lambda = 827$ nm. Cette structure est présente pour toutes les températures considérées et son intensité reste pratiquement indépendante de la température, conservant ses caractéristiques dès les basses températures ($T \leq 323$ K).

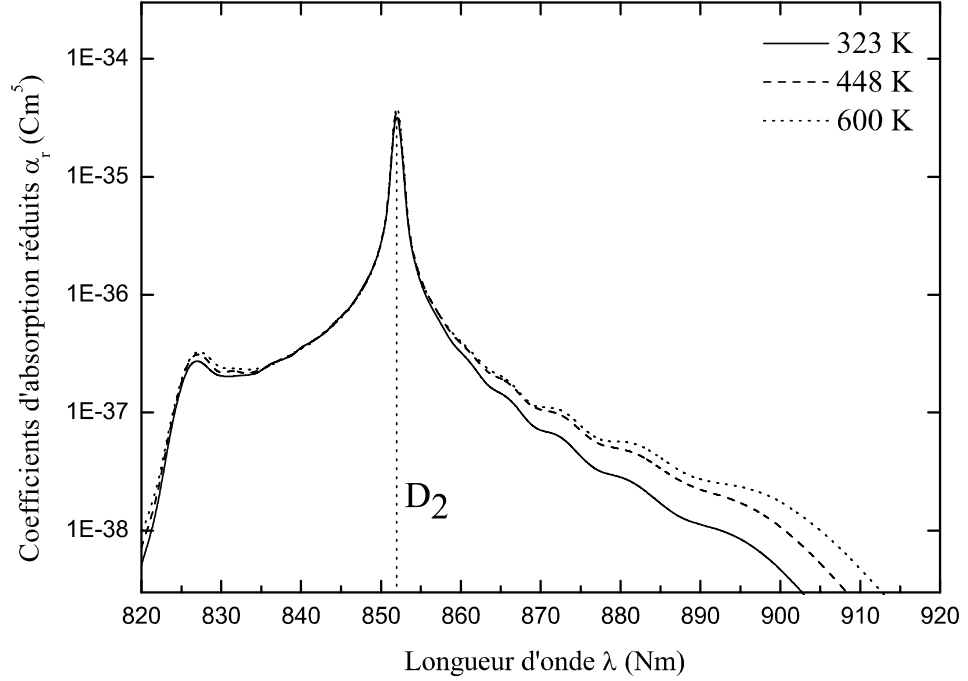


FIG. 3-3: Profils de photoabsorption du système CsNe autour de la raie D_2 élargie à basse températures.

À l'inverse, l'aile rouge montre une croissance significative de son intensité avec l'augmentation de la température, en particulier à $T = 3000$ K, où elle devient environ dix fois plus intense qu'à 2000 K. Ce contraste indique que l'aile rouge est beaucoup plus sensible aux variations thermiques que l'aile bleue.

Ainsi, les profils autour de D_2 montrent deux comportements différents : le satellite bleu reste presque inchangé et faiblement dépendant de la température, tandis que l'aile rouge augmente fortement avec la température, soulignant l'effet sélectif de la chaleur sur les différentes parties du spectre.

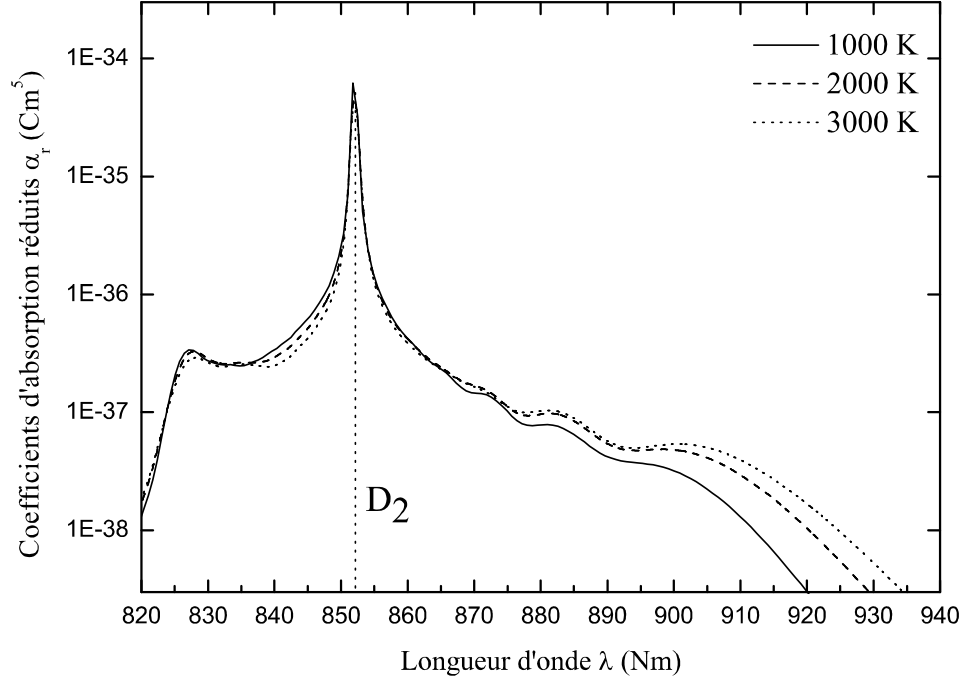


FIG. 3-4: Profils de photoabsorption du système CsNe autour de la raie D₂ élargie à haute températures.

Pour approfondir l'analyse, la figure 3-5 présente les contributions respectives des transitions $X^2\Sigma_{1/2}^+ \rightarrow A^2\Pi_{3/2}$ et $X^2\Sigma_{1/2}^+ \rightarrow B^2\Sigma_{1/2}^+$. Il apparaît que la transition $X^2\Sigma_{1/2}^+ \rightarrow B^2\Sigma_{1/2}^+$ domine les deux ailes et joue un rôle déterminant dans la formation de la structure satellite bleue. En revanche, la transition $X^2\Sigma_{1/2}^+ \rightarrow A^2\Pi_{3/2}$ n'intervient que dans l'aile rouge et sa contribution reste relativement faible, confirmant que chaque aile est associée à une transition spécifique. La température agit ainsi principalement sur l'intensité de l'aile rouge, tandis que l'aile bleue demeure stable.

