

UNIVERSITÉ DE LILLE 1 - SCIENCES ET TECHNOLOGIES
École doctorale Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement (SMRE)

THÈSE DE DOCTORAT

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE 1

Discipline :
Optique et Lasers, Physico-Chimie, Atmosphère

Présentée par
Adrien WALLET

Sujet de la thèse :

**ÉTUDE DE LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES
EXCIPLEXES ALCALIN-HÉLIUM : APPLICATION AUX
MOLÉCULES LiHe, NaHe ET RbHe**

soutenue le 20 Décembre 2013, devant le jury composé de :

M. Georges WŁODARCZAK, université de Lille 1	Président du jury
Mme Sylvie MAGNIER, université de Lille 1	Directrice de thèse
M. Maurizio PERSICO, université de Pise	Rapporteur
M. Jean-michel LAUNAY, université de Rennes 1	Rapporteur
Mme Amanda ROSS, université Claude Bernard Lyon 1	Examineur

Remerciements

Je tiens à remercier tout d'abord, Monsieur Georges Wlodarczak, directeur du laboratoire PhLAM de m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

Je remercie Sylvie Magnier, ma directrice de thèse pour m'avoir encadré durant ces trois années et pour toutes les connaissances qu'elle a pu me transmettre. Ses nombreuses relectures de ce manuscrit m'ont permis de le perfectionner.

Je remercie Monsieur Maurizio Persico et Monsieur Jean-michel Launay d'avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse, ainsi que Madame Amanda Ross d'être examinatrice.

Je remercie également Jean Cosléou, Patrice Cacciani, et Mohammed Khelkhal pour nos nombreuses discussions matinales autour d'un café et je remercie les autres membres du PhLAM pour leur accueil.

J'adresse aussi mes remerciements à Nicole Semmoud, responsable du Département Physique appliquée de Télécom Lille 1 pour m'avoir confié des enseignements de Travaux Dirigés et de Travaux Pratiques qui ont, je pense, d'avantage renforcé mes capacités pédagogiques qui quelque soit ma vie professionnelle future me seront toujours fortement utiles.

Puis, je voudrais remercier chaleureusement toutes les autres personnes qui ont pu m'aider et me soutenir durant ces trois années de thèse. Ainsi, j'adresse mes profonds remerciements aux membres de ma famille qui ont toujours été présents pour moi : mes grands-parents Sylviane et Jean-Claude, mes parents Nathalie et Thierry, ma soeur Mélisande et son mari Benjamin, mon frère Malcolm, ma tante Sylvie, mon oncle Benoit, ma cousine Franca, mon cousin Bryan et bien évidemment, mes nièces Lucie et Clémence. Je voudrais également remercier mon parrain Patrick, sa femme Yasmina ainsi que toute leur petite tribu, pour leur bénéfique présence durant ma thèse. Bien sûr, je ne manquerai pas ici, de remercier ma belle-famille : mes beaux-parents Sandrine et Richard, mon beau-frère Richard, ainsi que Gilberte, Marcelle, André, Betty, Franck, Bertrand, Catherine, Ludovic, Lucas, Léo, Roberte, Katia, Alexis, Fabrice et Sandrine... la liste est longue et j'espère n'oublier personne, merci, Merci, MERCI.

Au même titre que la famille, jamais je n'aurais pu arriver là où j'en suis sans le soutien de mes amis. Nos sorties, restos, soirées ont toujours été pour moi un véritable bol d'air frais et ont été l'occasion de m'évader du carcan parfois (souvent ?) oppressant de la thèse. Je re-

mercie donc tout mes amis les plus vieux comme les plus récents, Ludovic, le plus ancien de tous, Pierre, Karine, Gwen, Mélanie, Julie, Adrien, Anthony, Simon, Rémi, David, Thomas ... Puis, je n'oublierai pas de citer également les nombreuses rencontres faites durant cette thèse, je remercie l'ensemble des membres de la dream team des doctoriales qui se reconnaîtront sans mal, les LOAistes : Romain, Augustin, Fanny et Marine. J'adresse également mes remerciements aux PhLAMistes : Pierre, Joumana, Hui et Peter pour les deux ans passés en leur compagnie au PhLAM. Rudy, merci pour ces trois années durant lesquelles nous avons pu partager outre notre bureau mais également nos doutes, nos interrogations, nos "coups de gueule". Je te souhaite beaucoup de réussite dans ta future carrière de chercheur et je voudrais également remercier Mélanie.

Je remercie Serges-Henri pour sa précieuse aide qui aura guidé ma recherche d'emploi et me permet aujourd'hui d'envisager plus sereinement mon avenir et cela pour une durée indéterminée.

En général, on garde le meilleur pour la fin, dans le cas présent c'est de la meilleure dont il est question. Les mots me manquent pour exprimer toute ma gratitude envers Tatiana, qui durant ces trois années aura toujours été là pour moi dans les bons comme dans les mauvais moments. Au delà de sa réconfortante présence, elle m'aura appris à me dépasser. Merci également de m'avoir supporté, cela n'a pas dû être facile tous les jours. Merci d'avoir toujours été et d'être là pour moi.

Je dédie cette thèse à mes grands-parents Mémé et Pépé, jamais je ne serais là où j'en suis aujourd'hui si vous n'aviez pas été là. Mémé, j'aurais aimé que tu sois encore là pour me voir obtenir le précieux sésame du doctorat. J'espère que tu es fière de moi. Je dédie également cette thèse à Tatiana qui aura eu une grande influence dans son aboutissement.

Encore Merci, à tous pour tout. MERCI. MERCI. MERCI.

A ma grand-mère

Etude de la structure électronique des exciplexes Alcalin-Hélium : Application aux molécules LiHe, NaHe et RbHe

Les molécules diatomiques alcalin-hélium, appelées également exciplexes, ont jusqu'à présent été l'objet de travaux théoriques sur la modélisation des atmosphères de naines brunes. Depuis quelques années, elles interviennent dans l'étude des mécanismes de formation de dimères alcalins dans un état triplet excité au sein de nanogouttes d'hélium. Or à ce jour, la structure électronique de ces exciplexes est peu connue expérimentalement et théoriquement, la courbe d'énergie potentielle de l'état fondamental présentant un puits de potentiel de faible profondeur ($0,5 \text{ cm}^{-1} < D_e < 2 \text{ cm}^{-1}$) difficilement observable et modélisable. En vue de déterminer avec précision la structure électronique de ces molécules (courbes d'énergie potentielle sur un large domaine de distance internucléaire, constantes spectroscopiques, moments dipolaires), nous avons développé une méthode de potentiel effectif basée sur l'utilisation de potentiel modèle l-dépendant et de pseudopotentiel, incluant pour la première fois l'interaction spin-orbite. Les résultats obtenus pour les molécules LiHe, NaHe et RbHe sont présentés sans et avec les effets spin-orbite. Bien que l'ensemble des courbes d'énergie potentielle présente un caractère essentiellement dissociatif, des puits de potentiel de profondeur non négligeable ($D_e > 500 \text{ cm}^{-1}$) et des bosses sont prédites pour des états moléculaires peu et très excités. La comparaison de l'ensemble des résultats aux données disponibles dans la littérature s'avère satisfaisante et ces prédictions pourront être utilisées à terme dans la mise en place d'expériences de spectroscopie de dimères alcalins dans des nanogouttes d'hélium.

Mots-clefs : molécule diatomique alcalin-hélium, potentiel effectif, effets spin-orbite, structure électronique, courbes d'énergie potentielle, moment dipolaire

Study of electronic structure of Alkali-Helium exciplexes : Application to LiHe, NaHe and RbHe molecules

Up to now, alkali-helium diatomic molecules have been the subject of theoretical investigations on the modelization of dark dwarf atmospheres. Since few years, they are also involved in the interpretation of the formation of alkali dimer in helium nanodroplets, the alkali dimer being formed in a triplet excited state. Despite these recent activities, the electronic structure of these molecule remains quite unknown and difficult to study both experimentally and theoretically since the dissociation energy of the ground state is seen to be lower than 2 cm^{-1} ($0.5\text{ cm}^{-1} < D_e < 2\text{ cm}^{-1}$). So in view to determine with accuracy the electronic structure of these molecules (potential energy curves on large domain of internuclear distance, dipole moments), we have developped an effective potential method based on the use of l-dependant model potentials and pseudopotential including the spin-orbit interaction for the first time. A theoretical study of LiHe, NaHe and RbHe is reported without and with the spin-orbit effects. Although potential energy curves are mainly dissociative, some potential wells with no negligible depth ($D_e > 500\text{ cm}^{-1}$) and humps are found for the lowest and highly excited states. Both results are compared with available data and is seen to be very satisfying. Most of these predictions could be used in alkali dimer spectroscopy experiments in helium nanodroplets.

Keys-words : alkali-helium diatomic molecule, effective potential, spin-orbit effects, electronic structure, dipole moment

Table des matières

Introduction	20
I Détermination de la structure électronique sans les effets de couplage Spin-Orbite	32
1 Méthodologie	34
1.1 Hamiltonien d'une molécule diatomique	34
1.1.1 Hamiltonien moléculaire	34
1.1.2 Equation de Schrödinger	35
1.1.3 Approximation de Born-Oppenheimer	36
1.2 Description de la molécule Alcalin-Hélium	37
1.2.1 Le système de coordonnées elliptiques	37
1.2.2 Description des différentes interactions dans la molécule Alcalin-Hélium	39
1.3 Potentiels effectifs	40
1.3.1 Le potentiel modèle	40
1.3.2 Potentiel d'interaction électron-Alcalin	42
1.3.3 Les pseudopotentiels	43
1.3.4 Potentiel d'interaction électron-Hélium	44
1.4 Interactions moléculaires	46
1.4.1 Forces de Van der Waals	46
1.4.2 Energie d'interaction	46
1.4.2.1 Energie électrostatique	47
1.4.2.2 Energie d'induction	47
1.4.2.3 Energie de dispersion	48
1.4.3 Effets de polarisation	48
1.4.3.1 Développement multipolaire du potentiel d'interaction moléculaire	49
1.4.3.2 Identification des termes issus du développement multipolaire	50

1.4.3.3	Potentiel effectif de polarisation moléculaire	51
1.4.3.4	Energies d'induction et potentiel de polarisation moléculaire	53
1.4.3.5	Effets de polarisation atomique entre l'électron de valence et l'ion alcalin	54
1.4.3.6	Polarisabilités statique dipolaires et quadripolaires	56
1.4.3.7	Le potentiel d'interaction coeur-coeur	56
1.5	Résolution de l'équation de Schrödinger à un électron	57
1.5.1	Base de fonctions	57
1.5.1.1	Base de fonction gaussiennes	58
1.5.1.2	Base de fonctions de Slater	58
1.5.2	Fonction d'onde des états moléculaires	60
1.5.3	Résolution pratique de l'équation de Schrödinger	61
1.6	Description des atomes alcalins et définition des bases de fonctions utilisées .	63
1.6.1	Détermination des coefficients ζ des bases de fonctions de Slater . . .	64
1.6.2	Résolution de l'équation de Schrödinger atomique dans le cadre d'un calcul moléculaire	65
1.6.3	Détermination des couples de coefficients (n, ζ)	65
1.6.4	Optimisation des bases de fonctions de Slater et des paramètres du potentiel modèle des différents alcalins	67
1.6.4.1	Optimisation des coefficients du potentiel modèle	67
1.6.4.2	Symétrie moléculaire $^2\Sigma^+$	68
1.6.4.3	Symétrie moléculaire $^2\Pi$	72
1.6.4.4	Symétrie moléculaire $^2\Delta$	74
1.6.4.5	Symétrie moléculaire $^2\Phi$	77
1.6.5	Base de l'Hélium	79
1.7	Conclusion	79
2	Résultats et discussion	82
2.1	Résultats pour LiHe	83
2.1.1	Etat fondamental	83
2.1.2	Etats excités	86
2.1.2.1	Les états de symétrie moléculaire $^2\Sigma^+$	86
2.1.2.2	Les états de symétrie moléculaire $^2\Pi$	96
2.1.2.3	Les états de symétrie moléculaire $^2\Delta$	100
2.1.2.4	Les états de symétrie moléculaire $^2\Phi$	103
2.1.2.5	Conclusion	104
2.2	Résultats pour NaHe	105
2.2.1	Etat fondamental	105

2.2.2	Etats excités	108
2.2.2.1	Les états de symétrie moléculaire $^2\Sigma^+$	108
2.2.2.2	Les états de symétrie moléculaire $^2\Pi$	112
2.2.2.3	Les états de symétrie moléculaire $^2\Delta$	121
2.2.2.4	Les états de symétrie moléculaire $^2\Phi$	127
2.2.2.5	Conclusion	128
2.3	Résultats pour RbHe	129
2.3.1	Etat fondamental	129
2.3.2	Etats excités	130
2.3.2.1	Les états de symétrie moléculaire $^2\Sigma^+$	130
2.3.2.2	Les états de symétrie moléculaire $^2\Pi$	139
2.3.2.3	Les états de symétrie moléculaire $^2\Delta$	142
2.3.2.4	Les états de symétrie moléculaire $^2\Phi$	144
2.3.2.5	Conclusion	146
2.4	Comparaison des trois exciplexes LiHe, NaHe et RbHe	146
2.5	Détermination des moments dipolaires	148
2.5.1	Moments dipolaires	148
2.5.2	Quelques exemples de moments dipolaires de transition des exciplexes Alcalin-Hélium	148
2.5.3	Conclusion	152
2.6	Conclusion	152

II Détermination de la structure électronique avec les effets de couplage Spin-Orbite 156

3	Couplage Spin-Orbite	158
3.1	Interaction Spin-Orbite	158
3.1.1	Effets relativistes et couplage Spin-Orbite	159
3.1.2	Equation de Dirac	159
3.1.3	Hamiltonien de Dirac	160
3.1.4	Interprétation des termes issus de la résolution de l'équation de Dirac	160
3.1.5	Potentiel d'interaction couplage Spin-Orbite	161
3.2	Hamiltonien incluant le couplage Spin-Orbite	162
3.2.1	Hamiltonien total avec couplage Spin-Orbite	162
3.2.2	Expression du potentiel d'interaction Spin-Orbite	163
3.2.2.1	Expression du terme $t(r_a)$	163
3.2.2.2	Expression de $\vec{L} \cdot \vec{S}$ en fonction du moment cinétique total J	164

3.2.2.3	Expression finale du potentiel d'interaction Spin-Orbite $V_{SO}(r_a)$	165
3.3	Equation de Schrödinger incluant le couplage Spin-Orbite	165
3.3.1	Expression de la fonction d'onde $\Phi(\lambda, \mu, \phi, s)$	165
3.3.2	Résolution de l'équation de Schrödinger avec interaction Spin-Orbite	166
3.4	Description des atomes alcalins et définition des bases de fonctions	167
3.4.1	Résolution de l'équation de Schrödinger atomique dans le cadre d'un calcul moléculaire	167
3.4.2	Optimisation des bases de fonctions de Slater et des paramètres du potentiel modèle des différents alcalins avec le couplage Spin-Orbite .	168
3.4.2.1	Optimisation des coefficients du potentiel modèle	168
3.4.2.2	Symétrie moléculaire $\Omega = 1$	169
3.4.2.3	Symétrie moléculaire $\Omega = \frac{1}{2}$	174
3.4.2.4	Symétrie moléculaire $\Omega = \frac{3}{2}$	178
3.4.2.5	Symétrie moléculaire $\Omega = \frac{5}{2}$	181
3.5	Conclusion	183
4	Résultats et discussion avec Spin-Orbite	186
4.1	Résultats pour LiHe	187
4.1.1	Etat fondamental	187
4.1.2	Etats excités	189
4.1.2.1	Les états de symétrie moléculaire $\Omega = \frac{1}{2}$	189
4.1.2.2	Les états de symétrie moléculaire $\Omega = \frac{3}{2}$	195
4.1.2.3	Les états de symétrie moléculaire $\Omega = \frac{5}{2}$	198
4.1.2.4	Les états de symétrie moléculaire $\Omega = \frac{7}{2}$	202
4.1.2.5	Conclusion	203
4.2	Résultats pour NaHe	204
4.2.1	Etat fondamental	204
4.2.2	Etats excités	206
4.2.2.1	Les états de symétrie moléculaire $\Omega = \frac{1}{2}$	206
4.2.2.2	Les états de symétrie moléculaire $\Omega = \frac{3}{2}$	210
4.2.2.3	Les états de symétrie moléculaire $\Omega = \frac{5}{2}$	213
4.2.2.4	Les états de symétrie moléculaire $\Omega = \frac{7}{2}$	218
4.2.2.5	Conclusion	219
4.3	Résultats pour RbHe	220
4.3.1	Etat fondamental	220
4.3.2	Etats excités	222
4.3.2.1	Les états de symétrie moléculaire $\Omega = \frac{1}{2}$	222
4.3.2.2	Les états de symétrie moléculaire $\Omega = \frac{3}{2}$	229