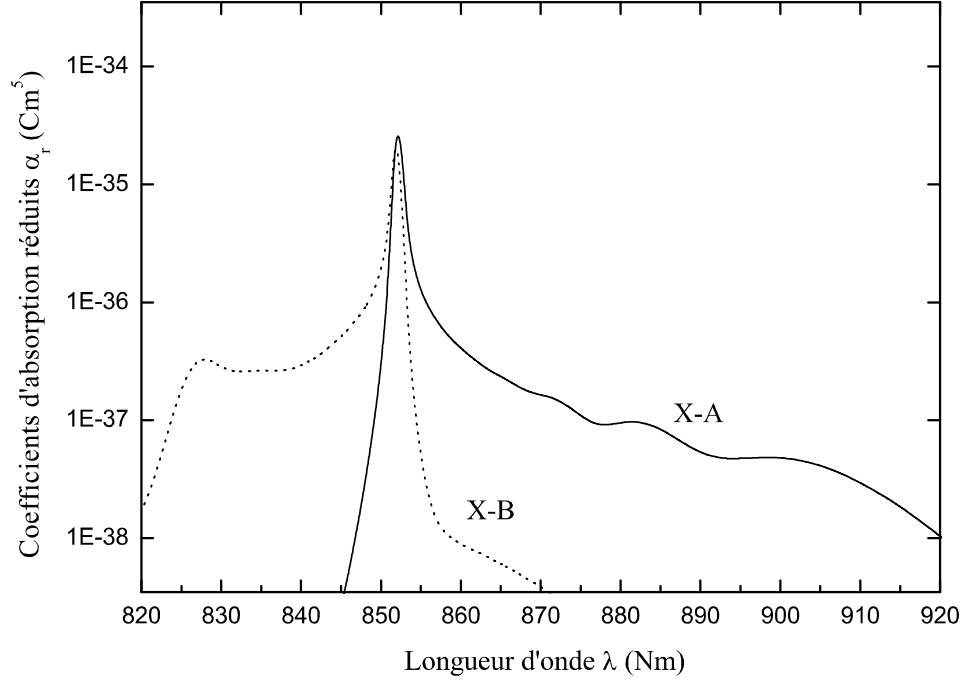


FIG. 3-5: Les contributions respectives des transitions $X^2\Sigma_{1/2}^+ \longrightarrow A^2\Pi_{3/2}$ et $X^2\Sigma_{1/2}^+ \rightarrow B^2\Sigma_{1/2}^+$.

Afin de compléter cette analyse, les contributions des transitions libre-libre et libre-lié pour la transition $X^2\Sigma_{1/2}^+ \rightarrow A^2\Pi_{3/2}$ sont explicitement affichées à la figure 3-6. L'examen de ces contributions montre que les termes correspondant aux transitions libre-lié sont négligeables sur l'ensemble du domaine spectral. Cela confirme que les spectres d'absorption du système CsNe autour des raies D₁ et D₂ sont essentiellement dominés par les transitions libre-libre, soulignant le rôle prépondérant de ces mécanismes dans l'élargissement collisionnel.

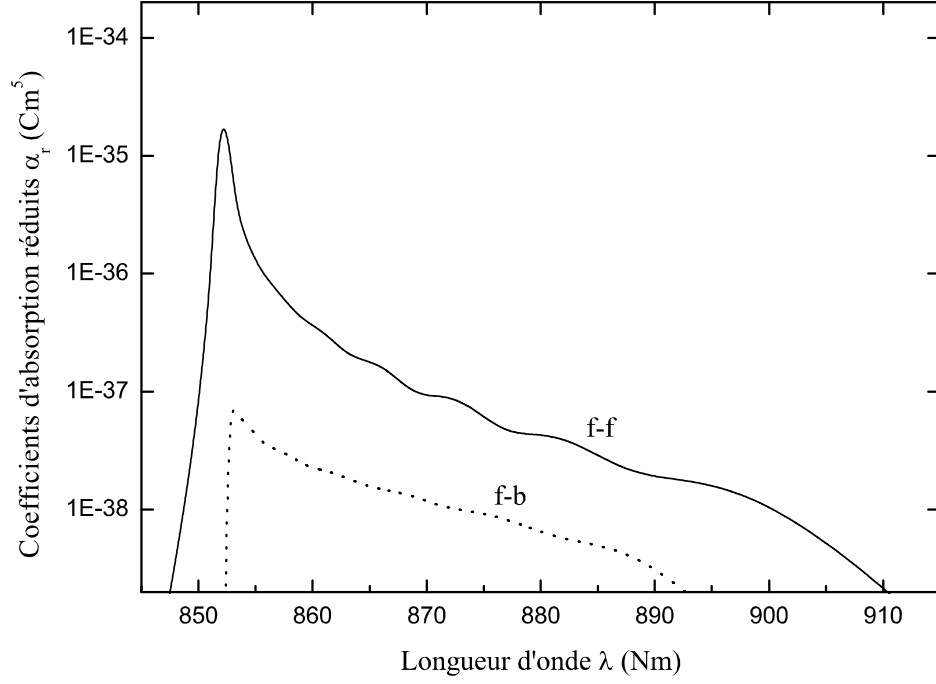


FIG. 3-6: Les contributions des transitions libre-libre et libre-lié pour la transition $X^2\Sigma_{1/2}^+ \rightarrow A^2\Pi_{3/2}$

Après avoir déterminé les contributions partielles des raies élargies D_1 et D_2 , il est donc possible de les rassembler pour former le profil d'absorption total des raies du césium perturbées par les atomes de néon dans l'état fondamental. Les spectres d'absorption totale de CsNe obtenus et leur comportement en fonction de la température, lorsque T varie de 323 à 3000 K, sont présentés dans la figure 3-7. D'après ces courbes, la structure satellite bleue croît très lentement avec la température. De plus, la température n'a aucune influence ni sur la position de la structure satellite, ni sur la forme globale des spectres d'absorption totale.

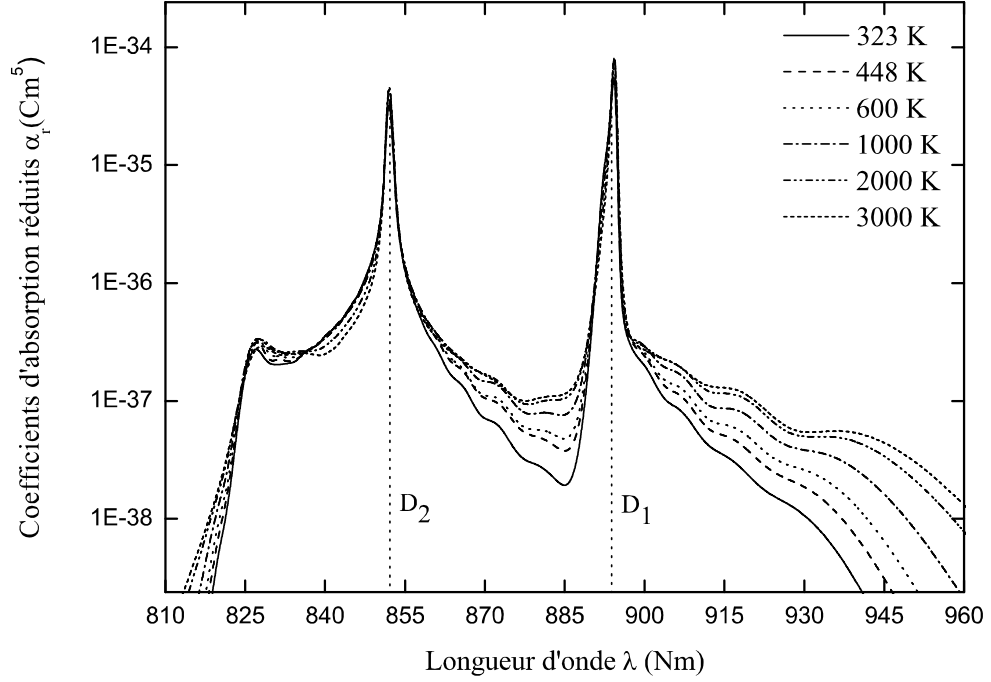


FIG. 3-7: Les spectres totaux de photoabsorption du système CsNe calculés à différentes températures.

3.0.3 Profils spectraux d'émission

Comme pour les profils d'absorption, les spectres d'émission autour de la raie D_1 sont exclusivement attribués aux transitions libre-libre $X^2\Sigma_{1/2}^+ \leftarrow A^2\Pi_{1/2}$. En ce qui concerne la raie D_2 , elle résulte principalement des transitions libre-libre $X^2\Sigma_{1/2}^+ \leftarrow B^2\Sigma_{1/2}^+$, ainsi que des transitions libre-libre et lié-libre $X^2\Sigma_{1/2}^+ \leftarrow A^2\Pi_{3/2}$. Cette distinction met en évidence l'importance de chaque type de transition dans la formation des profils spectraux d'émission et permet de relier directement les caractéristiques des spectres aux mécanismes microscopiques en jeu.

Les figures 3-8 et 3-9 présentent les profils d'émission autour de la raie D_1 pour six températures différentes. Les spectres montrent clairement des branches du côté rouge de la raie, dont la forme et l'intensité restent pratiquement inchangées avec l'augmentation de la température. Cette invariance met en évidence la stabilité thermique de cette composante spectrale et confirme le rôle prédominant des transitions libre-libre $X^2\Sigma_{1/2}^+ \leftarrow A^2\Pi_{1/2}$ dans le processus

d'émission.

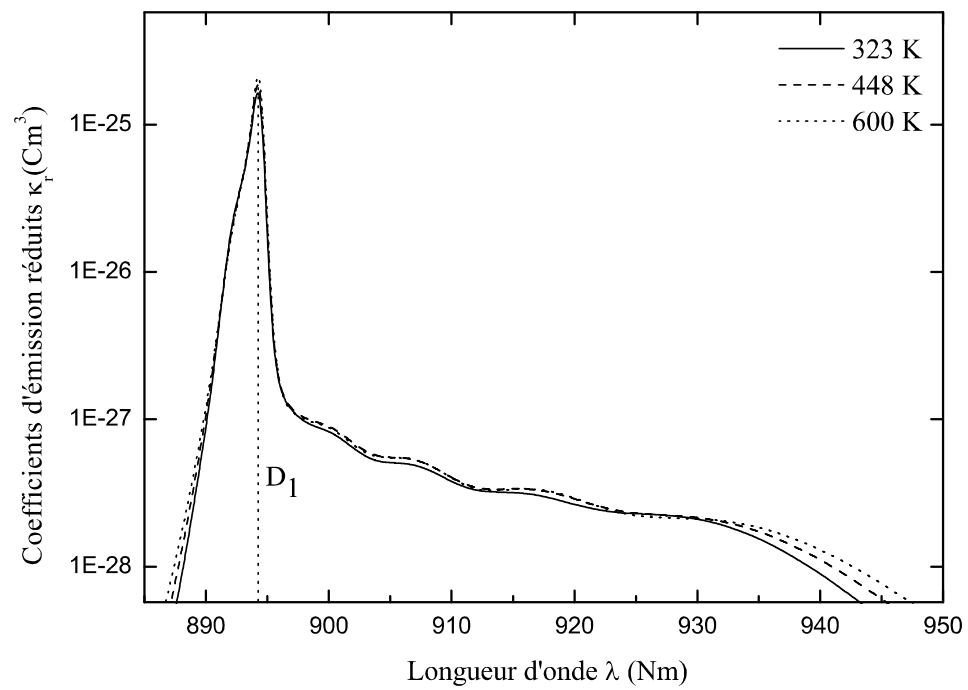


FIG. 3-8: Profils de photoémission du système CsNe à basse températures autour de la raie D_1 élargie.

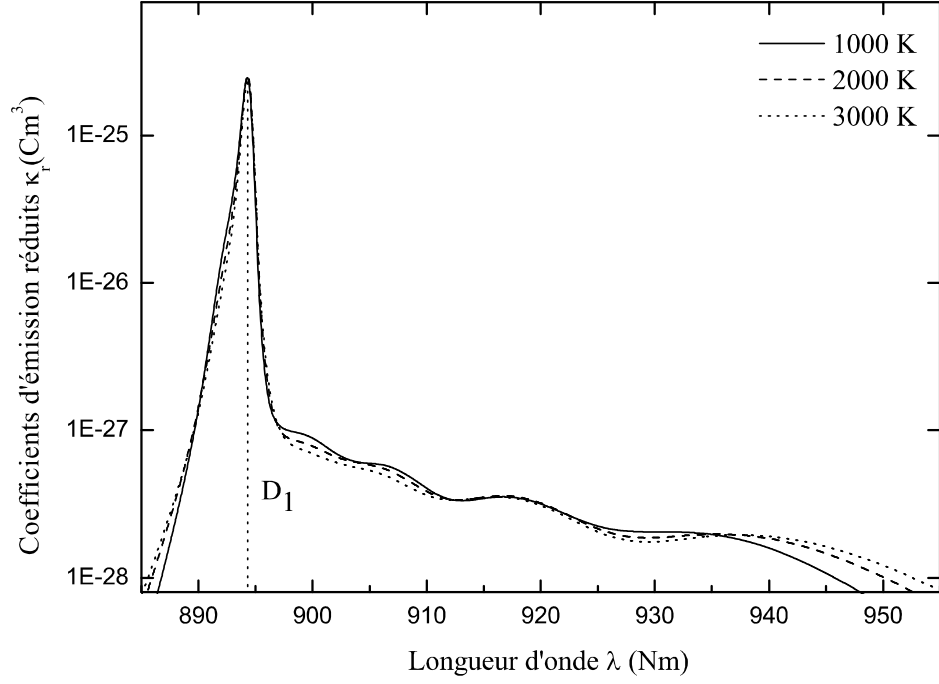


FIG. 3-9: Profils de photoémission du système CsNe à haute températures autour de la raie D_1 élargie.