4.3.2.3	Les états de symétrie moléculaire $\Omega = \frac{5}{2}$	232
4.3.2.4	Les états de symétrie moléculaire $\Omega = \frac{7}{2}$	235
4.3.2.5	Conclusion	236
4.3.3	Comparaison des exciplexes LiHe, NaHe et RbHe	236
4.4	Détermination des moments de transitions dipolaires	237
4.4.1	Conclusion	239
4.5	Conclusion	240
Conclusion		242

Table des figures

1.1	Représentation du système Alcalin-Hélium (AB), où R est la distance internucléaire, r_a la distance entre l'ion alcalin et l'électron e^- et r_b la distance entre l'Hélium et l'électron e^-	37
1.2	Le système de coordonnées elliptiques, où R est la distance internucléaire entre les deux centres A^+ et B placés sur l'axe z , respectivement à $z = \frac{R}{2}$ et à $z = -\frac{R}{2}$. L'angle ϕ est le même que celui des coordonnées sphériques.	38
1.3	Représentation des champs électriques dans le système (AB).	48
2.1	Comparaison de la courbe d'énergie potentielle de l'état fondamental de LiHe avec les données de la littérature.	83
2.2	Courbes d'énergie potentielle des états $^2\Sigma^+$ de LiHe.	86
2.3	Comparaison des états excités de LiHe avec les données de la littérature.	88
2.4	Comparaison des états $2^2\Sigma^+(Li(2p) + He)$ et $3^2\Sigma^+(Li(3s) + He)$ avec les données de la littérature.	89
2.5	Comparaison des états $4\Sigma^+(Li(3p) + He)$ et $5^2\Sigma^+(Li(3d) + He)$ avec les données de la littérature.	90
2.6	(a) Courbes d'énergie potentielle des états excités de LiHe associées à la symétrie $^2\Sigma^+$ présentant une barrière de potentiel.	92
2.7	(b) Courbes d'énergie potentielle des états excités de LiHe associées à la symétrie $^2\Sigma^+$ présentant des barrières de potentiel.	93
2.8	(c) Courbes d'énergie potentielle des états excités de LiHe associées à la symétrie $^2\Sigma^+$ présentant des barrières de potentiel.	94
2.9	Courbes d'énergie potentielle des états $^2\Pi$ de LiHe.	96
2.10	Comparaison de l'état $1^2\Pi(Li(2p) + He)$ avec les données de la littérature.	98
2.11	Courbes d'énergie potentielle des états $^2\Delta$ de LiHe.	100
2.12	Comparaison de l'état $1^2\Delta(Li(3d) + He)$ avec les données de la littérature.	101
2.13	Courbes d'énergie potentielle des états $^2\Phi$ de LiHe.	103

2.14	Comparaison de la courbe d'énergie potentielle de l'état fondamental de NaHe avec les données de Pascale	105
2.15	Courbes d'énergie potentielle des états $^2\Sigma^+$ de NaHe.	108
2.16	Comparaison des états $^2\Sigma^+$ de NaHe avec les données de Pascale.	109
2.17	Courbes d'énergie potentielle des états $^2\Pi$ de NaHe.	112
2.18	Comparaison des états $^2\Pi$ de NaHe avec les données de Pascale.	114
2.19	(a) Barrière de potentiel des états excités de NaHe associées aux symétries $^2\Pi$	116
2.20	Barrière de potentiel des états excités de NaHe associées aux symétries $^2\Pi$	117
2.21	(c) Barrière de potentiel des états excités de NaHe associées aux symétries $^2\Pi$	118
2.22	(d) Barrière de potentiel des états excités de NaHe associées aux symétries $^2\Pi$	119
2.23	Courbes d'énergie potentielle des états $^2\Delta$ de NaHe.	121
2.24	Comparaison des états $^2\Delta$ de NaHe avec les données de Pascale.	123
2.25	(a) Barrière de potentiel des états de NaHe associées aux symétries $^2\Delta$	124
2.26	(b) Barrière de potentiel des états de NaHe associées aux symétries $^2\Delta$	125
2.27	(c) Barrière de potentiel des états de NaHe associées aux symétries $^2\Delta$	126
2.28	Courbes d'énergie potentielle des états $^2\Phi$ de NaHe.	127
2.29	Comparaison de la courbe d'énergie potentielle de l'état fondamental de RbHe avec les données de Pascale.	129
2.30	Courbes d'énergie potentielle des états $^2\Sigma^+$ de RbHe.	131
2.31	Comparaison de plusieurs états $^2\Sigma^+$ de RbHe avec les données de Pascale.	133
2.32	(a) Barrières de potentiel des états de RbHe associées aux symétries $^2\Sigma^+$	134
2.33	(b) Barrières de potentiel des états de RbHe associées aux symétries $^2\Sigma^+$	135
2.34	(c) Barrière de potentiel des états de RbHe associées aux symétries $^2\Sigma^+$	136
2.35	(d) Barrières de potentiel des états de RbHe associées aux symétries $^2\Sigma^+$	137
2.36	Courbes d'énergie potentielle des états $^2\Pi$ de RbHe.	139
2.37	Comparaison des états $^2\Pi$ de RbHe avec les données de Pascale.	141
2.38	Courbes d'énergie potentielle des états $^2\Delta$ de RbHe.	142
2.39	Comparaison des états $^2\Delta$ de RbHe avec les données de Pascale.	144
2.40	Courbes d'énergie potentielle des états $^2\Phi$ de RbHe.	145
2.41	(a) Moments dipolaires associés à l'exciplexe LiHe.	149
2.42	(b) Moments dipolaires associés à l'exciplexe LiHe.	150
2.43	(c) Moments dipolaires associés à l'exciplexe LiHe.	151
2.44	Moments dipolaires associés à l'exciplexe NaHe.	152
4.1	Comparaison des courbes d'énergie potentielle de l'état fondamental de LiHe avec et sans Spin-Orbite.	187
4.2	Courbes d'énergie potentielle des états $\Omega = \frac{1}{2}$ parents de la symétrie $^2\Sigma^+$ de LiHe.	189

4.3	(a) Barrière de potentiel pour les états $(\frac{1}{2})$ parents de la symétrie $^2\Sigma^+$ pour LiHe.	191
4.4	(b) : Barrière de potentiel pour les états $(\frac{1}{2})$ parents de la symétrie $^2\Sigma^+$ pour LiHe.	191
4.5	(c) : Barrières de potentiel pour les états $(\frac{1}{2})$ parents de la symétrie $^2\Sigma^+$ pour LiHe.	192
4.6	Courbes d'énergie potentielle des états $\Omega = \frac{1}{2}$ parents de la symétrie $^2\Pi$ de LiHe.	193
4.7	Courbes d'énergie potentielle des états $\Omega = \frac{3}{2}$ parents de la symétrie $^2\Pi$ de LiHe.	195
4.8	Courbes d'énergie potentielle des états $\Omega = \frac{3}{2}$ parents de la symétrie $^2\Delta$ de LiHe.	196
4.9	Courbes d'énergie potentielle des états $\Omega = \frac{5}{2}$ parents de la symétrie $^2\Delta$ de LiHe.	198
4.10	(a) Comparasion des courbes d'énergie potentielle de LiHe : Ce travail	199
4.11	(b) Comparasion des courbes d'énergie potentielle de LiHe : Pascale <i>et al.</i> [1]	200
4.12	Courbes d'énergie potentielle des états $\Omega = \frac{5}{2}$ parents de la symétrie $^2\Phi$ de LiHe.	201
4.13	Courbes d'énergie potentielle des états $\Omega = \frac{7}{2}$ parents de la symétrie $^2\Phi$ de LiHe.	202
4.14	Comparaison des courbes d'énergie potentielle de l'état fondamental de NaHe avec et sans Spin-Orbite.	204
4.15	Courbes d'énergie potentielle des états $\Omega = \frac{1}{2}$ parents de la symétrie $^2\Sigma^+$ de NaHe.	206
4.16	Courbes d'énergie potentielle des états $\Omega = \frac{1}{2}$ parents de la symétrie $^2\Pi$ de NaHe.	208
4.17	Courbes d'énergie potentielle des états $\Omega = \frac{3}{2}$ parents de la symétrie $^2\Pi$ de NaHe.	210
4.18	Courbes d'énergie potentielle des états $\Omega = \frac{3}{2}$ parents de la symétrie $^2\Delta$ de NaHe.	211
4.19	Courbes d'énergie potentielle des états $\Omega = \frac{5}{2}$ parents de la symétrie $^2\Delta$ de NaHe.	213
4.20	Courbes d'énergie potentielle des états $\Omega = \frac{5}{2}$ parents de la symétrie $^2\Phi$ de NaHe.	214
4.21	(a) Barrières de potentiel des états $\Omega = \frac{1}{2}, \Omega = \frac{3}{2}$ et $\Omega = \frac{5}{2}$ de NaHe.	215
4.22	(b) et (c) : Barrières de potentiel des états $\Omega = \frac{1}{2}, \Omega = \frac{3}{2}$ et $\Omega = \frac{5}{2}$ de NaHe. .	216
4.23	Courbes d'énergie potentielle des états $\Omega = \frac{7}{2}$ parents de la symétrie $^2\Phi$ de NaHe.	218

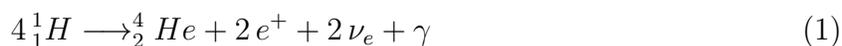
4.24	Comparaison des courbes d'énergie potentielle de l'état fondamental de NaHe avec et sans Spin-Orbite.	220
4.25	Courbes d'énergie potentielle des états $\Omega = \frac{1}{2}$ parents de la symétrie $^2\Sigma^+$ de RbHe.	222
4.26	(a) : Barrières de potentiel des états $\Omega = \frac{1}{2}$ de RbHe.	224
4.27	(b) et (c) : Barrières de potentiel des états $\Omega = \frac{1}{2}$ de RbHe.	225
4.28	Courbes d'énergie potentielle des états $\Omega = \frac{1}{2}$ parents de la symétrie $^2\Pi$ de RbHe.	227
4.29	Courbes d'énergie potentielle des états $\Omega = \frac{3}{2}$ parents de la symétrie $^2\Pi$ de RbHe.	229
4.30	Courbes d'énergie potentielle des états $\Omega = \frac{3}{2}$ parents de la symétrie $^2\Delta$ de RbHe.	231
4.31	Courbes d'énergie potentielle des états $\Omega = \frac{5}{2}$ parents de la symétrie $^2\Delta$ de NaHe.	232
4.32	Courbes d'énergie potentielle des états $\Omega = \frac{5}{2}$ parents de la symétrie $^2\Phi$ de RbHe.	233
4.33	Courbes d'énergie potentielle des états $\Omega = \frac{7}{2}$ parents de la symétrie $^2\Phi$ de RbHe.	235
4.34	Moments dipolaires associés à l'exciplexe LiHe.	237
4.35	Moments dipolaires associés à l'exciplexe LiHe.	238
4.36	Moments dipolaires associés à l'exciplexe NaHe.	239

Introduction

Les exciplexes Alcalin-Hélium sont des molécules hétéronucléaires dites de Van der Waals [2], liées de manière covalente par les forces électrostatiques qui résultent de la polarisation mutuelle des nuages électroniques des deux atomes. L'état fondamental de ce type de molécules présente un puits d'énergie potentielle de très faible profondeur ($\simeq 1 \text{ cm}^{-1}$) [3–9], ce qui lui confère un caractère fortement dissociatif au contraire des états excités beaucoup plus stables [4, 9–15]. A titre d'exemple pour LiHe, les puits de potentiel expérimentaux de l'état fondamental $1^2\Sigma^+(Li(2s) + He)$ et de l'état excité $1^2\Pi(Li(2p) + He)$ sont respectivement estimés à $1,14 \text{ cm}^{-1}$ par Dehmer *et al.* [3] et à $1020(30) \text{ cm}^{-1}$ par Lee *et al.* [13]. Les molécules Alcalin-Hélium présentent un intérêt dans différents domaines de la physique notamment en physique moléculaire et en astrophysique. Ces molécules interviennent en particulier dans la modélisation des atmosphères de naines brunes où l'étude de transferts radiatifs d'atomes alcalins (Li, Na, K) avec des atomes d'Hélium permet la détermination des spectres d'émission et d'absorption de ces atmosphères [16–18]. Elles sont également impliquées dans l'interprétation de processus de dynamique moléculaire dans les nanogouttes d'Hélium [19–22].

Observée pour la première fois en 1995 par Nakajima *et al.* [23], la naine brune est un astre à mi-chemin entre une étoile et une planète. Elle partage le même mode de formation qu'une étoile [24], lequel débute par l'effondrement gravitationnel d'un nuage de gaz interstellaire composé d'Hydrogène moléculaire mais aussi de traces d'éléments plus lourds ($O, Ca, Ti, V...$). Deux forces opposées sont présentes dans ce nuage interstellaire : une force d'auto-gravitation qui tend à le contracter et une force de pression due à l'agitation thermique de ses molécules qui tend à le faire exploser. Ainsi, l'explosion d'une supernova ou la collision de galaxies au voisinage du nuage déstabilise son équilibre thermodynamique et provoque l'effondrement gravitationnel de celui-ci [25]. Le nuage devient alors plus dense et la poussière absorbe les photons ultraviolets environnants permettant au centre du nuage de se refroidir jusqu'à une température de 10 K à 30 K [24]. L'énergie gravitationnelle libérée réchauffe progressivement le centre du nuage qui émet alors de plus en plus de radiations à la manière d'un corps noir. Une proto-étoile commence à agréger par gravité une partie de la matière qui l'entoure avec la formation d'un disque planétaire [25]. Des phénomènes mécaniques (conservation du moment cinétique) et magnétiques (enroulement des lignes de champs) conduisent à l'éjection de matière de part et d'autre du disque. Au fur et à mesure que le nuage interstellaire se contracte, la masse et la température du gaz augmentent considérablement.

Dans le cas où la masse du nuage interstellaire est suffisante pour former une étoile soit environ $1,59 \cdot 10^{29} \text{ kg}$ [24], la température du coeur augmente jusqu'à une valeur proche de $3\,000\,000 \text{ K}$ [24], ce qui amorce les réactions de fusion de l'Hydrogène :



où e^+ est un positon, ν_e est un neutrino électronique et γ correspond au rayonnement gamma émis lors de la fusion.

Ces réactions nucléaires provoquent une élévation de la température du gaz et une augmentation de la pression gazeuse qui freine alors l'effondrement gravitationnel de l'objet. Cependant, si sa masse n'est pas suffisante pour atteindre ces températures de fusion et freiner la contraction, la densité continue d'augmenter [26]. Pourtant, la contraction s'arrête d'elle-même lorsque la matière atteint un état dit dégénéré [27]. Dans cet état, le corps celeste en formation a un comportement paradoxal : sa contraction s'accompagne d'une élévation de pression mais pourtant sa température chute jusqu'à atteindre le seuil critique de pression [26]. Ceci permet à la pression interne de compenser de mieux en mieux la force gravitationnelle jusqu'au point où la pression totale est suffisante pour arrêter complètement l'effondrement gravitationnel. La naine brune est le corps céleste ainsi formé, compact et stable qui se refroidit lentement puisqu'il ne possède aucune source d'énergie interne (jusqu'à une température de surface comprise entre 800 K et 2400 K [24]).

La faible température de surface des naines brunes permet le maintien stable de certaines molécules (TiO , H_2O , CH_4 , CO ...), alors que pour les étoiles, les éléments ne sont présents que sous forme atomique. Le Lithium est un élément chimique issu de la synthèse primordiale qui se retrouve dans les étoiles et les naines brunes, et sa présence permet de différencier une naine brune d'une étoile de faible masse [28, 29]. Cependant, dans les étoiles lorsque la température dépasse $2 \cdot 10^6$ K [30], il est rapidement détruit par la réaction de fusion de l'Hydrogène selon la réaction :



Avec des températures de surfaces comprises entre 800 K et 2400 K, les naines brunes ne sont pas assez chaudes pour détruire leur Lithium [30]. Celui-ci est d'ailleurs facilement identifiable par l'une de ses transitions atomiques qui produit une raie spectrale dans le visible à 670,8 nm [26].

Lorsque leur température descend sous les 1500 K, il est alors possible de détecter des métaux alcalins neutres comme Li , Na , K , et Cs voire Rb dont la présence est jusqu'à présent supposée [30]. Des travaux théoriques et expérimentaux ont montré que les caractéristiques proéminantes des spectres des naines brunes peuvent être attribuées aux raies de résonance des atomes alcalins, élargies par des collisions avec les molécules de dihydrogène et des atomes d'Hélium ambiants, aboutissant à la formation d'exciplexes Alcalin-Hélium et de molécules Alcalin-Dihydrogène [17, 31–33]. Des raies d'absorption des éléments Sodium et Potassium ont été observées et aident à définir le spectre de raies de la naine brune [17, 32, 33]. Les raies de résonance des éléments alcalins se forment dans les régions profondes de l'atmosphère des naines brunes et forment aussi un spectre d'émission pseudo-continu allant de l'ultraviolet

à l'infrarouge proche (de 100 nm à 3000 nm) [16]. Les interprétations des profils de raies mesurés fournissent alors des informations sur la température, la densité, l'albedo et la composition atmosphérique des naines brunes en se basant sur des modèles d'élargissement de raies [32].