De même, les profils d'émission autour de la raie D_2 , illustrés dans les figures 3-10 et 3-11, montrent la présence d'ailes rouge et bleue de part et d'autre de la raie de résonance. L'aile bleue présente une structure satellite localisée à $\lambda = 825$ nm, correspondant exactement à la position du satellite observé sur les spectres d'absorption. Cette similitude indique que les mêmes mécanismes d'élargissement collisionnel contrôlent la formation de cette structure dans les deux types de spectres, absorption et émission.

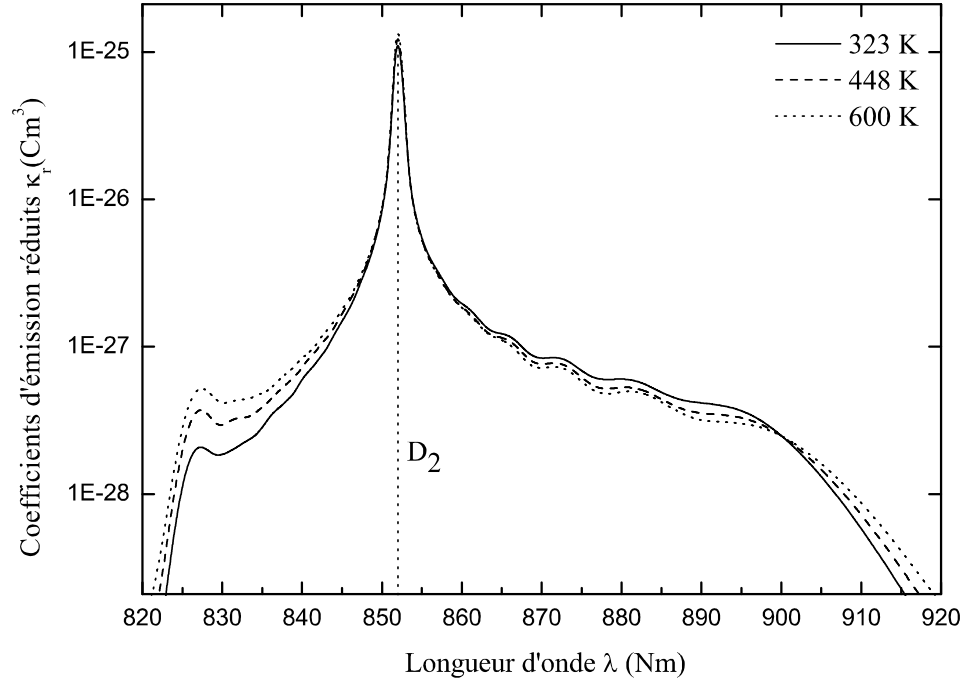


FIG. 3-10: Profils de photoémission du système CsNe à basse températures autour de la raie D₂ élargie.

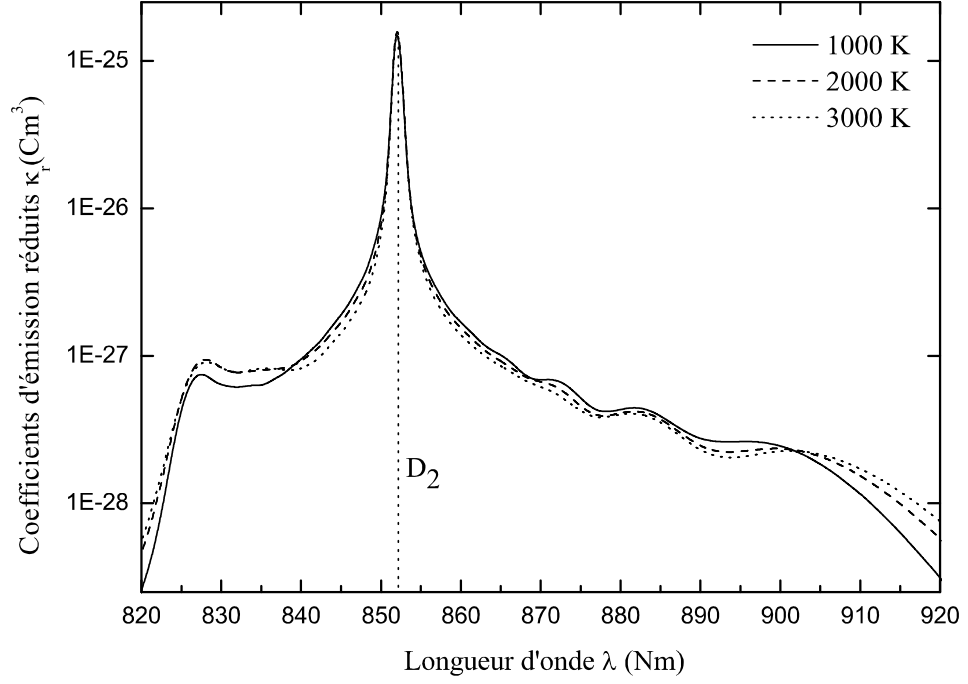


FIG. 3-11: Profils de photoémission du système CsNe à haute températures autour de la raie D₂ élargie.

À partir de la figure 3-12, il est également possible de constater que les transitions $X^2\Sigma_{1/2}^+ \leftarrow B^2\Sigma_{1/2}^+$ dominent fortement la forme du profil d'émission autour de la raie D₂. Ces transitions sont responsables de l'apparition de la structure satellite bleue. En revanche, les transitions lié-libre $X^2\Sigma_{1/2}^+ \leftarrow A^2\Pi_{3/2}$ ne constituent qu'une contribution très mineure, comme le confirme la figure 3-13. Cette analyse met en évidence la hiérarchie des contributions électroniques dans la formation des profils d'émission et l'influence différenciée de chaque transition

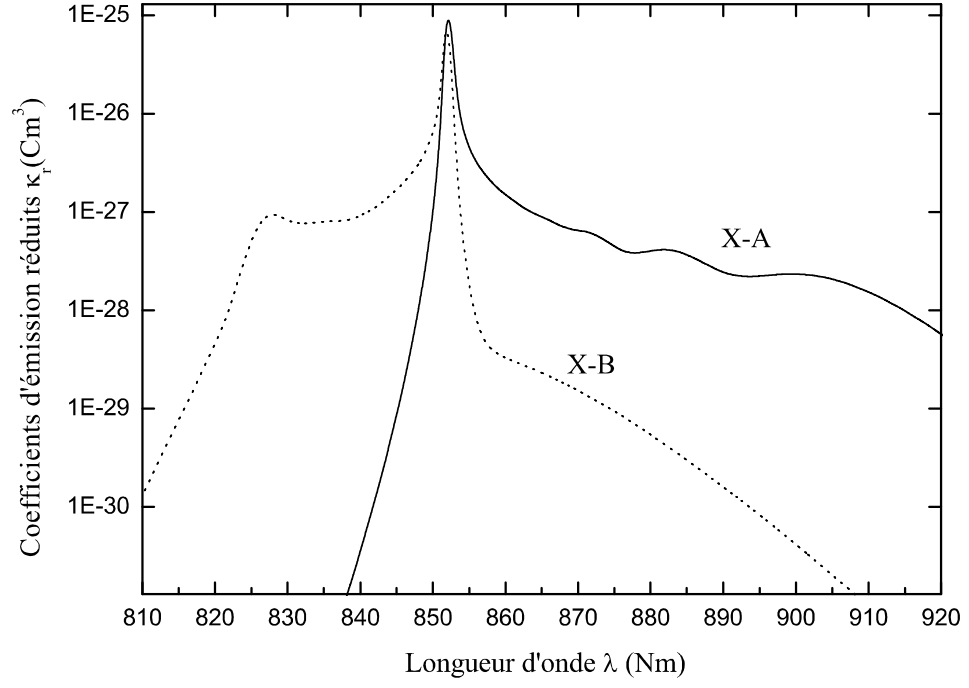


FIG. 3-12: Les contributions respectives des transitions $X^2\Sigma_{1/2}^+ \leftarrow A^2\Pi_{3/2}$ et $X^2\Sigma_{1/2}^+ \leftarrow B^2\Sigma_{1/2}^+$.

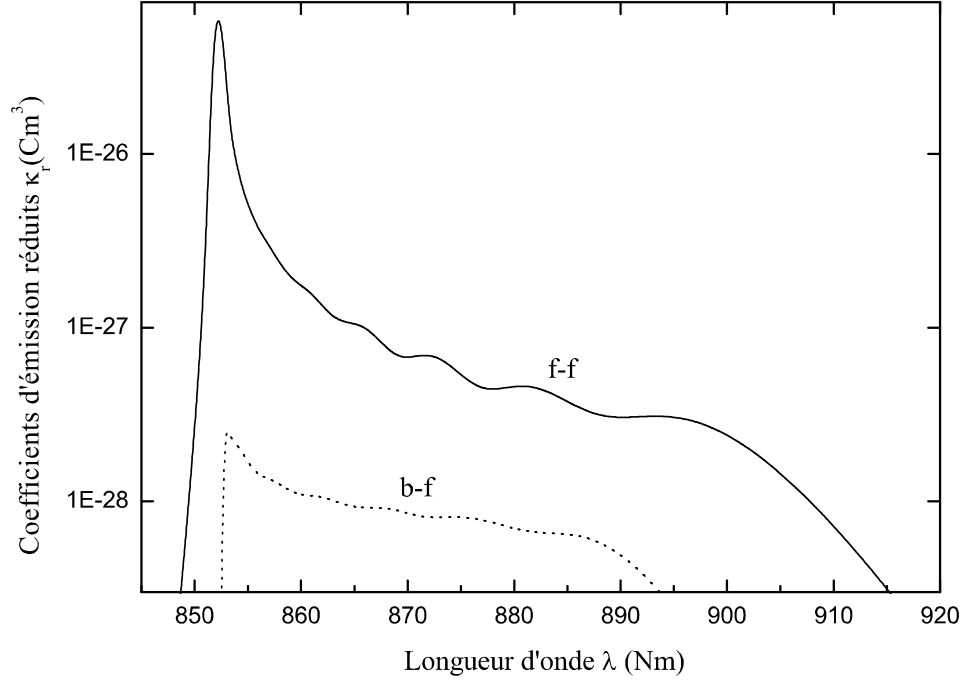


FIG. 3-13: Les contributions des transitions libre-libre et lié-libre pour la transition $X^2\Sigma_{1/2}^+ \leftarrow A^2\Pi_{3/2}$.

Enfin, les contributions des raies D_1 et D_2 ont été rassemblées pour construire les spectres d'émission totale du système CsNe, représentés à la figure 3-14. L'examen de ces spectres montre que la forme globale des profils d'émission reste pratiquement inchangée avec la température, tandis que l'amplitude du pic associé à la structure satellite bleue augmente légèrement lorsque la température s'élève.