En 1982, Allard *et al.* ont étudié l'élargissement des raies d'atomes alcalins (Na et K) par des gaz rares en vue de modéliser ces atmosphères [34]. L'étude des interactions interatomiques au sein des molécules Alcalin-Hélium et Alcalin- H_2 leur a permis de comprendre les processus collisionnels mis en jeu. Plus tard, à partir des courbes d'énergie potentielle théoriques des états peu excités de $NaHe$, NaH_2 , KHe et KH_2 , déterminées par Pascale [4, 35], qui étaient alors les seules données disponibles dans la littérature, ils ont étudié les transferts radiatifs des atomes de Sodium et de Potassium avec l'Hélium ou le Dihydrogène [17]. Ils ont ensuite étendu leur étude aux molécules $LiHe$ et LiH_2 et déterminé les profils de raies en utilisant une théorie unifiée prenant en compte les collisions multiples, d'une part pour décrire les raies de résonance des alcalins en présence de fortes densités d'Hélium intervenant dans les modèles atmosphériques et d'autre part, pour prédire les spectres d'émission et d'absorption des atmosphères des naines brunes [17, 18].

Depuis une quinzaine d'années, les exciplexes Alcalin-Hélium suscitent l'intérêt des physicochimistes expérimentateurs et théoriciens en particulier ceux travaillant sur la formation de molécules diatomiques alcalines au sein de nanogouttes d'Hélium [19–22, 36]. Ces nanogouttes sont de gros agrégats (10000 à 20000 atomes d'Hélium [37, 38]) et sont considérées comme des milieux froids, leur température étant de 370 mK [38]. La première observation de nanogouttes d'Hélium a été attribuée à Kamerlingh Onnes, au cours d'une expérience de détente libre de Joule réalisée en 1908 [39], plusieurs mois avant la liquéfaction de l'Hélium durant un processus de Joule-Kelvin [40]. Onnes a aussi observé que lorsque les impuretés du Dihydrogène de l'Hélium étaient supprimées avant de détendre le gaz d'Hélium, un fin nuage apparaissait et disparaissait rapidement (en pratiquement 1 seconde) avant de changer d'aspect. En 1961, Becker *et al.* ont observé un phénomène de condensation au cours de la détente d'un jet d'Hélium en mesurant des temps de vol, où ils ont obtenu une distribution de vitesses très étroite centrée autour de 165 m.s^{-1} , s'expliquant uniquement par la formation d'agrégats [41]. En 1994 et 1996, Schöllkopf et Toennies se sont intéressés à la diffraction d'un jet d'Hélium dans le but d'étudier la formation des molécules He_2 et He_3 [42, 43]. Les nanogouttes d'Hélium présentent l'intérêt d'être une matrice d'isolation presque parfaite [19, 44]. A l'intérieur, les interactions entre les différents atomes étant faibles, les nanogouttes constituent un environnement très peu perturbatif, ce qui leur permet d'être enrichies par un grand nombre d'atomes et/ou de molécules. Les nanogouttes d'Hélium sont des milieux superfluides, ce qui implique une absence quasi-totale de frottements et une rotation libre pour les atomes et les molécules placés en leur sein [37]. En 1997, Harms *et al.* ont étudié le spectre infrarouge de la molécule SF_6 dans une nanogoutte d'Hélium composée d'Hélium 4He (Hé-

lium 4) et une nanogoutte formée de son isotope ${}^3\text{He}$ (Hélium 3) [45]. L'expérience réalisée avec de l'Hélium 4 présentait des raies rotationnelles bien résolues alors que cela n'était pas le cas avec de l'Hélium 3. Ceci prouvait donc la superfluidité des nanogouttes d'Hélium 4. Peu après en 1998, la même étude réalisée par Grebenev *et al.* sur la molécule OCS , a confirmé ce comportement superfluide tout en démontrant que cette propriété apparaissait pour des nanogouttes constituées de plus de 60 atomes [46]. Scheidemann *et al.* se sont intéressés à la capture de molécules et d'atomes de Néon par des agrégats d'Hélium et la distribution des fragments ioniques produits par le bombardement électronique de ces agrégats [47]. En croisant un jet atomique de Néon à température ambiante avec un jet d'agrégats d'Hélium à 10 K et 24 bar, des fragments Ne^+ , Ne_2^+ et Ne_3^+ ont été détectés par spectrométrie de masse. En 1995, Lewerenz *et al.* ont montré que des clusters d'atomes d'Hélium et de Néon NeHe_N , Ne_2He_N , et Ne_3He_N pouvaient également être formés à l'intérieur des nanogouttes [36]. Ces expériences [36, 47] s'avèrent être les premières preuves de capture stable (et de capture multiple) d'atomes étrangers par des nanogouttes d'Hélium, et de la complexation de ces atomes au sein de celles-ci.

Depuis, les expériences de spectroscopie à partir de nanogouttes d'Hélium ne cessent de se développer [19–22]. La simple inclusion d'espèces moléculaires, ioniques ou atomiques dans les nanogouttes [37, 47] et leur propriété d'environnement froid [38], ouvrent ainsi la voie à de nouveaux domaines de recherche, comme la spectroscopie d'espèces instables en phase gazeuse [20, 48], l'étude des réactions chimiques entre différents atomes et molécules ($\text{Ba} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{BaO} + \text{N}_2$) [49] ou encore la formation de clusters composé d'ions (Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Ag^+ , Be^+ , Mg^+ , Mg^{2+} , Zn^+ , Cd^+ , Pb^+ et Pb^{2+}) et de N atomes d'Hélium [19]. Depuis 2006, des molécules alcalines diatomiques peuvent être formées dans leur premier état triplet ($1^3\Sigma_u^+$) ou dans des états peu excités ($1^3\Sigma_g^+$ et $3^3\Sigma_u^+$) au sein de nanogouttes d'Hélium [21, 22, 50]. Dans leur dispositif expérimental, Claas *et al.* [21, 22] ont généré un faisceau moléculaire d'Hélium enrichi par les molécules K_2 ou Na_2 . Des ions moléculaires alcalins ont aussi été formés par l'utilisation d'impulsions lasers femtosecondes et ont ensuite été mis en évidence par un détecteur d'ion sélectif en masse. Ces expériences couplant l'utilisation de nanogouttes d'Hélium avec la spectroscopie femtoseconde pompe-sonde, ont permis à Claas *et al.* d'étudier la formation des dimères alcalins K_2 et Na_2 dans leur état fondamental [21, 22]. Les travaux de Stienkemeier *et al.* et d'Ancilloto *et al.* sur la molécule K_2 [50, 51] semblent attester que les dimères alcalins en raison de leurs faibles énergies de liaison se formeraient préférentiellement à la surface des nanogouttes d'Hélium. La formation d'exciplexes Alcalin-Hélium lors de l'excitation par laser des transitions atomiques des atomes alcalins à la surface des nanogouttes est une étape intermédiaire observée lors du mécanisme de formation des dimères alcalins [52]. La détermination et la compréhension des mécanismes de formation de molécules au sein de nanogouttes intéressent particulièrement les théoriciens. Outre la formation du dimère Na_2 , les formations du trimère Na_3 et du

cluster Na_n au sein de nanogouttes d'Hélium ont également été observées en temps réel par Baumert *et al.* sans parvenir toutefois à en élucider les mécanismes [53, 54]. Les études de spectroscopie femtoseconde de Claas *et al.* ont aussi révélé qu'en amont de la formation des dimères alcalins, des exciplexes Alcalin-Hélium se formaient [21, 22]. La connaissance de la structure électronique de ces molécules de Van der Waals est donc nécessaire et ne peut qu'aider à mieux comprendre les mécanismes de formation de ces dimères dans les nanogouttes. Dans ce cadre, de nombreuses études ont été menées ces dernières années sur la formation des exciplexes Alcalin-Hélium dans les nanogouttes d'Hélium [55, 56]. En 2008, Mudrich *et al.* ont étudié expérimentalement par spectroscopie femtoseconde pompe-sonde, la formation d'exciplexes Rubidium-Hélium en effectuant une photo-ionisation de nanogouttes d'Hélium dopées aux atomes de Rubidium [55]. Ils ont en particulier suivi en temps réel l'évolution des populations des états vibrationnels durant la formation de RbHe.

Plus récemment, en 2008 et 2011, des études théoriques utilisant une approche de type Monte Carlo ont été réalisées par Leino *et al.* pour étudier les mécanismes de formation de l'exciplexe RbHe [56, 57]. Comme les astrophysiciens, Leino *et al.* [56, 57] ont utilisé les courbes d'énergie potentielle de Pascale [4]. Dans leurs travaux, l'interaction Spin-Orbite a été considérée et ils ont étudié le rôle de l'état excité $1^2\Pi(Rb(5p_{3/2}) + He)$ dans la formation et la taille des clusters $RbHe_n$ [56].

A ce jour, très peu de théoriciens se sont intéressés à la description des exciplexes Alcalin-Hélium. Les premiers travaux datent de 1971 et ont été réalisées en vue d'étudier les transitions de structure fine des états 2P résultant de transferts radiatifs entre un atome alcalin et un atome de gaz rare [58–62]. Au vue du manque de données sur la structure électronique de ces molécules pour le niveau fondamental et les états électroniques excités, Pascale et Vandepianque ont alors initié en 1974, l'étude théorique de nombre de ces molécules, dont les exciplexes LiHe, NaHe et RbHe [1]. Dans leur travaux, un modèle à trois corps a été utilisé dans lequel les électrons du coeur ionique alcalin et du gaz rare sont gelés. L'interaction entre l'électron de valence et l'ion alcalin a été décrite par le potentiel semi-empirique de Baylis [63]. Ce potentiel se compose d'une partie répulsive pour de courtes distances internucléaires calculée à partir des pseudopotentiels de type Gombas basés sur un modèle de statistique atomique de Thomas-fermi, et d'une interaction électrostatique entre les deux atomes. En 1983, Pascale [4] a repris l'étude de ces molécules en utilisant cette fois, des pseudopotentiels l -dépendant ainsi que des orbitales de Slater pour décrire les fonctions d'onde moléculaires. Dans ce modèle, les effets de polarisation de coeur ont été considérés.

A part ces calculs [1, 4], peu de données théoriques [6, 12, 14, 64–69] sont actuellement disponibles sur l'étude des différents exciplexes et concernent essentiellement les états moléculaires les plus bas (tels que les états $1^2\Sigma^+(Li(2s) + He)$, $1^2\Pi(Li(2p) + He)$, $1^2\Delta(Li(3d) + He)$, $1^2\Pi(Na(3p) + He)$ et $1^2\Pi(Rb(5p) + He)$).

Les études concernant l'exciplexe LiHe ont été initiées par Dehmer *et al.* en 1972. Ils ont étudié expérimentalement la dépendance des sections efficaces totales de diffusion en fonction des vitesses des faisceaux de Lithium pour différents systèmes Lithium-gaz rare dont la molécule LiHe [3]. Ils ont déterminé la valeur des énergies de dissociation de ces systèmes dans l'état fondamental.

Actuellement ces molécules ont été traitées par diverses méthodes théoriques comme la méthode de pseudopotentiel [4, 14], les méthodes asymptotiques [6, 64, 65] et les calculs *ab initio* [66, 67]. Les études utilisant des méthodes asymptotiques ont été débutées par Patil en 1991 [64] sur un grand nombre de systèmes Alcalin-Gaz rare (dont les exciplexes LiHe, NaHe, RbHe). En 1994, Cvetko *et al.* ont proposé un nouveau modèle grande distance prenant en compte les effets d'échange pour décrire l'état fondamental de différentes molécules de Van der Waals dont LiHe [65].

En développant une méthode asymptotique utilisant d'une part un potentiel attractif à longue distance, et d'autre part, un potentiel prenant en compte les effets d'échanges précédemment employée pour la molécule He_2 [70], Kleinekathöfer *et al.* (1996) se sont intéressés à l'étude de l'état fondamental $1^2\Sigma^+(Li(2s) + He)$ de l'exciplexe LiHe [6]. Ils ont aussi déterminé comme position d'équilibre $R_e = 11,72 a_0$ et comme énergie de dissociation $D_e = 1,45 cm^{-1}$ pour cet état.

Les calculs *ab initio* tous électrons ont commencé à partir des années 2000 avec les travaux de Kerkines *et al.* [66]. Ils ont réalisé une étude de l'état fondamental de LiHe incluant une correction des erreurs de superposition des bases d'orbitales atomiques constituées de fonctions Gaussiennes quintuple Zeta [66]. Murrell *et al.* ont quant à eux utilisé le logiciel MOLPRO [71] avec un niveau de calcul RCCSD(T) (Restricted Coupled Cluster Singles Doubles (Triples)) pour étudier l'état $1^2\Sigma^+(Li(2s) + He)$ [67]. Ce niveau présente la particularité de prendre en compte les effets de la corrélation électronique, en réalisant des simples, des doubles et des triples excitations des électrons des orbitales moléculaires tout en introduisant une restriction sur les fonctions d'onde.

La comparaison des différents calculs concernant l'état fondamental de LiHe et des valeurs expérimentales de Dehmer *et al.* [3] est reportée dans le tableau (1).

$1^2\Sigma^+(Li(2s) + He)$		$R_e(a_0)$	$D_e(cm^{-1})$	$\Delta R_e(a_0)$	$\Delta D_e(cm^{-1})$
<i>Expérience</i>	Dehmer <i>et al.</i> (1972) [3]	11,40	1,14		
<i>Pseudopotentiel l-dépendant</i>	Pascale (1983) [4]	11,00	2,46	0,40	1,32
	Czuchaj <i>et al.</i> (1995) [14]	12,20	2,00	0,80	0,86
<i>Calculs grande distance</i>	Patil (1991) [64]	11,71	1,33	0,31	0,29
	Cvetko <i>et al.</i> (1994) [65]	11,71	1,45	0,31	0,31
	Kleinkathöfer <i>et al.</i> (1996) [6]	11,72	1,45	0,32	0,31
<i>Calculs ab initio</i>	Kerkines <i>et al.</i> (2000) [66]	11,53	1,42	0,13	0,28
	Murrell <i>et al.</i> (2002) [67]	11,57	1,49	0,17	0,35

TABLE 1 – Constantes spectroscopiques disponibles pour l'état fondamental de LiHe.

Dans les études théoriques les plus récentes (Kleinkathöfer *et al.* [6], Kerkines *et al.* [66] et Murrell *et al.* [67]), les valeurs des énergies de dissociation sont plus proches des résultats expérimentaux de Dehmer *et al.* [3] que celles issues des travaux de Czuchaj *et al.* [14] et de Pascale [4].

La comparaison avec les rares valeurs expérimentales [3, 11, 13, 72] s'avèrent dans l'ensemble peu satisfaisante, et il existe une grande disparité entre les différents calculs en particulier pour l'état fondamental [1, 4, 6, 14, 64–67].

Dans la littérature, pour les états excités de l'exciplexe LiHe, de grandes différences sont observées. L'état électronique $1^2\Pi(Li(2p) + He)$ présente expérimentalement un puits de potentiel de $1020(30) cm^{-1}$ déterminé par Lee *et al.* [13] en 1991. Dans cette étude, les atomes de Lithium $Li(2s^1)$ et d'Hélium $He(1s^2)$ dans leur état fondamental ont été placés dans une cellule. Un premier laser résonnant excite les atomes de Lithium dans l'état atomique $Li(2p^1)$. Puis, une collision à trois corps entre l'atome de Lithium et deux atomes d'Hélium produit l'exciplexe LiHe dans son premier état excité $1^2\Pi(Li(2p) + He)$. Un second faisceau d'énergie suffisante pour exciter individuellement les transitions de rotation-vibration ($1^2\Pi(Li(2p(v' = 0, 1)) + He) \rightarrow 1^2\Delta(Li(3d(v' = 0, 1, 2, 3)) + He)$) est envoyé. Les molécules de LiHe sont ensuite dissociées par prédissociation ou par collision avec un atome d'Hélium pour donner des atomes de $Li(3d^1)$ ou $Li(3p^1)$. Dans cette étude, le processus de collision est analysé afin d'obtenir des spectres de rotation de diverses transitions des états excités de la molécule LiHe et les potentiels d'interaction associés. Bailling *et al.* en 1982, ont déduit des mesures de fluorescence de LiHe, une énergie de dissociation de $850 cm^{-1}$ pour l'état $1^2\Pi(Li(2p) + He)$ [11].

En 1988, M. Jungen *et al.* ont déterminé les courbes d'énergie potentielle de LiHe *via* des calculs *ab initio* incluant des bases de fonctions Gaussiennes, la méthode du champ autocohérent, la corrélation électronique et l'interaction de configuration [12]. En 2006, Alioua *et al.* [68] ont réalisé une analyse du spectre de photoabsorption de $Li(2s \rightarrow 2p)$ lorsque

les atomes de Lithium évoluent dans un gaz formé d'atome d'Hélium dans leur état fondamental. Pour déterminer les courbes d'énergie potentielle d'un atome de $Li(2s)$ ou $Li(2p)$ en interaction avec un atome $He(1s^2)$, ils ont utilisé les données de la littérature issues des calculs *ab initio* [14, 73].