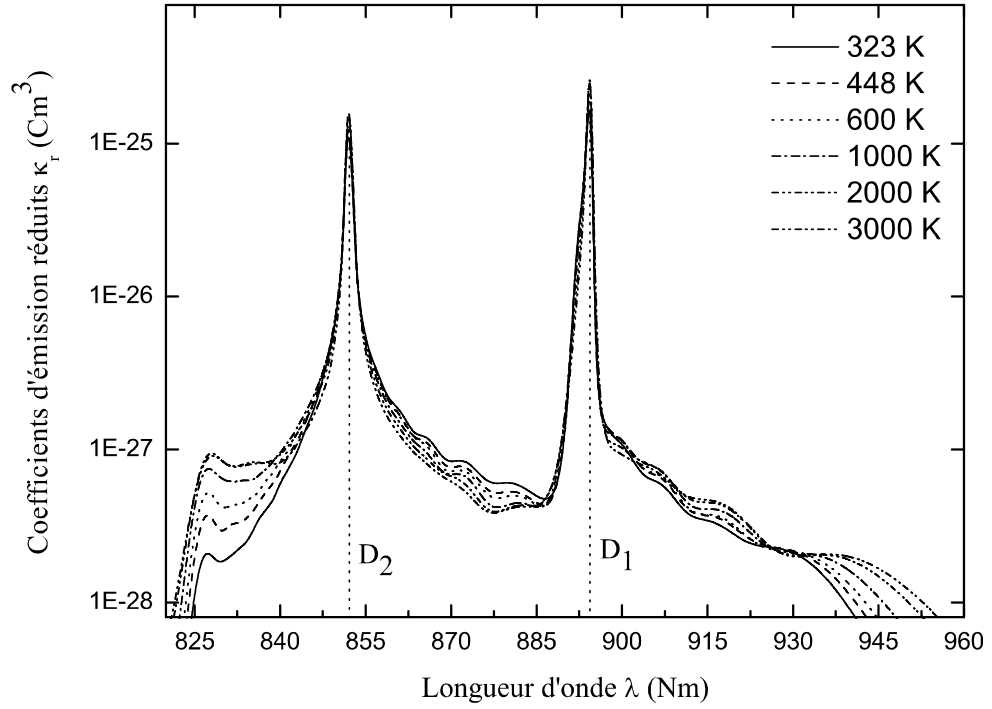


FIG. 3-14: Les spectres totaux de photoémission du système CsNe calculés à différentes températures.

3.0.4 Analyse comparative

Dans le cadre de l'étude de l'élargissement des raies du césium par les gaz rares, Hager et ses collaborateurs [3] ont mesuré expérimentalement les profils d'absorption des raies D₁ et D₂ du césium élargies par des collisions avec des atomes de néon, pour différentes pressions. Ils ont mis en évidence la présence d'une structure satellite dans l'aile bleue, située autour de la longueur d'onde 834 nm, soit un écart d'environ 7 nm par rapport à la valeur obtenue dans nos calculs purement quantiques.

La Figure 3-15 montre une comparaison entre nos spectres purement quantiques des raies D₁ et D₂, simulés aux températures $T = 323$ K et $T = 448$ K, et le profil expérimental obtenu par Hager et son équipe [3] dans l'intervalle de températures 323 - 448 K, à haute pression (2280 torr). Les spectres ont été normalisés de manière à présenter des intensités comparables.

Une bonne similarité des formes est observée, bien qu'un léger décalage apparaisse au niveau des positions des satellites. Ce décalage peut être lié à la sensibilité des coefficients d'absorption aux courbes de potentiel d'interaction utilisées dans les calculs.

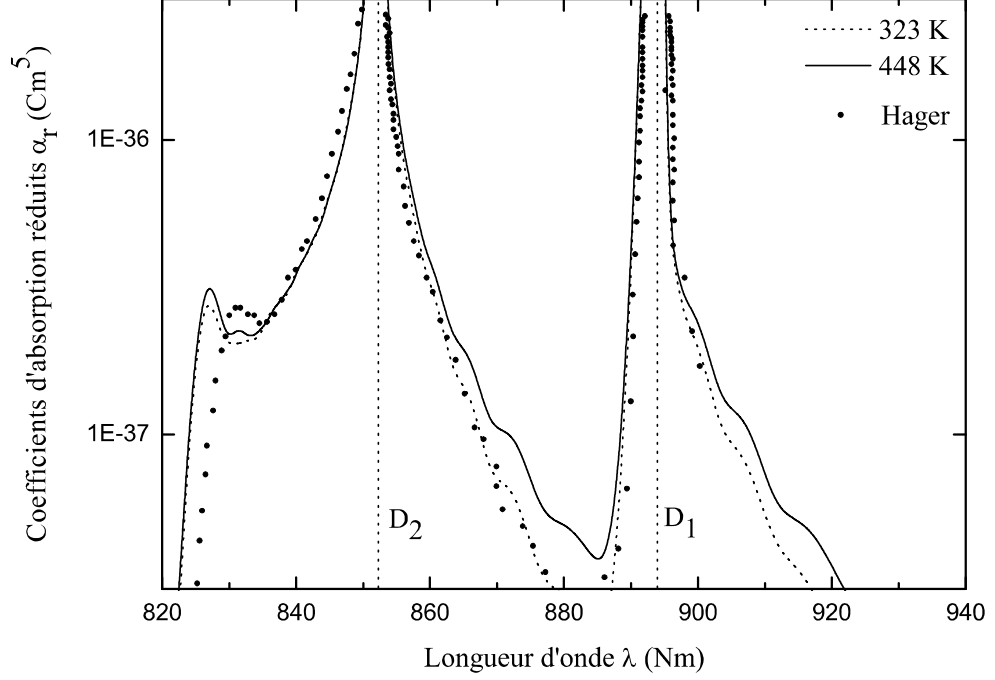


FIG. 3-15: La comparaison entre le profil du spectre d'absorption obtenu dans le présent travail à $T = 323$ K et $T = 448$ K et celui mesuré par Hager et al. [7] dans l'intervalle de températures $T = 323 - 448$ K

De plus, comme l'ont signalé Kobayashi et al. [32], le choix du jeu de bases atomiques influence fortement les détails des potentiels d'interaction, notamment les paramètres d'équilibre R_e et D_e . Dans ce contexte, il nous a semblé intéressant de reproduire les spectres de photoabsorption autour de la position du satellite en utilisant les potentiels proposés par Czuchaj et al. [33]. Les spectres calculés à partir de ces potentiels sont présentés dans la figure 3-16. Les calculs purement quantiques réalisés avec ces données conduisent à une position du satellite voisine de 830 nm, ce qui confirme la sensibilité des spectres d'élargissement au potentiel d'interaction utilisé dans les calculs.