Les valeurs des écarts des énergies de dissociation par rapport aux travaux les plus récents de Lee *et al* [13] sont reportées dans le tableau (2) pour l'état $1^2\Pi(Li(2p) + He)$ et sont très dispersées : on observe ainsi un écart pour les calculs de pseudopotentiels qui peut aller de 2 cm^{-1} pour Pascale [4], à 330 cm^{-1} pour Czuchaj *et al.* [14], et pour les calculs *ab initio*, de 21 cm^{-1} pour Alioua *et al.* [68] à 152 cm^{-1} pour Jungen *et al.* [12].

$1^2\Pi(Li(2p) + He)$		$R_e(a_0)$	$D_e(\text{cm}^{-1})$	$\Delta R_e(a_0)$	$\Delta D_e(\text{cm}^{-1})$
<i>Expérience</i>	Balling <i>et al.</i> [11]	3,88	850(100)	0,28	170
	Lee <i>et al.</i> (1991) [13]	3,60	1020(30)		
<i>Pseudopotentiels l-dépendant</i>	Pascale (1983) [4]	3,50	1018	0,10	2
	Czuchaj <i>et al.</i> (1995) [14]	3,60	690	0,00	330
<i>Calculs ab initio</i>	Alioua <i>et al.</i> (2006) [68]	3,95	999	0,35	21
	Jungen <i>et al.</i> (1988) [12]	3,42	868	0,18	152

TABLE 2 – Constantes spectroscopiques de l'état $1^2\Pi(Li(2p) + He)$.

Pour l'état excité $1^2\Delta(Li(3d) + He)$, les travaux sont plus rares [12–14, 69, 72]. Cet état a été l'objet de deux études expérimentales de Havey *et al.* [72] et Lee *et al.* [13]. Dans l'expérience réalisée par Havey *et al.* [72] des atomes de Lithium et d'Hélium sont envoyés dans leur état fondamental dans une cellule en pyrex. Cette dernière est chauffée, les atomes de Lithium y sont alors excités dans leur état $Li(2p)$ par un laser pulsé. Plusieurs atomes de Lithium excités par un mécanisme de collisions à trois corps avec des atomes d'Hélium forment alors des exciplexes LiHe dans l'état excité $1^2\Pi(Li(2p) + He)$. Avec un second laser pulsé, l'exciplexe est excité jusqu'à l'état moléculaire $1^2\Delta(Li(3d) + He)$ et l'énergie de dissociation est alors déduite des mesures de fluorescence.

L'ensemble des résultats connus est regroupé dans le tableau suivant :

$1^2\Delta(Li(3d) + He)$		$R_e(a_0)$	$D_e(cm^{-1})$	$\Delta R_e(a_0)$	$\Delta D_e(cm^{-1})$
<i>Expérience</i>	Havey (1982) [72]	3,60(0,1)	430(70)	0,08	180
	Lee <i>et al.</i> (1991) [13]	3,52	610(20)		
<i>Pseudopotentiel l-dépendant</i>	Pascale (1983) [4]	4,00	478	0,48	132
	Czuchaj <i>et al.</i> (1995) [14]	3,65	530	0,13	80
<i>Calculs grande distance</i>	Vahala <i>et al.</i> (1984) [69]	.	548	.	62
<i>Calculs ab initio</i>	Jungen <i>et al.</i> (1988) [12]	3,67	549	0,15	61

TABLE 3 – Constantes spectroscopiques disponibles pour l'état excité $1^2\Delta(Li(3d) + He)$.

Pour les exciplexes NaHe [5,8,9,74,75] et RbHe [6,55,56,76], il existe très peu de résultats théoriques et les données expérimentales sont plus rares [10]. Ainsi, en 2009, Allouche *et al.* ont réalisé une étude théorique de la molécule NaHe sans Spin-Orbite utilisant des calculs *ab initio* MRCI tous électrons afin d'obtenir les courbes d'énergie potentielle et les moments dipolaires de cet exciplexe pour les premiers états [9]. Pour la molécule RbHe, nous pouvons citer le travail de Hirano *et al.* en 2003 [76], où en réalisant expérimentalement une excitation d'atomes de Rubidium dans un gaz froid d'Hélium, et en confrontant leur résultats aux données théoriques de Pascale [4], des informations détaillées sur la spectroscopie de RbHe ont été obtenues (détermination des énergies de dissociation et de vibration pour les états $1^2\Pi(Rb(5p_{1/2}) + He)$ et $1^2\Pi(Rb(5p_{3/2}) + He)$).

Devant ces grandes différences et compte tenu des développements expérimentaux et théoriques en cours, il est apparu nécessaire d'étudier à nouveau ces exciplexes. Aussi, l'objectif de ce travail de doctorat est d'apporter des résultats précis sur la structure électronique des exciplexes Alcalin-Hélium avec et sans tenir compte de l'interaction Spin-Orbite (détermination des courbes d'énergie potentielle et des moments dipolaires). En particulier, nous avons choisi d'étudier les molécules LiHe, NaHe et RbHe, pour lesquelles l'activité expérimentale et théorique est la plus importante actuellement.

Ce manuscrit comprend deux parties. La première qui comporte deux chapitres, décrit la détermination des courbes d'énergie potentielle des exciplexes Alcalin-Hélium en l'absence de couplage Spin-Orbite. Le premier est consacré à la méthode utilisée et le second chapitre à la présentation et à l'analyse des résultats obtenus (courbes d'énergie potentielle, constantes spectroscopiques et moments dipolaires). La seconde partie comportant également deux chapitres, traite de la détermination des courbes d'énergie potentielle en considérant cette fois l'interaction Spin-Orbite. Le premier (chapitre 3) présente la méthode utilisée et le second (chapitre 4) expose les résultats obtenus et leur analyse.

Première partie

Détermination de la structure électronique sans les effets de couplage Spin-Orbite

Chapitre 1

Méthodologie

Le but de ce premier chapitre est de présenter la méthode que nous avons utilisée pour étudier la structure électronique des exciplexes Alcalin-Hélium. Nous commencerons ce chapitre en rappelant la forme générale de l'Hamiltonien d'une molécule diatomique et nous présenterons les approximations nécessaires au traitement de celui-ci. Dans un second temps, nous développerons chacun des différents potentiels d'interaction composant cet Hamiltonien. Puis, nous discuterons des bases de fonctions nécessaires à la représentation des différents exciplexes étudiés et nous présenterons leurs tests de validité. Dans l'ensemble de ce chapitre, les unités atomiques seront utilisées.

1.1 Hamiltonien d'une molécule diatomique

1.1.1 Hamiltonien moléculaire

Pour déterminer l'expressions de l'Hamiltonien moléculaire \mathcal{H} , nous considérons tout d'abord la molécule diatomique (AB) comme étant constituée de 2 noyaux notés A et B et de n électrons. L'Hamiltonien moléculaire \mathcal{H} s'écrit alors :

$$\mathcal{H} = T_e + T_N + V_{eN} + V_{ee} + V_{NN} \quad (1.1)$$

L'opérateur d'énergie cinétique T se décompose en deux termes T_N et T_e .

- le terme nucléaire T_N est donné par :

$$T_N = -\frac{1}{2} \left(\frac{\Delta_A}{M_A} + \frac{\Delta_B}{M_B} \right) \quad (1.2)$$

- le second terme électronique T_e s'écrit :

$$T_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \Delta_i \quad (1.3)$$

avec M_A et M_B les masses respectives associées aux atomes A et B et Δ_A , Δ_B et Δ_i , les expressions du Laplacien à partir des coordonnées des noyaux A et B et de l'électron i .

L'opérateur d'énergie potentielle d'interaction se décompose quant à lui en 3 termes :

- V_{eN} représente l'opérateur d'énergie potentielle d'attraction électron-noyau :

$$V_{eN} = - \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{r_{iA}} - \sum_{i=1}^n \frac{Z_B}{r_{iB}} \quad (1.4)$$

où Z_A et Z_B sont les numéros atomiques respectifs des atomes A et B et r_{iN} la distance entre le noyau N ($N = A$ ou B) et l'électron i .

- V_{ee} est l'opérateur d'énergie potentielle de répulsion entre les électrons :

$$V_{ee} = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.5)$$

avec r_{ij} la distance séparant les deux électrons i et j .

- V_{NN} est l'opérateur d'énergie potentielle de répulsion entre les noyaux :

$$V_{NN} = \frac{Z_A Z_B}{R} \quad (1.6)$$

avec R la distance qui sépare le noyau A du noyau B .

L'expression de l'Hamiltonien moléculaire \mathcal{H} se développe selon :

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \left(\frac{\Delta_A}{M_A} + \frac{\Delta_B}{M_B} \right) - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \Delta_i - \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{r_{iA}} - \sum_{i=1}^n \frac{Z_B}{r_{iB}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} + \frac{Z_A Z_B}{R} \quad (1.7)$$

1.1.2 Equation de Schrödinger

Les énergies de l'état fondamental et des différents états excités de la molécule (AB) s'obtiennent en résolvant l'équation de Schrödinger [77] :

$$\mathcal{H}\psi(r, R) = E_{tot}\psi(r, R) \quad (1.8)$$

où $\psi(r, R)$ est la fonction d'onde et E_{tot} l'énergie de la molécule. Dans cette équation $\psi_{tot}(r, R)$ est fonction propre de l'opérateur Hamiltonien moléculaire \mathcal{H} . La molécule (AB) étant constituée d'un grand nombre d'électrons, la résolution de l'équation de Schrödinger ne peut se faire analytiquement et nécessite de se placer dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer.

1.1.3 Approximation de Born-Oppenheimer

En 1927, Born et Oppenheimer [78] ont proposé de simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde $\psi(r, R)$. Cette approximation est basée sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux, ceci étant dû à la masse beaucoup plus faible des électrons (environ 1836 fois inférieure à celle du proton). On peut alors découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux en estimant que le mouvement de ces derniers est beaucoup plus lent que celui des électrons, et les considérer comme fixes dans l'étude du mouvement des électrons de la molécule. Les distances nucléaires deviennent alors des paramètres.

Par conséquent, le mouvement des électrons s'adaptent quasi-instantanément au mouvement des noyaux, c'est ce que l'on appelle l'approximation adiabatique. La résolution de l'équation de Schrödinger se simplifie alors en négligeant l'énergie cinétique des noyaux ($T_N = 0$). Cela revient donc à résoudre deux équations du type Schrödinger, l'une pour la partie nucléaire et l'autre pour la partie électronique. La fonction d'onde décrivant les particules $\psi(r, R)$ peut donc s'écrire sous la forme d'un produit de fonctions d'onde caractérisant les électrons $\psi_{el}(r, R)$ et les noyaux $\psi_N(R)$:

$$\psi(r, R) = \psi_{el}(r, R) \psi_N(R) \quad (1.9)$$

Les solutions $\psi_{el}(r, R)$ dépendent de la position des noyaux mais pas de leur vitesse.

Afin de déterminer l'énergie électronique E_{el} , nous sommes amenés à résoudre l'équation de Schrödinger électronique aux valeurs propres pour la fonction d'onde $\psi_{el}(r, R)$ des électrons soumis à l'attraction des noyaux [79] :

$$H_{el}\psi_{el}(r, R) = E_{el}\psi_{el}(r, R) \quad (1.10)$$

dans laquelle, l'opérateur Hamiltonien électronique H_{el} s'écrit :

$$H_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_i - \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} - \sum_{i=1}^N \frac{Z_B}{r_{iB}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.11)$$

1.2 Description de la molécule Alcalin-Hélium

L'exciplexe Alcalin-Hélium (AB) est constitué d'un ion alcalin noté A^+ qui est assimilé à un coeur polarisable à couches fermées possédant un électron actif faiblement lié appelé électron de valence, et d'un atome d'Hélium noté B . Dans ce travail, nous considérons que l'Hélium reste dans son état fondamental $\text{He}(^1S_0)$ et est assimilé à un coeur à couches fermées polarisable. Nous pouvons nous placer dans ce cas car le potentiel d'ionisation de l'atome l'Hélium ($E_0(\text{He}) = -0,903544 \text{ ua}$) est très inférieure à ceux des atomes alcalins considérés dans ce travail ($E_0(\text{Li}) = -0,198142 \text{ ua}$, $E_0(\text{Na}) = -0,188886 \text{ ua}$ et $E_0(\text{Rb}) = -0,153508 \text{ ua}$). La représentation schématique du système (AB) est :

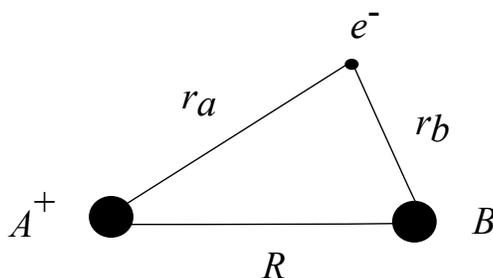


FIGURE 1.1 – Représentation du système Alcalin-Hélium (AB), où R est la distance inter-nucléaire, r_a la distance entre l'ion alcalin et l'électron e^- et r_b la distance entre l'Hélium et l'électron e^- .

La molécule (AB) est un système équivalent à l'ion moléculaire H_2^+ . Aussi, elle peut être traitée de manière similaire à partir des coordonnées elliptiques [80].

1.2.1 Le système de coordonnées elliptiques

Pour réaliser l'étude de l'exciplexe Alcalin-Hélium, nous avons donc utilisé le système de coordonnées elliptiques [81] qui est un système de coordonnées à deux centres. L'emploi de ces coordonnées permet de décrire le mouvement de l'électron de valence en déterminant sa position à partir des distances r_a et r_b . Ce système de coordonnées est défini par :

$$\lambda = \frac{r_a + r_b}{R} \quad 1 \leq \lambda \leq \infty$$

$$\mu = \frac{r_a - r_b}{R} \quad -1 \leq \mu \leq 1$$

$$\phi = \arctan\left(\frac{y}{x}\right) \quad 0 \leq \phi \leq 2\pi$$

La figure suivante représente le système Alcalin-Hélium dans un repère cartésien.

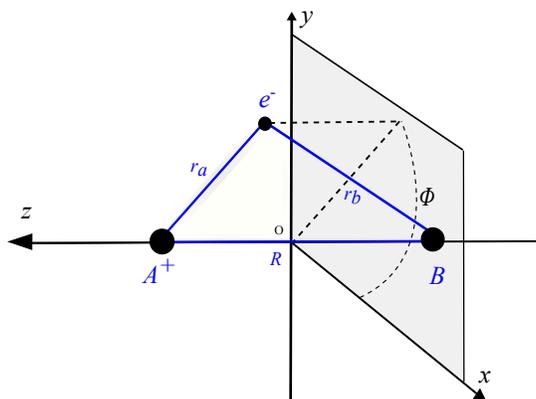


FIGURE 1.2 – Le système de coordonnées elliptiques, où R est la distance internucléaire entre les deux centres A^+ et B placés sur l'axe z , respectivement à $z = \frac{R}{2}$ et à $z = -\frac{R}{2}$. L'angle ϕ est le même que celui des coordonnées sphériques.

Sur l'axe internucléaire z , la variable λ vaut $+1$ aux centres A^+ et B , et la variable μ prend pour valeur -1 et $+1$ respectivement. Pour la variable λ constante, l'électron de valence décrit autour des deux centres une ellipse de foyers A^+ et B alors que pour la variable μ constante, ce sont des hyperboles de révolution de foyers A^+ et B .

Nous pouvons exprimer les distances r_a et r_b en fonction des paramètres λ , μ et R :

$$r_a = \frac{R(\lambda + \mu)}{2} \quad (1.12)$$

$$r_b = \frac{R(\lambda - \mu)}{2} \quad (1.13)$$

L'élément de volume $d\tau$ s'écrit :

$$d\tau = \frac{R^3}{8} (\lambda^2 - \mu^2) d\lambda d\mu d\phi \quad (1.14)$$

1.2.2 Description des différentes interactions dans la molécule Alcalin-Hélium

Etant dans un système à un électron de valence, nous recherchons les énergies de cet électron, dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer et de l'approximation du champ central consistant à étudier le mouvement de l'électron de valence évoluant dans le champ moyen créé par les électrons de coeur et les noyaux.

Pour le système (AB) , l'Hamiltonien H_e s'exprime pour cet électron selon l'équation :

$$H_e = T_e + V(r_a, r_b, R) \quad (1.15)$$

où T_e est l'opérateur énergie cinétique de l'électron de valence et s'exprime :

$$T_e = -\frac{\Delta}{2} \quad (1.16)$$

Comme

$$\Delta = \frac{4}{R^2(\lambda^2 - \mu^2)} \left[\frac{\partial}{\partial \lambda} (\lambda^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \lambda} + \frac{\partial}{\partial \mu} (1 - \mu^2) \frac{\partial}{\partial \mu} + \frac{(\lambda^2 - \mu^2)}{(\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \quad (1.17)$$

on obtient :

$$T_e = -\frac{2}{R^2(\lambda^2 - \mu^2)} \left[\frac{\partial}{\partial \lambda} (\lambda^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \lambda} + \frac{\partial}{\partial \mu} (1 - \mu^2) \frac{\partial}{\partial \mu} + \frac{(\lambda^2 - \mu^2)}{(\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \quad (1.18)$$

$V(r_a, r_b, R)$ représente le potentiel moléculaire dans lequel évolue l'électron de valence et a pour expression :

$$V(r_a, r_b, R) = V(r_a) + V(r_b) + V_{cc}(R) + V_{cpp}(r_a, r_b, R) \quad (1.19)$$

où :

- $V(r_a)$ correspond au potentiel d'interaction entre l'électron de valence et l'ion alcalin A^+ .
- $V(r_b)$ est le potentiel d'interaction entre l'électron de valence et l'Hélium B .
- $V_{cc}(R)$ est le potentiel d'interaction entre l'ion alcalin A^+ et l'Hélium B .
- $V_{cpp}(r_a, r_b, R)$ représente les effets de polarisation.

1.3 Potentiels effectifs

Dans l'approximation du champ central [79], tous les potentiels étudiés correspondent à des potentiels effectifs, que nous allons maintenant expliciter.

1.3.1 Le potentiel modèle

La méthode de potentiel modèle a été initiée par Bottcher et Dalgarno en 1970 [82]. Elle s'est révélée bien adaptée pour l'étude du niveau fondamental et des premiers états excités pour les ions moléculaires alcalins tels que $LiNa^+$, Li_2^+ et Na_2^+ [82–84]. Le potentiel modèle décrit l'interaction entre l'électron et l'alcalin et a la propriété d'être attractif à courte distance [85]. Cette méthode a ensuite été adaptée au cas des dimères alcalins Li_2 , K_2 et Na_2 par Henriot *et al.* [86, 87] puis par Magnier *et al.* [88]. Plus récemment, les études menées sur les ions moléculaires Li_2^+ , Na_2^+ , $LiNa^+$ et K_2^+ [89–92] et les hydrures LiH^+ , NaH^+ et KH^+ [93–95] ont renforcé son intérêt. Pour ce travail, nous avons donc choisi d'appliquer cette méthode pour décrire l'interaction entre l'ion alcalin et l'électron de valence.

Dans ce cadre, l'atome alcalin est considéré comme un coeur ionique à couches fermées A^+ en interaction avec un électron de valence. L'approximation du champ central [79], permet de nous placer dans un cas similaire à l'atome d'hydrogène (une charge positive, le noyau autour duquel gravite une charge négative, l'électron), en considérant que l'électron de valence se déplace indépendamment des autres électrons dans un potentiel central $V(r_a)$ représentant l'attraction du noyau et l'effet moyen dû à la répulsion coulombienne de tous les autres électrons. Ce potentiel $V(r_a)$ dépend de la répartition des $(Z - 1)$ autres électrons. L'électron de valence est alors soumis à des forces électrostatiques centrales dirigées vers le centre du noyau et évolue dans un champ central symétrique effectif créé par le noyau de l'alcalin et les électrons internes beaucoup plus rapides que lui.

Dans ces conditions, il est alors possible de déterminer le comportement du potentiel $V(r_a)$. Dans le cas d'une distance r_a petite, l'électron de valence se trouve au sein de la distribution de charge créée par les autres électrons de manière à ce que ce dernier perçoive uniquement le potentiel attractif du noyau. Pour un r_a très grand, l'électron se trouve à l'extérieur du nuage formé par les autres électrons traités globalement, le problème est alors équivalent à celui de l'électron en interaction avec une charge unique constituée de celle du noyau et de celles des électrons internes.

Dans le cas où le coeur ionique a une structure à couches fermées, le potentiel $V(r_a)$ qui est à symétrie sphérique satisfait aux deux conditions aux limites suivantes :

lorsque $r_a \rightarrow 0$:

$$\lim_{r_a \rightarrow 0} V(r_a) = -\frac{Z_a}{r_a} \quad (1.20)$$

où Z_a est le numéro atomique de l'atome alcalin.

et lorsque $r_a \rightarrow \infty$:

$$\lim_{r_a \rightarrow \infty} V(r_a) = -\frac{1}{r_a} \quad (1.21)$$

Lorsque l'électron de valence se rapproche du coeur A^+ , les phénomènes d'échange entre les électrons de coeur et ce dernier doivent être considérés. D'après le principe de Pauli, l'électron de valence ne peut pas occuper une orbitale de coeur car tous les électrons internes de l'alcalin sont appariés.

La distribution de charge $D(r_a)$ d'une sous-couche fermée de nombre quantique orbital l possédant η_a électrons s'écrit :

$$D(r_a) = -\eta_a |R_{n,l}(r_a)|^2 \quad (1.22)$$

où $R_{n,l}(r_a)$ est la fonction radiale associée à la fonction d'onde.

D'après l'équation de Poisson, nous avons :

$$\Delta V(r_a) = -D(r_a) \quad (1.23)$$

En exprimant le Laplacien en coordonnées sphériques et compte tenu du fait que le potentiel $V(r_a)$ est radial, cette équation devient :

$$\frac{1}{r_a^2} \frac{d}{dr_a} \left(r_a^2 \frac{dV(r_a)}{dr_a} \right) = \eta_a |R_{n,l}(r_a)|^2 \quad (1.24)$$

qui se réécrit selon :

$$\frac{d^2 (r_a V(r_a))}{dr_a^2} = r_a \eta_a |R_{n,l}(r_a)|^2 \quad (1.25)$$

Posons Z^* comme étant la charge nucléaire ressentie par l'électron de valence, qui est équivalente à la charge nucléaire réelle diminuée des constantes d'écran des électrons de coeur. Nous pouvons alors définir un paramètre α^l tel que :

$$\alpha^l = \frac{2Z^*}{l+1} \quad (1.26)$$

Etant donné les deux conditions aux limites auxquelles doit satisfaire ce potentiel, la forme du potentiel modèle $V(r_a)$ déterminée par McMillan en 1971 [83] est :

$$V(r_a) = -\frac{1}{r_a} \left[\eta_a + (Z_a - \eta_a) e^{-\alpha^l r_a} p(r_a) \right] \quad (1.27)$$

où $p(r_a)$ doit avoir une forme polynomiale pour vérifier l'équation (1.21). Soit :

$$p(r_a) = \sum_{k=0}^{2l+1} c_k r_a^k \quad (1.28)$$

Nous obtenons alors un potentiel modèle dont la forme est la suivante [85] :

$$V(r_a) = -\frac{1}{r_a} \left[\eta_a + (Z_a - \eta_a) e^{-\alpha^l r_a} \sum_{k=0}^{2l+1} \left(1 - \frac{k}{2l+1} \right) \frac{(\alpha^l r_a)^k}{k!} \right] \quad (1.29)$$

1.3.2 Potentiel d'interaction électron-Alcalin

Dans notre travail, nous avons considéré le potentiel modèle défini par Klapisch en 1969 [96, 97] qui prend en compte les effets coulombiens, les effets des électrons de coeur ainsi que les effets de polarisation de l'atome alcalin. Cependant, les études menées sur les ions alcalins moléculaires [89–92] et les hydrures d'alcalins [93–95] ont montré que les effets de polarisation atomiques étaient dans l'ensemble mal décrits.

Contrairement à Klapisch, nous avons donc pris un potentiel modèle dépendant des moments angulaires atomiques l et nous avons introduit explicitement un potentiel de polarisation atomique. Le potentiel modèle utilisé est représenté par une fonction analytique dépendant d'un jeu de trois paramètres a_k^l :

$$V(r_a) = -\frac{1}{r_a} \left[\eta_a + (Z_a - \eta_a) \left(e^{-\alpha_1^l r_a} + a_2^l r_a e^{-\alpha_3^l r_a} \right) \right] + V_{pol\ atom}(r_a) \quad (1.30)$$

où r_a est la distance entre l'ion alcalin et l'électron de valence, Z_a le numéro atomique de l'ion alcalin et $\eta_a = +1$ son degré d'ionisation. L'expression du potentiel de polarisation atomique de l'ion alcalin $V_{pol\ atom}(r_a)$ sera explicitée dans la partie 1.4.3.3 POTENTIELS EFFECTIFS DE POLARISATION.

Dans le cadre de ce travail, nous avons déterminé les coefficients du potentiel modèle α_k^l avec et sans Spin-Orbite et ces valeurs seront reportées dans la partie 1.6.4. OPTIMISATION DES BASES DE FONCTIONS DE SLATER ET DES PARAMÈTRES DU POTENTIEL MODÈLE DES DIFFÉRENTS ALCALINS.

1.3.3 Les pseudopotentiels

En 1934, Fermi [98] a été le premier à employer des pseudopotentiels pour décrire les électrons de valence dans un atome, en particulier dans un solide. L'année suivante, Hellman [99] proposa une approximation du pseudopotentiel qui a pu être employée dans la détermination des énergies des métaux alcalins. La méthode de pseudopotentiel permet de représenter un atome comme un système à un électron évoluant dans le champ d'un coeur ionique polarisable. Ainsi, lors de l'utilisation de pseudopotentiels, le système formé des électrons de coeur et du noyau est remplacé par un potentiel équivalent moyenné, les électrons de valence subissent alors deux interactions dominantes, l'une avec la charge effective du noyau alcalin écrantée par ses électrons de coeur, l'autre induite par la répulsion avec ses électrons due au principe d'exclusion de Pauli.

En considérant dans le cas général, l'atome B de numéro atomique Z_b et comportant N_b électrons dont N_b^c électrons de coeur, l'utilisation de pseudopotentiel ne fait intervenir dans le calcul que les électrons de valence au nombre de $N_b^v = N_b - N_b^c$. Le problème est la description correcte de l'interaction de N_b^v électrons de valence avec le noyau et les N_b^c électrons de coeur. Pour y parvenir, l'Hamiltonien monoélectronique $H(i)$ donné par la formule ci-après :

$$H(i) = - \sum_{i=1}^{N_b} \frac{\Delta_i}{2} - \sum_{i=1}^{N_b} \frac{Z_b}{r_{ib}} \quad (1.31)$$

est remplacé par un pseudo-Hamiltonien H^{ps} de la forme :

$$H^{ps} = - \sum_{i=1}^{N_b^v} \frac{\Delta_i}{2} - \sum_{i=1}^{N_b^v} \frac{Z_b}{r_{ib}} + J_i \quad (1.32)$$

avec

$$J_i = \sum_{i=1}^{N_b} W_B^{ps}(r_{ib}) \quad (1.33)$$

J_i est le champ moyen créé par les électrons $j \neq i$, et W_B^{ps} est l'opérateur pseudopotentiel qui a pour fonction de décrire l'interaction des électrons de valence avec le coeur B . Il dépend de paramètres qui pour chaque atome, sont déterminés de manière à reproduire au mieux les résultats d'un calcul Hartree-Fock [100, 101] prenant en compte tous les électrons. Bien qu'il existe de nombreuses formes de pseudopotentiels, les pseudopotentiels semi-locaux sont les plus répandus. Ils distinguent la nature des orbitales auxquelles ils s'appliquent par leur nombre quantique azimutal l et s'écrivent :

$$W_B^{ps}(r_b) = \sum_{l=0}^{l_{max}} V_l^p(r_b) P(l) \quad (1.34)$$

où $P(l)$ correspond à l'opérateur de projection sur l'espace de moment angulaire l , utilisant les harmoniques sphériques Y_l^m :

$$P(l) = \sum_m |Y_l^m\rangle \langle Y_l^m| \quad (1.35)$$

Les électrons de valence subissent ainsi un potentiel effectif $V_l^p(r_B)$, qui provient de leur décomposition sur chaque sous-espace. Les bases de fonctions gaussiennes centrées sur l'atome constituant le système sont utilisées dans les pseudopotentiels et elles sont définies selon l'équation suivante :

$$V_l^p(r_b) = \sum_{i=1}^2 c_i r_b^n e^{-\zeta r_b^2} \quad (1.36)$$

où c_i , n et ζ sont des paramètres ajustés pour reproduire les énergies atomiques et les fonctions d'onde de l'état fondamental et pour chaque symétrie atomique issues d'un calcul Hartree-Fock (HF) [100, 101].

Leur détermination est réalisée en effectuant un calcul Hartree-Fock auto-cohérent (SCF) [102], basé sur un modèle à particules indépendantes dans lequel chaque électron ressent la présence des autres électrons par l'effet d'un champ moyen. Pour déterminer l'énergie du système que l'on appelle E^{HF} , il faut partir d'une fonction d'onde de référence. La fonction d'onde est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater, puis les orbitales atomiques, sont modifiées les unes après les autres, pour se rapprocher de la fonction d'onde exacte. Ce calcul se base pour cela sur le principe variationnel. La fonction d'onde exacte de l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie du système. La procédure est itérative ; chaque modification d'une orbitale atomique va en effet modifier les différents opérateurs de l'Hamiltonien. Une fois toutes les orbitales modifiées une première fois, la procédure est à nouveau suivie avec ces nouveaux opérateurs. Le cycle est répété jusqu'à la convergence de l'énergie du système. Le calcul Hartree-Fock effectué, on dispose de l'énergie E^{HF} du système, de l'énergie monoélectronique de l'électron de valence et de l'orbitale atomique de l'électron de valence.

1.3.4 Potentiel d'interaction électron-Hélium

Dans ce travail, pour représenter le potentiel d'interaction entre l'atome d'Hélium et l'électron de valence, nous avons choisi d'utiliser le pseudopotentiel déterminé dans une étude récente par Cerkic *et al.* [103].

Cerkic *et al.* ont analysé la diffusion électron-atome de gaz rare dans un champ laser intense en modélisant la diffusion élastique des électrons par les atomes de gaz rare dans

leur état fondamental avec un potentiel analytique dérivé du modèle de particules indépendantes [103]. Dans ce modèle, les électrons se déplacent dans le champ moyen créé par le noyau et le nuage électronique lui-même. De plus, l'approximation de champ fort [104] dans laquelle l'électron de valence est supposé trop éloigné du noyau pour en ressentir le potentiel Coulombien, est aussi considérée.

Les collisions électron-atome de gaz rare ont été étudiées pour différentes énergies de l'électron incident, pour plusieurs intensités laser, et pour divers gaz atomiques dont l'Hélium. Une expression du pseudopotentiel $V(r_b)$, a été définie et elle permet de reproduire les données de diffusion entre l'électron et le gaz rare dans un champ laser en utilisant un potentiel $V_s(r_b)$ de type Yukawa dans lequel, la polarisation de l'atome d'Hélium par le champ Coulombien de l'électron de valence est considérée. Celle-ci est décrite par le potentiel de polarisation $V_p(r_b)$. Ce pseudopotentiel a été déterminé en respectant la condition d'orthogonalité de la fonction d'onde de l'électron de valence avec les fonctions d'onde des électrons de coeur. La forme du potentiel du type Yukawa $V_s(r_b)$ utilisée représente les effets de coeur du système gaz rare-électron de valence et elle est donnée par la formule :

$$V_s(r_b) = -\frac{Z_b}{H} \frac{e^{-\frac{r_b}{D}}}{r_b} (1 + (H - 1)e^{-\frac{Hr_b}{D}}) \quad (1.37)$$

où D est un paramètre d'ajustement du potentiel, Z_b la charge nucléaire de l'Hélium et H un paramètre corrélé à D et Z_b selon :

$$H = DZ_b^{0,4} \quad (1.38)$$

Le potentiel $V_p(r_b)$ de polarisation de l'atome d'Hélium par le champ Coulombien de l'électron de valence s'écrit quant à lui :

$$V_p(r_b) = -\frac{\alpha_d^b}{2(r_b^2 + d^2)^2} \quad (1.39)$$

où α_d^b est la polarisabilité dipolaire électrostatique de l'atome d'Hélium. Le paramètre d est relié avec la polarisabilité dipolaire électrostatique α_d^b et la charge nucléaire de l'Hélium Z_b par la formule :

$$d^4 = \frac{\alpha_d^b}{Z_b^{1/3}} \quad (1.40)$$

Ainsi, l'expression finale du pseudopotentiel $V(r_b)$ est donnée par l'équation suivante :

$$V(r_b) = V_s(r_b) + V_p(r_b) \quad (1.41)$$

$$V(r_b) = -\frac{Z_b}{H} \frac{e^{-\frac{r_b}{D}}}{r_b} (1 + (H-1)e^{-\frac{Hr_b}{D}}) - \frac{\alpha_d^b}{2(r_b^2 + d^2)^2} \quad (1.42)$$

où $Z_b = 2$, $H = 0,215.2^{0,4}$, $\alpha_d^b = 1,383 a_0^3$ et $d = 1,383/(2^{4/3})$.

De part son expression, ce potentiel est bien adapté au calcul d'éléments de matrice utilisant des fonctions de Slater. De plus, il représente l'Hélium dans son état fondamental.