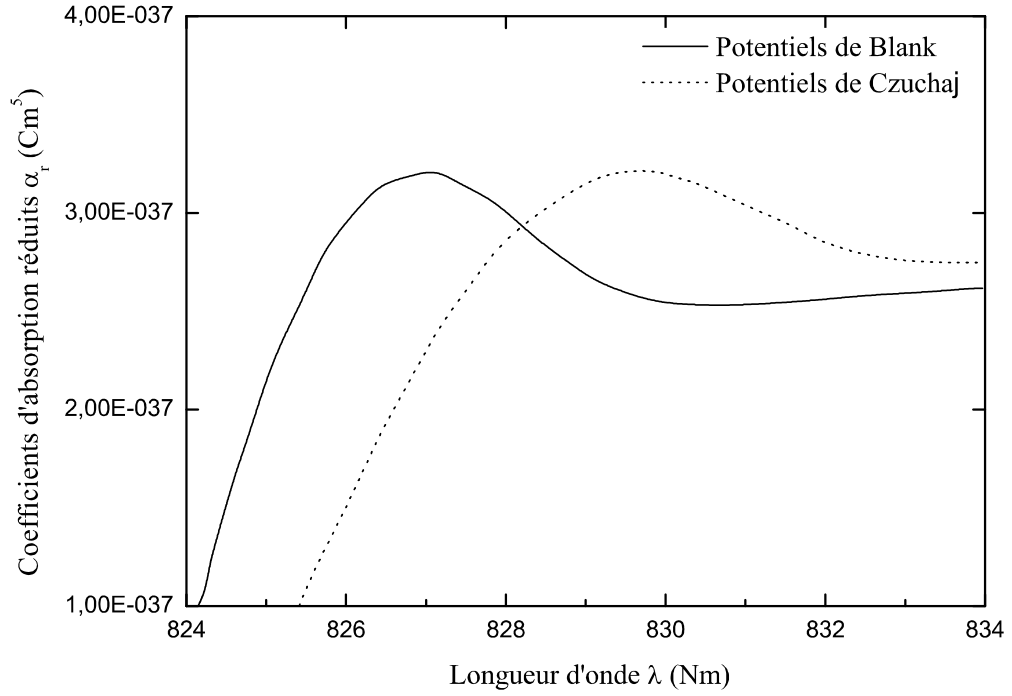


FIG. 3-16: Satellites de l'aile bleue à $T = 1000$ K, calculés en utilisant les potentiels de Blank et al.[28] et Czuchaj et al. [35].

Pour terminer, la figure 3-17 compare notre spectre d'émission théoriques simulés à $T = 3000$ K avec les observations expérimentales de Hedges et al. [4], réalisées à des températures extrêmement élevées et pour une densité de perturbateurs de 10 cm^{-1} . Un excellent accord entre les résultats théoriques et expérimentaux est observé, tant au niveau des positions des pics que des formes générales des spectres, confirmant la validité des modèles quantiques utilisés pour décrire les profils spectraux d'émission de CsNe.

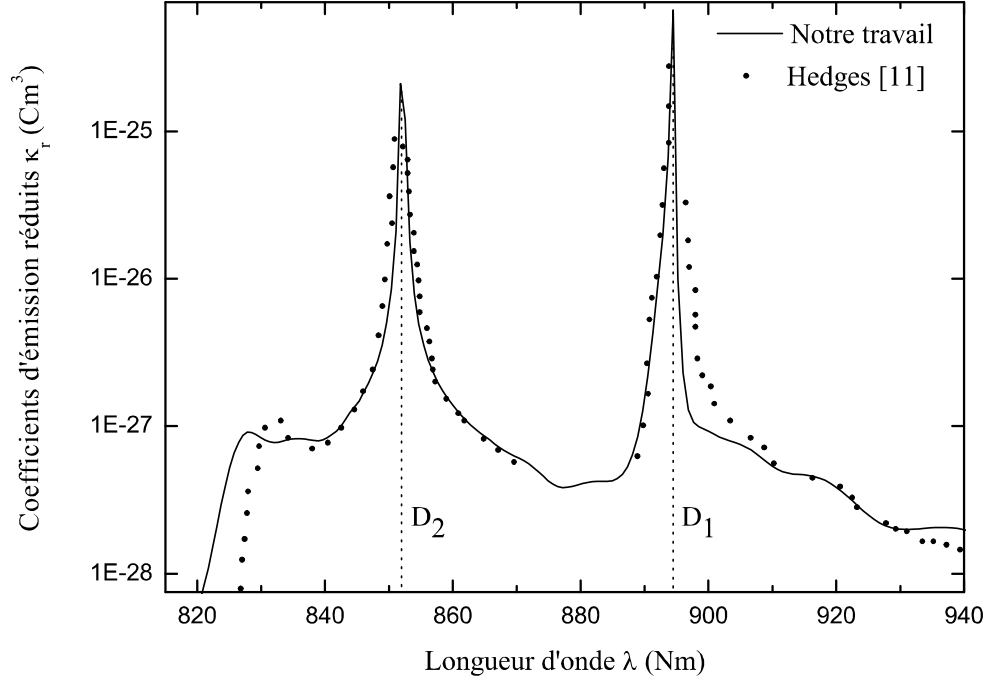


FIG. 3-17: Comparaison du profil d'émission calculé à $T = 3000$ K avec celui mesuré à très haute température par Hedges et al. [11].

En résumé, l'étude des profils d'absorption et d'émission du système CsNe a montré que les transitions libre-libre jouent le rôle principal dans l'élargissement des raies D_1 et D_2 . La température influence légèrement certaines parties du spectre, comme les ailes rouges et les structures satellites, mais la forme générale des spectres reste presque inchangée. Ces résultats montrent une bonne cohérence entre absorption et émission et permettent de mieux comprendre l'effet des collisions et de la température dans ce système.

Conclusion

Dans cette thèse, nous avons mené une étude théorique détaillée des phénomènes de photoabsorption et de photoémission associés aux raies de résonance D_1 et D_2 de l'atome de césium en interaction avec un gaz rare, le néon. Le traitement quantique adopté a permis de décrire avec précision les processus collisionnels responsables de l'élargissement et de la modification des profils spectraux observés.

Les quatre courbes de potentiel de basse énergie du dimère CsNe, ainsi que les moments dipolaires de transition correspondants, ont été calculés et utilisés pour déterminer les coefficients réduits de photoabsorption et de photoémission sur un large domaine de températures, allant de 323 à 3000 K. Les résultats montrent que, dans ces conditions, les spectres sont dominés par les transitions libre-libre, tandis que l'effet de la température sur les profils spectraux reste limité.

L'analyse a également mis en évidence la présence d'une structure satellite du côté bleu de la raie D_2 , localisée autour de $\lambda = 827$ nm. Cette structure est attribuée aux transitions moléculaires $X^2\Sigma_{1/2}^+ - B^2\Sigma_{1/2}^+$ du système CsNe et confirme le rôle fondamental des interactions atomiques à courte distance dans la formation des profils spectraux en présence d'un gaz perturbateur.

Enfin, l'ensemble des résultats théoriques obtenus est en bon accord avec les données expérimentales disponibles dans la littérature, validant à la fois les potentiels d'interaction utilisés et l'approche théorique adoptée. Cette étude contribue ainsi à une meilleure compréhension des mécanismes microscopiques à l'origine de l'élargissement de pression et des structures satellites dans les spectres des métaux alcalins évoluant dans des gaz rares, et constitue une base solide pour des investigations futures portant sur d'autres systèmes alcalin-gaz rare ou sur des conditions thermodynamiques plus étendues.