1.4 Interactions moléculaires

1.4.1 Forces de Van der Waals

Une liaison de Van der Waals est une interaction électrique de faible intensité entre deux atomes ou deux molécules. Deux atomes ou molécules présentent une énergie d'interaction due aux forces de Van der Waals qui peuvent être décomposées en quatre termes principaux [105] :

- le terme électrostatique qui résulte de l'interaction entre des moments électriques permanents : charge, dipôle, quadrupôle etc. Ce terme peut être attractif ou répulsif selon l'orientation relative des molécules qui interagissent entre elles.
- le terme d'induction qui résulte de l'interaction entre des moments permanents d'un coeur avec les moments induits par polarisation avec l'autre coeur et réciproquement. Ces interactions découlent du fait qu'un coeur est toujours polarisable sous l'action d'un champ électrique.
- le terme de dispersion qui résulte de la polarisabilité électronique mutuelle des partenaires d'interaction. Ce terme est attractif.
- le terme d'échange qui se manifeste à courte distance intermoléculaire ou interatomique.

1.4.2 Energie d'interaction

Dans notre cas, nous considérons que les deux coeurs A^+ et B sont susceptibles de se trouver à l'état isolé dans les états ψ_p^A (avec p variant de 0 à i qui représente le degré d'excitation de la fonction d'onde associée à A^+) et ψ_p^B (avec p variant de 0 à j qui représente le degré d'excitation de la fonction d'onde associée à B) correspondant aux énergies E_p^A et E_p^B . Lorsque les deux coeurs A^+ et B sont en interaction, le potentiel moléculaire $V(r_a, r_b, R)$ [105] du système s'écrit :

$$V(r_a, r_b, R) = V(r_a) + V(r_b) + V^{AB}(R) \quad (1.43)$$

où $V^{AB}(R)$ est le potentiel d'interaction des coeurs :

$$V^{AB}(R) = \sum_{k \in A} \sum_{l \in B} \frac{q_k q_l}{r_{kl}} \quad (1.44)$$

où les indices k et l se rapportent indifféremment aux noyaux ou aux électrons appartenant respectivement aux deux systèmes constitués par les deux coeurs A^+ et B .

La prise en compte du potentiel d'interaction entre le coeur A^+ et le coeur B peut se faire dans le cadre de la théorie des perturbations. L'énergie d'interaction limitée au deuxième ordre peut alors être décomposée en trois termes : l'énergie électrostatique, l'énergie d'induction et l'énergie de dispersion.

1.4.2.1 Energie électrostatique

Le terme du premier ordre est une énergie électrostatique U_e [105] donnée par l'équation :

$$U_e = \langle \psi_0^A \psi_0^B | V^{AB} | \psi_0^A \psi_0^B \rangle \quad (1.45)$$

où ψ_0^A et ψ_0^B sont les fonctions d'onde associées aux coeurs A^+ et B dans leur état de plus basse énergie.

Avec R la distance entre les deux systèmes, cette énergie électrostatique se décompose en :

- un terme d'interaction charge-charge qui varie en R^{-1} .
- un terme d'interaction charge-dipôle qui varie en R^{-2} .
- un terme d'interaction dipôle-dipôle et charge-quadrupôle qui varie en R^{-3} .

1.4.2.2 Energie d'induction

Le terme d'induction est obtenu à partir des états monoexcités $\psi_i^A \psi_0^B$ et $\psi_0^A \psi_j^B$. L'énergie d'induction U_i [105] s'écrit :

$$U_i = U_{iA^+} + U_{iB} = - \sum_{i \neq 0} \frac{|\langle \psi_i^A \psi_0^B | V^{AB} | \psi_0^A \psi_0^B \rangle|^2}{E_i^A - E_0^A} - \sum_{j \neq 0} \frac{|\langle \psi_0^A \psi_j^B | V^{AB} | \psi_0^A \psi_0^B \rangle|^2}{E_j^B - E_0^B} \quad (1.46)$$

Ce terme est la somme de deux contributions, la première U_{iA^+} décrit la variation d'énergie du système due à la polarisation du coeur A^+ sous l'influence du coeur B non perturbé et la seconde U_{iB} est l'équivalent relatif au coeur B . On obtient l'expression en terme d'éléments de tenseurs qui représentent les grandeurs appelées polarisabilités dipolaire statique

α_d , mixte dipôle-quadrupôle $A_{\alpha\beta\gamma}$ et quadrupolaire statique α_q respectivement. Ces polarisabilités caractérisent l'apparition de moments électriques induits pour chaque coeur sous l'influence d'un champ électrique externe. Le terme d'induction U_i est toujours négatif.

1.4.2.3 Energie de dispersion

Les interactions de dispersion [105] sont décrites par le second ordre de la théorie des perturbations ne contenant pas de moments multipolaires permanents. Le terme correspondant est obtenu à partir des états biexcités $\psi_i^A \psi_j^B$. L'énergie de dispersion associée U_d est donnée par :

$$U_d = \sum_{i \neq 0} \sum_{j \neq 0} \frac{|\langle \psi_i^A \psi_j^B | V^{AB} | \psi_0^A \psi_0^B \rangle|^2}{E_i^A - E_0^A + E_j^B - E_0^B} \quad (1.47)$$

1.4.3 Effets de polarisation

Les effets de polarisation moléculaire des exciplexes Alcalin-Hélium (AB) sont dus aux interactions simultanées entre l'ion alcalin, l'atome d'Hélium et l'électron de valence. Les coeurs se polarisent mutuellement. Sur la figure suivante, sont représentés les différents champs électriques présents au sein de la molécule Alcalin-Hélium.

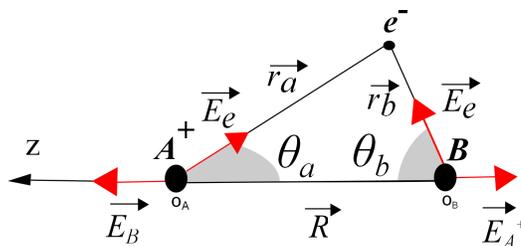


FIGURE 1.3 – Représentation des champs électriques dans le système (AB).

Pour décrire les effets de polarisation moléculaire de l'ion moléculaire formant un système à trois corps analogue à celui considéré ici, Bottcher et Dalgarno [106], puis Valiron *et al.* [107], ont réalisé dans le cadre de la théorie des perturbations un développement multipolaire du second ordre centré sur chaque coeur, des potentiels électrostatiques créés au niveau de chaque coeur par leurs distributions de charge respectives.

L'approximation dipolaire électrique consiste à considérer que l'électron de valence se trouve loin des coeurs espacés d'une distance interatomique suffisamment grande devant leurs propres dimensions ($R \gg r_a$ et $R \gg r_b$).

D'après la figure (1.3), nous pouvons écrire $r_a^{-1} = \left| \vec{r}_b - \vec{R} \right|^{-1}$, $r_b^{-1} = \left| \vec{r}_a - \vec{R} \right|^{-1}$ et en nous limitant au second ordre, nous obtenons :

$$\frac{1}{\left| \vec{r}_a - \vec{R} \right|} = \frac{1}{\sqrt{r_a^2 + R^2 - 2r_a R \cos\theta_a}} = \frac{1}{R} \sum_{l=0}^2 \left[\left(\frac{r_a}{R} \right)^l P_l(\cos\theta_a) \right] \quad (1.48)$$

et

$$\frac{1}{\left| \vec{r}_b - \vec{R} \right|} = \frac{1}{\sqrt{r_b^2 + R^2 - 2r_b R \cos\theta_b}} = \frac{1}{R} \sum_{l=0}^2 \left[\left(\frac{r_b}{R} \right)^l P_l(\cos\theta_b) \right] \quad (1.49)$$

où $P_l(\cos\theta_a)$ et $P_l(\cos\theta_b)$ sont les polynômes de Legendre.

1.4.3.1 Développement multipolaire du potentiel d'interaction moléculaire

Dans la limite où la distance internucléaire R devient très grande par rapport à la taille des coeurs, la molécule AB peut être vue comme un système à deux coeurs libres dont l'interaction mutuelle a un effet perturbatif. Les états atomiques étant connus, la théorie des perturbations permet de déterminer les états moléculaires dits de grande élongation ou à longue portée. Dans le système moléculaire AB , les charges sont localisées sur les coeurs.

Avec M se référant au coeur A^+ ou B , nous définissons :

- la charge électrique du coeur M :

$$\eta^M = \sum_{l \in M} q_l \quad (1.50)$$

- le vecteur moment dipolaire de l'atome M :

$$\vec{\mu}_M = \sum_{l \in M} q_l \vec{r}_l \quad (1.51)$$

- le tenseur du moment quadripolaire de l'atome M :

$$\theta_M = \frac{1}{2} \sum_{l \in M} q_l r_l^2 (3 - \delta_{ab}) \quad (1.52)$$

où δ_{ab} est le symbole de Kronecker.

L'expression du potentiel d'interaction moléculaire entre l'alcalin et l'Hélium $V^{AB}(R)$ est obtenue par une identification des différents termes le composant. Le développement multipolaire de ce potentiel, au second ordre a pour expression :

$$V^{AB}(R) = (V^{AB})_0 + \vec{\nabla} (V^{AB})_0 \vec{R} + \frac{1}{2} \vec{\nabla} \vec{\nabla} (V^{AB})_0 R^2 \quad (1.53)$$

dans laquelle :

$$(V^{AB})_0 = \frac{\eta_a \eta_b}{R} \quad (1.54)$$

Avec $\vec{E}^{AB} = -\vec{\nabla} (V^{AB})_0$, composante du champ électrique entre A^+ et B au point O_A et $\vec{\nabla} \vec{\nabla} (V^{AB})_0 = -F^{AB}$ élément du tenseur gradient du champ électrique en O_A , nous pouvons alors écrire :

$$V^{AB}(R) = \frac{\eta_a \eta_b}{R} - \vec{\mu}^{AB} \cdot \vec{E}^{AB} + \frac{1}{3} \theta^{AB} F^{AB} \quad (1.55)$$

où $\vec{\mu}^{AB} = \vec{\mu}_a - \vec{\mu}_b$ et $\theta^{AB} = \theta_a - \theta_b$.

Nous pouvons introduire les tenseurs T_n les tenseurs des dérivés successives de degré n de R^{-1} :

$$T_0 = R^{-1} \quad (1.56)$$

$$T_1 = \vec{\nabla} R^{-1} = -\frac{\vec{R}}{R^3} \quad (1.57)$$

et

$$T_2 = \nabla^2 R^{-1} = \frac{3 - \delta_{ab}}{R^3} \quad (1.58)$$

Ce qui donne :

$$V^{AB}(R) = T_0 \eta_a \eta_b + T_1 (\eta_b \mu_a - \eta_a \mu_b) + T_2 \left(\frac{\eta_b \theta_a}{3} + \frac{\eta_a \theta_b}{3} - \mu_a \mu_b \right) \quad (1.59)$$

$$V^{AB}(R) = \frac{\eta_a \eta_b}{R} + \frac{\eta_b \mu_a - \eta_a \mu_b}{R^2} + \frac{\eta_b \theta_a + \eta_a \theta_b}{R^3} - \frac{\mu_a \mu_b}{R^3} \quad (1.60)$$

1.4.3.2 Identification des termes issus du développement multipolaire

En effectuant maintenant une identification terme à terme des différents termes du potentiel moléculaire $V^{AB}(R)$, on obtient :

- $\frac{\eta_a \eta_b}{R}$ qui est l'un des termes constituant l'interaction coeur-coeur.

- $\frac{\eta_b \mu_a - \eta_a \mu_b}{R^2}$ qui est l'un des termes constituant le potentiel de polarisation moléculaire, et qui est un terme d'interaction de type charge-dipôle.

- $\frac{\eta_b \theta_a + \eta_a \theta_b}{R^3}$ qui est le second terme constituant le potentiel de polarisation moléculaire, et qui est un terme d'interaction de type charge-quadripôle.

- $-\frac{\mu_a \mu_b}{R^3}$ qui est un terme d'interaction entre les électrons de type dipôle-dipôle.

Comme l'Hélium est assimilable à un coeur à couches fermées car il est pris dans son état fondamental, on a $\eta_b = 0$, et le potentiel moléculaire devient :

$$V^{AB}(R) = -\frac{\eta_a \mu_b}{R^2} + \frac{\eta_a \theta_b}{R^3} - \frac{\mu_a \mu_b}{R^3} \quad (1.61)$$

En utilisant les expressions des polarisabilités dipolaires α_d^a et quadripolaires α_q^a de A^+ définies ici par :

$$\alpha_d^a = \frac{\mu_a r_a^3}{P_1(\cos\theta_a)} \quad (1.62)$$

et

$$\alpha_q^a = \frac{\theta_a r_a^5}{P_2(\cos\theta_a)} \quad (1.63)$$

où P_1 et P_2 sont respectivement les polynôme de Legendre de première et deuxième espèces, le potentiel moléculaire se réécrit :

$$V^{AB}(R) = -\eta_a \alpha_d^b \frac{P_1(\cos\theta_b)}{r_b^2 R^2} + \eta_a \alpha_q^b \frac{P_2(\cos\theta_b)}{r_b^3 R^3} - \frac{\mu_a \mu_b}{R^3} \quad (1.64)$$

Soit :

$$V^{AB}(R) = V_{cpp}(r_a, r_b, R) - \frac{\mu_a \mu_b}{R^3} \quad (1.65)$$

Le terme de polarisation moléculaire $V_{cpp}(r_a, r_b, R)$ correspond aux deux premiers termes de $V^{AB}(R)$.

1.4.3.3 Potentiel effectif de polarisation moléculaire

Les effets de polarisation de coeur conjoints aux trois corps (l'ion alcalin, l'Hélium et l'électron de valence) sont représentés par le potentiel effectif de polarisation moléculaire déterminé précédemment :

$$V_{cpp}(r_a, r_b, R) = [V_{pol}(r_a, r_b, R)]_{A^+} + [V_{pol}(r_a, r_b, R)]_B \quad (1.66)$$

Le potentiel de polarisation pour le coeur (A^+) $[V_{pol}(r_a, r_b, R)]_{A^+}$, dû à l'interaction des champs électriques de l'Hélium et de l'électron de valence avec le coeur (A^+) a pour expression :

$$[V_{pol}(r_a, r_b, R)]_{A^+} = \eta_b \left[-\frac{\alpha_d^a P_1(\cos\theta_a)}{(r_a R)^2} + \frac{\alpha_q^a P_2(\cos\theta_a)}{(r_a R)^3} \right] \quad (1.67)$$

De même, nous pouvons exprimer $[V_{pol}(r_a, r_b, R)]_B$ par :

$$[V_{pol}(r_a, r_b, R)]_B = \eta_a \left[-\frac{\alpha_d^b P_1(\cos\theta_b)}{(r_b R)^2} + \frac{\alpha_q^b P_2(\cos\theta_b)}{(r_b R)^3} \right] \quad (1.68)$$

Les degrés d'ionisation respectifs des coeurs A^+ et B étant $\eta_a = +1$ et $\eta_b = 0$, on obtient :

$$V_{cpp}(r_a, r_b, R) = -\frac{\alpha_d^b P_1(\cos\theta_b)}{r_b^2 R^2} + \frac{\alpha_q^b P_2(\cos\theta_b)}{r_b^3 R^3} \quad (1.69)$$

où θ_b est l'angle entre le vecteur position \vec{r}_b et l'axe internucléaire \vec{R} . La forme du potentiel de polarisation moléculaire n'étant pas valable à courte distance, nous introduisons une fonction de coupure g_n dans le but d'éviter la divergence pour les courtes distances électron-Alcalin et électron-Hélium. Aussi, on a :

$$V_{cpp}(r_a, r_b, R) = -\frac{\alpha_d^b P_1(\cos\theta_b) g_4 \left[\frac{r_b}{\rho} \right]}{r_b^4} + \frac{\alpha_q^b P_2(\cos\theta_b) g_6 \left[\frac{r_b}{\rho} \right]}{2r_b^6} \quad (1.70)$$

où g_n est définie par l'expression :

$$g_n \left[\frac{r}{\rho} \right] = \sqrt{1 - \exp \left[- \left[\frac{r}{\rho} \right]^n \right]} \quad (1.71)$$

et ρ est le rayon de coupure nécessaire pour éviter toute divergence à petite distance. Dans la pratique, pour éviter la multiplication des paramètres, ρ sera utilisé aussi bien pour la polarisation atomique que pour la polarisation moléculaire. Il sera ajusté sur l'énergie expérimentale du niveau fondamental de chaque symétrie étudiée.

1.4.3.4 Energies d'induction et potentiel de polarisation moléculaire

Il est également possible de déterminer les expressions du potentiel de polarisation moléculaire $V_{cpp}(r_a, r_b, R)$ en effectuant un raisonnement classique à partir des énergies d'induction [108]. L'électron de valence et le coeur B modifient la distribution de charge du coeur A^+ , ce qui provoque l'apparition de moments électriques induits (figure (1.3)). Nous utilisons la même notation que précédemment $\vec{E} = -\vec{\nabla}V$ et $F = -\vec{\nabla}\vec{\nabla}V$.

L'énergie résultante U_{iA^+} pour l'ion alcalin A^+ s'écrit selon l'équation :

$$U_{iA^+} = -\frac{\alpha_d^a |\vec{E}_e + \vec{E}_B|^2}{2} - \frac{\alpha_q^a |F_e + F_B|^2}{6} \quad (1.72)$$

Soit :

$$U_{iA^+} = -\alpha_d^a [\vec{E}_e \cdot \vec{E}_B] - \frac{\alpha_q^a [F_e F_B]}{3} - \frac{\alpha_d^a |\vec{E}_e|^2}{2} - \frac{\alpha_q^a |F_e|^2}{6} - \frac{\alpha_d^a |\vec{E}_B|^2}{2} - \frac{\alpha_q^a |F_B|^2}{6} \quad (1.73)$$

Décrivons chaque terme constituant U_{iA^+} :

- les termes $-\alpha_d^a [\vec{E}_e \cdot \vec{E}_B] - \frac{\alpha_q^a [F_e F_B]}{3}$ sont dus à l'effet simultané des champs électriques créés par l'électron externe et le coeur B et à l'effet simultané des gradients de champs électriques créés par l'électron externe et le coeur B . Ils constituent la partie du terme de polarisation à 3 corps relative à A^+ .

- les termes $-\frac{\alpha_d^a |\vec{E}_e|^2}{2} - \frac{\alpha_q^a |F_e|^2}{6}$ correspondent à l'interaction électrostatique de l'électron de valence avec l'ion alcalin A^+ . Ces termes sont associés au terme de polarisation atomique de A^+ qui sont introduits dans le potentiel modèle associé à l'alcalin.

- les termes $-\frac{\alpha_d^a |\vec{E}_B|^2}{2} - \frac{\alpha_q^a |F_B|^2}{6}$ sont dus à la polarisation du coeur A^+ induite par le champ électrique de l'Hélium B . Ces termes font partie de l'interaction coeur-coeur décrite dans la suite de cette partie.

L'électron de valence et le coeur ionique A^+ vont provoquer l'apparition de moments électriques induits pour le coeur B . En réalisant le calcul de l'énergie U_{iB} de la distribution de charge pour l'Hélium B , nous aboutissons à l'expression suivante :

$$U_{iB} = -\frac{\alpha_d^b |\vec{E}_e + \vec{E}_{A^+}|^2}{2} - \frac{\alpha_q^b |F_e + F_{A^+}|^2}{6} \quad (1.74)$$

Soit :

$$U_{iB} = -\alpha_d^b \left[\vec{E}_e \cdot \vec{E}_{A^+} \right] - \frac{\alpha_q^b [F_e F_{A^+}]}{3} - \frac{\alpha_d^b |\vec{E}_e|^2}{2} - \frac{\alpha_q^b |F_e|^2}{6} - \frac{\alpha_d^b |\vec{E}_{A^+}|^2}{2} - \frac{\alpha_q^b |F_B|^2}{6} \quad (1.75)$$

- les termes $-\alpha_d^b \left[\vec{E}_e \cdot \vec{E}_{A^+} \right] - \frac{\alpha_q^b [F_e F_{A^+}]}{3}$ sont dus à l'effet simultané des champs électriques créés par l'électron externe et l'ion alcalin A^+ et à l'effet simultané des gradients de champs électriques créés par l'électron externe et l'ion alcalin A^+ . Ils constituent la partie du terme de polarisation à 3 corps relative à B .

- les termes $-\frac{\alpha_d^b |\vec{E}_e|^2}{2} - \frac{\alpha_q^b |F_e|^2}{6}$ correspondent à l'interaction électrostatique de l'électron de valence avec l'Hélium. Ces termes sont associés au terme de polarisation atomique de B qui est pris en compte dans l'expression du pseudopotentiel déterminée par Cerkic *et al.* [103].

- les termes $-\frac{\alpha_d^b |\vec{E}_B|^2}{2} - \frac{\alpha_q^b |F_B|^2}{6}$ sont dus à la polarisation de l'Helium B induite par le champ électrique de l'ion alcalin A^+ . Ces termes font partie de l'interaction coeur-coeur décrite dans la suite de cette partie.

Le potentiel de polarisation moléculaire à 3 corps peut se déduire de la somme des premiers termes respectifs de U_{iA^+} et U_{iB} décrite par l'équation :

$$V_{cpp}(r_a, r_b, R) = - \left(\frac{3\alpha_d^a \left[\vec{E}_e \cdot \vec{E}_B \right] + \alpha_q^a [F_e F_B]}{3} + \frac{3\alpha_d^b \left[\vec{E}_e \cdot \vec{E}_{A^+} \right] + \alpha_q^b [F_e F_{A^+}]}{3} \right) \quad (1.76)$$

En exprimant les champs électriques et les gradients des champs électriques, nous retrouvons l'expression de $V_{cpp}(r_a, r_b, R)$ obtenue précédemment.

1.4.3.5 Effets de polarisation atomique entre l'électron de valence et l'ion alcalin

Pour décrire l'interaction de l'électron de valence avec l'ion alcalin A^+ , l'interaction coulombienne à grande distance s'avère insuffisante puisque les phénomènes de polarisation ayant pour origine les forces de Van der Waals apparaissent. Le potentiel de polarisation atomique de l'ion alcalin pour $R, r_a \rightarrow \infty$ s'obtient à partir d'un développement multipolaire de $-\frac{\eta_a}{r_a}$, analogue à celui effectué précédemment pour le potentiel moléculaire.

$$V_{pol\ atom}(r_a) = (V^A)_0 + \vec{\nabla} (V^A)_0 \vec{r}_a + \frac{1}{2} \vec{\nabla} \vec{\nabla} (V^A)_0 r_a^2 \quad (1.77)$$

où

$$(V^A)_0 = -\frac{\eta_a}{r_a} \quad (1.78)$$

Nous obtenons alors :

$$V_{pol\ atom}(r_a) = -\frac{\eta_a}{r_a} - \vec{\mu}_a \cdot \vec{E}_{A^+} - \frac{1}{3}\theta_a F_A \quad (1.79)$$

où \vec{E}_{A^+} est le champ électrique induit en A^+ et F_A est l'élément de tenseur gradient de champ électrique en O_A . Le terme $-\frac{\eta_a}{r_a}$ traduit l'interaction coulombienne et il est compris dans l'expression du potentiel modèle $V(r_a)$. Le potentiel $V_{pol\ atom}(r_a)$ s'exprime alors :

$$V_{pol\ atom}(r_a) = -\frac{\alpha_d^a}{2r_a^4} - \frac{\alpha_q^a}{2r_a^6} \quad (1.80)$$

α_d^a et α_q^a sont respectivement les polarisabilités dipolaires et quadripolaires de l'ion alcalin et $\eta_a = +1$ est son degré d'ionisation.

Lorsque l'électron de valence se rapproche de l'ion alcalin, la polarisation atomique augmente. Il est alors nécessaire de multiplier $V_{pol\ atom}(r_a)$ par une fonction de coupure h_n afin d'éviter la divergence du potentiel pour les courtes distances électron-Alcalin.

A l'origine, la fonction de coupure introduite par Bottcher, Dalgarno et Wright [109] dans leur étude portant sur des collisions atomiques de Lithium et de Sodium avec des atomes de gaz rare (Hélium et Néon) correspondait à une série entière :

$$h_n\left(\frac{r_a}{\rho}\right) = 1 - c^{-\frac{r_a}{\rho}} \sum_{t=1}^n \frac{\left[\frac{r_a}{\rho}\right]^{t-1}}{(t-1)!} \quad (1.81)$$

où ρ est le rayon de coupure défini précédemment.

Suite aux précédents travaux sur les alcalins et les hydrures [93–95], nous avons utilisé une fonction de coupure de la forme :

$$h_n\left(\frac{r_a}{\rho}\right) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{r_a}{\rho}\right)^n\right] \quad (1.82)$$

L'interaction due aux effets de polarisation de coeur est représentée par le potentiel effectif suivant :

$$V_{pol\ atom}(r_a) = -\frac{\alpha_d^a h_4\left(\frac{r_a}{\rho}\right)}{2r_a^4} - \frac{\alpha_q^a h_6\left(\frac{r_a}{\rho}\right)}{2r_a^6} \quad (1.83)$$

1.4.3.6 Polarisabilités statique dipolaires et quadripolaires

Les valeurs des polarisabilités dipolaires et quadripolaires, respectivement α_d^k et α_q^k des différents ions alcalins et de l'Hélium ($k = a$ pour un ion alcalin et $k = b$ pour l'atome d'Hélium) que nous avons utilisées dans ce travail, sont regroupées dans le tableau suivant :

Atome	$\alpha_d^k (a_0^3)$	$\alpha_q^k (a_0^5)$
Lithium	0,1915 [110]	0,0156 [110]
Sodium	0,9965 [111]	0,3760 [111]
Rubidium	9,0760 [112]	35,4100 [112]
Hélium	2,3265 [113]	1,3834 [114]

TABLE 1.1 – Polarisabilités dipolaires et quadripolaires.

1.4.3.7 Le potentiel d'interaction coeur-coeur

L'interaction coeur-coeur décrit la répulsion mutuelle entre deux atomes. Elle se décompose en une somme de termes du type Coulombien et de termes de polarisation. En première approximation, cette interaction est donc donnée par la répulsion coulombienne des deux coeurs :

$$\frac{\eta_a \eta_b}{R} \quad (1.84)$$

où η_a et η_b sont les degrés d'ionisation respectifs de chaque atome.

Ce terme représentant l'interaction entre deux charges ponctuelles est insuffisant, puisqu'il ne prend pas en compte l'énergie d'induction d'un coeur sous l'influence de la charge de l'autre coeur. Il s'agit d'un effet de volume traduisant la répulsion entre les nuages électroniques des deux coeurs. Pour les distances internucléaires très faibles, les nuages électroniques commencent à se recouvrir, il est important d'introduire un terme répulsif de la forme ae^{-bR} pour représenter les effets d'échange électronique.

Cette correction peut être modélisée à partir des calculs tous électrons disponibles pour l'état fondamental des ions moléculaires Li^+He , Na^+He et Rb^+He . Un fit aux petites distances de la courbe d'énergie potentielle est ensuite réalisé pour obtenir les valeurs des paramètres a et b . Dans ce travail, nous avons utilisé les valeurs déterminées par Pascale [4, 74], qui sont reportées dans ce tableau :

Paramètre (ua)	LiHe	NaHe	RbHe
a	16,0149	52,6812	38,2821
b	2,4402	2,4884	1,8977

TABLE 1.2 – Valeurs des paramètres a et b .

La déformation des nuages électroniques des coeurs induite par la polarisation mutuelle des électrons internes des deux coeurs peut être obtenue par un développement multipolaire de l'interaction traduisant la répulsion coulombienne des deux coeurs. Elle est représentée par le terme :

$$-\frac{\eta_b^2 \alpha_d^a + \eta_a^2 \alpha_d^b}{2R^4} - \frac{\eta_b^2 \alpha_q^a + \eta_a^2 \alpha_q^b}{2R^6} \quad (1.85)$$

où, $\eta_a = 1$ et $\eta_b = 0$.

L'expression finale du potentiel d'interaction coeur-coeur $V_{cc}(R)$ est donc :

$$V_{cc}(R) = -\frac{\alpha_d^b}{2R^4} - \frac{\alpha_q^b}{2R^6} + ae^{-bR} \quad (1.86)$$

1.5 Résolution de l'équation de Schrödinger à un électron

Après avoir établi l'expression des différents potentiels qui composent $V(r_a, r_b, \phi)$, nous pouvons résoudre l'équation de Schrödinger à un électron :

$$H_e \psi = E \psi \quad (1.87)$$

$$(T_e + V(r_a, r_b, R)) \psi(\lambda, \mu, \phi) = E \psi(\lambda, \mu, \phi) \quad (1.88)$$

Dans ce travail, les fonctions d'onde moléculaires $\psi(\lambda, \mu, \phi)$ sont développées sur une base à deux centres de fonctions de Slater qui s'expriment facilement en coordonnées elliptiques f . De plus, les deux variables λ et μ sont séparables dans cette équation.

1.5.1 Base de fonctions

A ce jour, les fonctions d'onde moléculaires sont couramment développées sur deux types de bases, les bases de fonctions gaussiennes et les bases de fonctions de Slater.

1.5.1.1 Base de fonction gaussiennes

Les fonctions gaussiennes s'écrivent comme des polynômes de x , y , z multipliés par un terme $e^{-\alpha r_k^2}$ où $\alpha > 0$ est le coefficient d'extansion radiale. L'expression de ce type de fonction $g_G(r, \theta, \phi)$ est la suivante :

$$g_G(r, \theta, \phi) = N_{a,b,c,\alpha} x^a y^b z^c e^{-\alpha r_k^2} \quad (1.89)$$

où $N_{a,b,c,\alpha}$ est un coefficient de normalisation, a , b , c sont des nombres entiers tel que le nombre quantique orbital soit $l = a + b + c$. Les fonctions gaussiennes sont centrées sur l'atome k , ce qui implique $r_k^2 = x_k^2 + y_k^2 + z_k^2$.

Ces fonctions gaussiennes sont très intéressantes car le produit de deux fonctions gaussiennes $g_A(A)$ et $g_B(B)$ centrée en deux points différents est une fonction gaussienne unique $g_C(C)$. Ainsi, toutes les intégrales de répulsion électronique se ramènent à une somme d'intégrales monocentriques. Le calcul intégral gagne alors en facilité et en rapidité. Toutefois, ces fonctions présentent un comportement qui n'est pas tout à fait satisfaisant. En effet, contrairement aux fonctions de Slater, de par leur dépendance en r_k^2 les fonctions de type gaussiennes représentent moins bien le comportement des électrons lorsqu'ils sont très proches ou très éloignés du noyau.

Le nombre de fonctions nécessaires pour reproduire la fonction d'onde atomique est beaucoup plus élevé pour les fonctions gaussiennes que pour des fonctions de Slater. Pour une molécule formée de moins de dix atomes, le calcul intégral bien que simplifié reste très long du fait du nombre très important de fonctions gaussiennes utilisées. Pour diminuer les temps de calcul, il est alors possible d'utiliser des fonctions gaussiennes contractées. Dans une base de fonctions contractées, chaque fonction ϕ_k est une combinaison lineaire de gaussiennes g_v :

$$\phi_k = \sum_v g_v a_{vk} \quad (1.90)$$

Où a_{vk} est le coefficient de contraction de la gaussienne g_v dans la fonction ϕ_k . Les fonctions g_v sont appelées gaussiennes primitives et ϕ_k gaussiennes contractées. Ainsi, si l'on dispose de N primitives, la contraction aura pour effet de diminuer la dimension de la base, et donc également celle de la matrice à diagonaliser. Le nombre d'intégrales à calculer n'est pas modifié, mais le nombre d'intégrales à stocker varie considérablement, ce qui permet également un gain en temps de calcul non négligeable.

1.5.1.2 Base de fonctions de Slater

Dans notre étude, nous avons utilisé des fonctions de type Slater $f(r, \theta, \phi)$ [115] pour décrire les alcalins et l'Hélium. Nous avons choisi d'utiliser ces fonctions car compte tenu de

la nature des potentiels utilisés, une grande partie des éléments de matrice de l'Hamiltonien peut se calculer analytiquement et ces fonctions permettent aussi la description d'un grand nombre d'états excités.

Ces bases sont constituées d'une partie dépendante de r qui est la distance de l'électron par rapport au noyau multipliée par le terme exponentiel. Dans celui-ci, ζ est une constante caractérisant l'extension radiale de chaque fonction de Slater. Plus sa valeur est importante, plus la fonction de Slater correspond à un niveau de basse énergie et plus elle est faible, plus la fonction est associée à un niveau de haute énergie.

Un niveau nl peut être décrit par $[n - l]$ fonctions de Slater. Pour une orbitale de moment angulaire l , $2l + 1$ fonctions angulaires distinctes sont créées, associées aux valeurs propres possibles m de l'opérateur moment cinétique L_z .

L'utilisation des fonctions de Slater permet l'obtention de bases bien adaptées au problème considéré, car les coefficients ζ peuvent être modifiés. En effet, si l'on se place dans le cas $r \rightarrow \infty$, la forme asymptotique $e^{-\zeta r}$ des fonctions de Slater $f(r, \theta, \phi)$ vérifie l'équation de Schrödinger suivante :

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} e^{-\zeta r} = E_{nl} e^{-\zeta r} \quad (1.91)$$

Avec $E_{nl} = -\frac{\zeta^2}{2}$ l'énergie d'un niveau atomique nl .

Les fonctions de Slater associées à la représentation d'un niveau atomique nl ont alors pour expression :

$$f(r, \theta, \phi) = N r^{k+l} e^{-\zeta r} P_l^m(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (1.92)$$

où n est le nombre atomique principal, m est le nombre quantique atomique orbital, k varie de 0 à $n - l - 1$, N est le facteur de normalisation et $\zeta = \frac{Z^*}{n}$ avec Z^* la charge effective de l'atome.