Bibliographie

- [1] J. Dhiflaoui, M. Bejaoui, and H. Berriche, J Phys Chem A 127, 5299-5311 (2023).
- [2] P. S. Herman ; K. M. Sando, J. Chem. Phys. 68, 1153—1160 (1978)
- [3] G. D. Hager, G. E. Lott , A. J. Archibald, L. Blank, D. E. Weeks, and G. P.Perram, , Journal Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 147, 261-273. (2014)
- [4] R. E. M. Hedges, D. L. Drummond and A. Gallagher, . Physical Review A, 6(4), 1519 (1972).
- [5] N. F. Allard, F. Allard, P. H. Hauschildt, J. F. Kielkopf, and L.Machin, Astrom. Astrophys 411, L473 (2003)
- [6] A. Burrows, and M. Volubeyev, Astrophys. J, 583, 985 (2003).
- [7] W.S. Miller, C. R. Rice and G. P.Perram, Quant. Spectrosc. Radiat.Transfer 206 151 (2018)
- [8] B.V.Zhdanov, G. Venus, V. Smirnov, L.Glebov and R. J. Knize, Rev Sci.Instrum 86 083(2015)
- [9] Huang W, Tan R, Li Z and Lu X Opt. Express 23 31698 (2015)
- [10] J. D. Readle, C. J. Wagner, J. T. Verdeyen, D. L. Carroll, and J. G. Eden, Electronics Letters. 44, 25 (2008)
- [11] Nathan.D. Zameroski, Gordon D. Hager, Wolfgang Rudolph, and David A. Hostutler, J. Opt. Soc. Am. B 28, 1088-1099 (2011).
- [12] B. V.Zhdanov, J. Sell and R. J.Knize, Electron. Lett. 44 582 (2008)
- [13] Robert D Loper and David E Weeks, J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. 53 205403 (2020)
- [14] H.-K. Chung, M. Shurgalin, and J.F. Babb, AIP Conference Proceedings 645, 211 (2002)
- [15] K. Alioua and M. Bouledroua, Phys. Rev. A 74, 032711 (2006).
- [16] R. Côté, PhD Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge (1995)

- [17] L.I. Schiff, Quantum Mechanics, (McGraw-Hill, Singapore, 1968).
- [18] H. Friedrich, Theoretical Atomic Physics, (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1990).
- [19] B.H. Bransden and C.J. Joachim, Physics of Atoms and Molecules, (Longman, New York, 1986).
- [20] J.D. Jackson, Classical Electrodynamics John Wiley & Sons, Inc., New York, (1999).
- [21] F. Reif, Statistical thermal physics, Mcgraw-Hill Kogakusha, 1965.
- [22] B.H. Bransden and C.J. Joachim, Physics of Atoms and Molecules, (Longman, NewYork, 1986).
- [23] S. Geltman, Topics in Atomic Collision, (Academic Press, New York, 1969).
- [24] K.M. Abramowitz and I.A. Stegun (Editors), Handbook of Mathematical Functions, (Dover Public., Inc., New York, 1972).
- [25] K.M. Sando and A. Dalgarno, Mol. Phys. 20, 103 (1971).
- [26] L. Blank, D. E. Weeks, and G. S. Kedziora, The Journal of Chemical Physics, 136 12, (2012)
- [27] I. S. Lim, P. Schwerdtfeger, B. Metz, H. Stoll, J. Chem. Phys. 2005, 122, 104103
- [28] F. Weigend, R. Ahlrichs, Phys. Chem. Chem. Phys. 2005, 7, 3297.
- [29] A. Kramida, Yu. Ralchenko, J. Reader and NIST ASD Team NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.2), (2014) [Online]. Available at : <http://physics.nist.gov/asd> [2015, April 21]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
- [30] A. A. Medvedev, VV Meshkov, AV Stolyarov and M. C. Heaven, Phys. Chem. Chem. Phys. 20 25974-25982 (2018)
- [31] P. J. Knowles, C. Hampel and H.-J. Werner, J. Chem. Phys. 99 5219—5227 (1993)
- [32] T. Kobayashi, K. Yuki, and L. Matsuoka, Chem. Lett., 45, 1400—1402; doi : 10.1246/cl.160730 (2016)
- [33] E. Czuchaj, F. Rebentrost, H. Stoll and H. Preuss, Chemical Physics. 136 79-94 (1989)
- [34] J. Szudy and W.E. Baylis phys. Rep 266 127 (1996)
- [35] X.Chu, and A. Dalgarno, Physical Review A. 66(2), 024701, (2002).
- [36] U. Volz and H. Schmoranzner, Phys. Scr. T 65, 48 (1996).

- [37] C. Cohen-Tanoudji, F. Laloë, and B. Diu, *Mécanique Quantique*, Tomes I et II (Hermann, Paris, 1973).
- [38] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol. I : Spectra of Diatomic Molecules, (D. van Nostrand Co., Princeton, 1963).
- [39] Le Roy R J, Level v 7.4 program, Chemical Physics Research Report University of Waterloo (2001).
- [40] H.-K. Chung, K. Kirby, and J.F. Babb, *Phys. Rev. A* 60, 2002 (1999).
- [41] R. J. Rafac, C. E. Tanner, A.E. Livingston, K.W. Kukla, H.G. Berry, C.A. & Kurtz, *Physical Review A*, 50(3), R1976.(1994)
- [42] L. Young, W.T. Hill III, S.J. Sibener, S.D. Price, C. E. Tanner, C. E. Wieman, & S. R. Leone, *Physical Review A*, 50(3), 2174 (1994).
- [43] A. Derevianko and S. G. Porsev, *Phys. Rev. A* 65, 053403 (2002).
- [44] P. S. Herman and K. M. Sando *J. Chem. Phys.* 68 1153 (1978).
- [45] K. M. Sando and P. S. Herman, in *Spectral Line Shapes*, edited by K. Burnett Walter de Gruyter & Co, Berlin, (1983).
- [46] H Pauly *Atomic-Molecule Collision Theory*, (ed.) R B Bernstein (Plenum, New York) (1979).
- [47] K. Alioua and M. Bouledroua, *Phys. Rev. A* 74, 032711 (2006).
- [48] K. Alioua, M. Bouledroua, A.-R. Allouche, and M. Aubert-Frécon, *J. Phys. B* 41, 175102 (2008).
- [49] J. P. Woerdman et al *J. Phys. B : At. Mol. Phys.* 18 4205 (1985).
- [50] H K Chung, K Kirby and J F Babb *Phys. Rev. A* 63 032516 (2001).
- [51] H K Chung, K Kirby and J F Babb *Phys. Rev. A* 60 2002 (1999).