Ainsi, lors de l'optimisation des coefficients ζ , nous chercherons à obtenir correctement le comportement asymptotique de la fonction d'onde de l'électron de valence et à ne pas multiplier le nombre de couples (n, ζ) . Les polynômes de Legendre P_l^m peuvent facilement s'exprimer en coordonnées elliptiques, ce sont le développement des fonctions de Slater en coordonnées sphériques, aussi les fonctions f se réécrivent en coordonnées elliptiques comme suit :

$$f_{[e]}(\lambda, \mu, \phi) = (\lambda^2 - 1) (1 - \mu^2) \lambda^p \mu^q \exp\left(-\frac{R\zeta}{2} (\lambda + \varepsilon\mu)\right) \exp(im\phi) \quad (1.93)$$

où $\varepsilon = +1$ désigne le centre A^+ et $\varepsilon = -1$ désigne le centre B , $N_k = n - |m| - 1$ où n est le nombre quantique principal.

Les puissances p et q varient de 0 à N_k pour chaque valeur du facteur ζ .

Chaque niveau atomique nl est décrit par $[n - |m| - 1]^2$ vecteurs elliptiques $f_{[\varepsilon]}$. De cette manière, la fonction d'onde d'un niveau atomique $4s$ s'exprime à partir de 16 fonctions de Slater en coordonnées elliptiques.

1.5.2 Fonction d'onde des états moléculaires

La fonction d'onde $\psi(\lambda, \mu, \phi)$ des états moléculaires ${}^2\Lambda^{(+)}$ des molécules Alcalin-Hélium est développée sur les deux centres A^+ et B et s'écrit :

$$\psi(\lambda, \mu, \phi) = \sum_{k=1}^{n_{couple}} \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^{N_k} c_{ij} [(\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2)]^{|\Lambda|/2} \lambda^{p_j} \mu^{q_j} \exp\left(-\frac{R\zeta}{2}(\lambda + \varepsilon_i \mu)\right) \exp(i\Lambda\phi) \quad (1.94)$$

où $\varepsilon_1 = +1$ désigne le centre A^+ et $\varepsilon_2 = -1$ désigne le centre B et Λ est le nombre quantique moléculaire. Le coefficient d'extension radiale ζ est défini par $\zeta = \sqrt{-2E_{nl}}$ où E_{nl} sont les énergies atomiques expérimentales [116, 117]. Les puissances p_j et q_j varient de 0 à N_k et n_{couple} représente le nombre de couple (ζ, n)

Cette fonction s'écrit en fonction des vecteurs elliptiques $f_{[\varepsilon]}$:

$$\psi(\lambda, \mu, \phi) = \sum_{k=1}^{n_{couple}} \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^{N_k} c_{ij} [f_{[i]}(\lambda, \mu, \phi)]_{[j]} \quad (1.95)$$

où $i = 1$ pour l'ion alcalin A^+ et $i = 2$ pour l'atome d'Hélium B .

Le nombre de vecteurs n_{vect} elliptiques $f_{[\varepsilon]}$ nécessaires pour décrire une symétrie moléculaire ${}^2\Lambda^{(+)}$ est défini par :

$$n_{vect} = \sum_j^{n_{couple}} (n_j - |\Lambda| - 1)^2 \quad (1.96)$$

où N_k correspond au nombre de couple de coefficients (n, ζ) nécessaires pour une symétrie moléculaire donnée.

1.5.3 Résolution pratique de l'équation de Schrödinger

Pour déterminer les énergies électroniques de l'exciplexe Alcalin-Hélium, nous avons repris le programme de S. Magnier développé pour les hydrures [93–95] que nous avons adapté à notre étude. L'équation de Schrödinger est résolue en coordonnées elliptiques et sa résolution est celle d'une équation matricielle de la forme :

$$HX = ESX \quad (1.97)$$

où, X est un vecteur propre qui représente le développement de la fonction d'onde ψ sur la base formée par les fonctions elliptiques de Slater $f_{[i]}$.

La non-orthogonalité des fonctions de Slater est décrite par l'intermédiaire de la matrice de recouvrement S . Les éléments de matrice H_{ij} et S_{ij} sont définis par :

$$H_{ij} = \left\langle [f_{[\varepsilon]}(\lambda, \mu, \phi)]_{[i]} | H | [f_{[\varepsilon]}(\lambda, \mu, \phi)]_{[j]} \right\rangle \quad (1.98)$$

$$S_{ij} = \left\langle [f_{[\varepsilon]}(\lambda, \mu, \phi)]_{[i]} \left| [f_{[\varepsilon]}(\lambda, \mu, \phi)]_{[j]} \right. \right\rangle \quad (1.99)$$

La partie de l'Hamiltonien relative à l'énergie cinétique de l'électron de valence T_e et à l'interaction entre l'électron et l'ion alcalin est calculée analytiquement, tandis que celle relative au pseudopotentiel $V(r_b)$ et aux effets de polarisation moléculaire $V_{cpp}(r_a, r_b, R)$ est déterminée par la méthode d'intégration numérique de Gauss-Legendre [118] .

Les calculs des éléments de matrice $[T_e + V(r_a)]$ et de ceux de la matrice de recouvrement se réduisent à la détermination par récurrence des intégrales $A(n, \alpha)$ et $B(n, \beta)$ où les deux variables λ et μ sont séparables dans l'équation de Schrödinger :

$$A(n, \alpha) = \int_{+1}^{+\infty} \lambda^{n-1} e^{-\alpha\lambda} d\lambda = e^{-\alpha} \sum_{p=0}^{n-1} \frac{(n-1)!}{p! \alpha^{n-p}} \quad (1.100)$$

$$B(n, \beta) = \int_{-1}^{+1} \mu^{n-1} e^{-\beta\mu} d\mu = e^{-\beta} \sum_{p=0}^{n-1} \frac{(n-1)!}{p! \beta^{n-p}} [(-1)^p e^{2\beta} - 1] \quad (1.101)$$

avec n entier, $\alpha > 0$ et $\beta > 0$ dépendant des caractéristiques des bases et des potentiels utilisés.

Les éléments de matrices relatifs aux interactions $V(r_b)$, $V_{cpp}(r_a, r_b, R)$ et $V_{cc}(R)$ sont traités par la méthode d'intégration numérique de Gauss-Legendre [118]. Dans ce cadre, toute intégrale s'écrit :

$$\int_a^b f(t)dt = \frac{b-a}{2} \int_{-1}^{+1} f(x)dx \quad (1.102)$$

et s'exprime en fonction des poids ω_i de Gauss et des abscisses x_i :

$$\int_a^b f(t)dt = \frac{b-a}{2} \sum_{i=1}^n \omega_i f(x_i) \quad (1.103)$$

avec $x_i = \frac{[b-a]t + [b+a]}{2}$ où a et b sont des bornes finies d'intégration.

Or dans notre étude, nous sommes amenés à considérer des intégrales du type :

$$\int_1^\infty \int_{-1}^{+1} f(\lambda, \mu) d\lambda d\mu \quad (1.104)$$

Aussi dans ce travail, la borne supérieure du domaine d'intégration de la variable λ sera définie par le terme B_{max} . Pour déterminer le nombre de points de Gauss nécessaire aux calculs des intégrales λ et μ ainsi que la valeur de B_{max} , nous avons confronté les résultats d'une intégrale donnée qui se calcule analytiquement aux résultats de cette même intégrale calculée numériquement. Ces tests ont été réalisés pour des valeurs de α et β grands et petits. Ainsi, plusieurs valeurs du nombre de points de Gauss et du terme B_{max} ont été testées. Nous avons déterminé qu'une grille de 32 points de Gauss est suffisante pour calculer les intégrales λ et μ , car dans ce cas, la précision est similaire à celle obtenue dans le cas d'une grille de 64 points de Gauss. De plus, cela permet de limiter les temps de calculs tout en gardant une bonne précision. La valeur de B_{max} est définie dès que la convergence est atteinte.

Les matrices de recouvrement S et de l'Hamiltonien H sont des matrices réelles et symétriques et peuvent être décrites par des matrices triangulaires supérieures. Les vecteurs de bases n'étant pas orthonormés, la matrice de recouvrement est normalisée. La nouvelle matrice S' ainsi obtenue, est donnée par l'expression qui est ensuite diagonalisée :

$$S'_{ij} = \frac{S_{ij}}{\sqrt{\langle f_i | f_i \rangle \langle f_j | f_j \rangle}} \quad (1.105)$$

où $f_p = [f_{[\varepsilon]}(\lambda, \mu, \phi)]_{[p]}$.

Comme, nous souhaitons décrire les états très excités des molécules Alcalin-Hélium, nous devons introduire dans les bases de Slater des vecteurs de bases très diffus. Aussi, les valeurs

propres de la matrice S'_{ij} peuvent être très petites et les vecteurs propres résultants de norme quasi-nulle. Dans ces conditions, on impose aux valeurs propres d'être supérieures à un seuil donné. Ceci permet d'éliminer les vecteurs propres ayant une norme quasi-nulle.

Une base de fonctions orthonormée est ainsi obtenue. Celles-ci sont de dimensions inférieures à la matrice S initiale. Une fois l'orthonormalisation de la matrice de recouvrement S'_{ij} effectuée, la matrice de H est projetée sur cette base réduite, ce qui permet d'obtenir une nouvelle matrice H' de dimension est réduite et qui est ensuite diagonalisée :

$$\det \left| S'^{-\frac{1}{2}} H' S'^{-\frac{1}{2}} - EI \right| = 0 \quad (1.106)$$

où I est la matrice identité.

La diagonalisation permet de déterminer les énergies et les fonctions d'onde atomiques et moléculaires.

1.6 Description des atomes alcalins et définition des bases de fonctions utilisées

Afin d'évaluer la précision du calcul moléculaire, l'atome alcalin est décrit dans les conditions de calcul moléculaire où seul l'interaction entre l'électron de valence et l'alcalin $V(r_a)$ qui tient compte de la polarisation atomique de l'alcalin par l'électron de valence et l'énergie cinétique de l'électron T_e sont considérées. Une base de fonctions a été définie sur chaque centre A^+ et B .

Afin de déterminer les valeurs des énergies E_{at} des différents états atomiques du Lithium, du Sodium et du Rubidium, nous avons résolu l'équation de Schrödinger atomique dans des conditions de calcul moléculaire (1.107) :

$$[T_e + V(r_a)] \psi_{at} = E_{at} \psi_{at} \quad (1.107)$$

Les fonctions d'onde ψ_{at} des états atomiques s'expriment selon l'équation (1.108) :

$$\psi_{at} = \sum_{k=1}^{n_{couple}} \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^{N_k} c_{ij} [f_{[i]}(\lambda, \mu, \phi)]_{[j]} \quad (1.108)$$

Les fonctions de base $f_{[i]}$ dépendant de la distance internucléaire R , la description du spectre atomique équivaut à la détermination des couples de coefficients (n, ζ) dont les énergies atomiques E_{at} sont insensibles aux variations de celle-ci. Nous testerons la qualité de nos calculs sur des distances comprises entre $10 a_0$ et $50 a_0$.

1.6.1 Détermination des coefficients ζ des bases de fonctions de Slater

La détermination des valeurs des coefficients ζ a conduit Slater [119] à énoncer des règles empiriques pour déterminer une valeur de la charge effective Z^* permettant de fixer ζ par l'intermédiaire de $\zeta = \frac{Z^*}{n}$ où n est le nombre quantique principal.

La charge effective Z^* se calcule à partir du numéro atomique réel Z par l'intermédiaire de la relation :

$$Z^* = Z - \sum_{\substack{n_{elec} \\ n \neq j}} \sigma_{nj} \quad (1.109)$$

Les coefficients d'écran σ_{nj} rendent compte de l'interaction entre un électron d'une couche n avec chaque électron d'une couche j [119]. Ils se déterminent de la manière suivante pour un électron situé dans une orbitale ns ou np :

- pour $j > n$, $\sigma_{nj} = 0$ et les électrons externes ne sont pas pris en compte.
- pour $j = n$, les électrons de la même sous-couche apportent une contribution de $\sigma_{nj} = 0,35$ (avec une exception pour la sous-couche $1s$ où $\sigma_{nj} = 0,30$).
- pour $j = n - 1$, les électrons de la couche $(n - 1)$ participent pour $\sigma_{nj} = 0,85$.
- pour $j = n - 2$ ou inférieur, les électrons de la couche $(n - 2)$ ou inférieure contribuent pour $\sigma_{nj} = 1$.

Afin de réaliser de décrire avec précision le spectre énergétique des atomes, il est nécessaire de déterminer des valeurs optimales pour les coefficients ζ . Dans le modèle de Slater, la valeur de l'énergie approchée E_{Slater} d'un atome dans son état fondamental ou dans un état excité s'exprime par la relation :

$$E_{Slater} = -\frac{1}{2} \left(\frac{Z^*}{n} \right)^2 \quad (1.110)$$

Sachant que $\zeta = \frac{Z^*}{n}$, les valeurs de ζ sont données par la relation :

$$\zeta = \sqrt{-2E_{Slater}} \quad (1.111)$$

De cette manière, les valeurs des coefficients d'extension radiale ζ associés à la représentation d'un niveau atomique nl peuvent être déduites des énergies expérimentales correspondantes.

1.6.2 Résolution de l'équation de Schrödinger atomique dans le cadre d'un calcul moléculaire

Nous avons voulu décrire le niveau fondamental et un grand nombre d'états excités pour les exciplexes LiHe, NaHe et RbHe. Nous nous sommes donc imposés de reproduire les spectres expérimentaux [116, 117] du Lithium, du Sodium et du Rubidium jusqu'aux niveaux atomiques Li(5*f*), Na(7*s*) et Rb(8*p*) respectivement, afin de décrire les 10 premières asymptotes pour chaque molécule.

1.6.3 Détermination des couples de coefficients (n, ζ)

En utilisant la relation $\zeta = \sqrt{-2E_{Slater}}$, les valeurs des coefficients d'extension radiale ζ sont déterminées pour les différents niveaux atomiques du Lithium de Li(2*s*) jusqu'à Li(5*f*), du Sodium de Na(3*s*) à Na(7*s*) et du Rubidium de Rb(5*s*) à Rb(8*p*). Pour chaque atome, les énergies expérimentales [116, 117] ont été utilisées comme référence et pour chaque symétrie moléculaire ${}^2\Lambda^{(+)}$, une base de fonctions de Slater a été construite. Pour cela, les calculs présentés ici ayant été réalisés sans Spin-Orbite, les valeurs moyennes pondérées avec le facteur $(2J + 1)$ des énergies des deux niveaux $J = l + 1/2$ et $J = l - 1/2$ données par les énergies expérimentales des tables de Moore [116, 117] pour chaque symétrie moléculaire (${}^2\Sigma^+, {}^2\Pi, {}^2\Delta$ et ${}^2\Phi$) ont été utilisées. Les résultats sont reportés dans les trois tableaux suivants :

Niveau atomique	Energie expérimentale (<i>ua</i>)	Coefficients ζ
2 <i>s</i>	-0,1981422	0,63
2 <i>p</i>	-0,1302351	0,51
3 <i>s</i>	-0,0741820	0,39
3 <i>p</i>	-0,0572358	0,34
3 <i>d</i>	-0,0556059	0,33
4 <i>s</i>	-0,0386155	0,28
4 <i>p</i>	-0,0319747	0,25
4 <i>d</i>	-0,0312738	0,25
4 <i>f</i>	-0,0312427	0,25
5 <i>s</i>	-0,0236369	0,22
5 <i>p</i>	-0,0203742	0,20
5 <i>d</i>	-0,0200126	0,20
5 <i>f</i>	-0,0199690	0,20

TABLE 1.3 – Coefficients de Slater pour l'atome de Lithium.

Niveau atomique	Energie expérimentale (ua)	Coefficients ζ
$3s$	-0,1888585	0,62
$3p$	-0,1115482	0,47
$4s$	-0,0715791	0,38
$3d$	-0,0559371	0,33
$4p$	-0,0509354	0,32
$5s$	-0,0375850	0,27
$4d$	-0,0314427	0,25
$4f$	-0,0312614	0,25
$5p$	-0,0291956	0,24
$6s$	-0,0231325	0,22
$5d$	-0,0201065	0,20
$5f$	-0,0200116	0,20
$5g$	-0,0199998	0,20
$6p$	-0,0189193	0,20
$7s$	-0,0156628	0,18

TABLE 1.4 – Coefficients de Slater pour l'atome de Sodium.

Niveau atomique	Energie expérimentale (ua)	Coefficients ζ
$5s$	-0,1535076	0,55
$5p$	-0,0954719	0,44
$4d$	-0,0653189	0,36
$6s$	-0,0617722	0,35
$6p$	-0,0452178	0,30
$5d$	-0,0363991	0,27
$7s$	-0,0336238	0,26
$4f$	-0,0314315	0,25
$7p$	-0,0265752	0,23
$6d$	-0,0227931	0,21
$8s$	-0,0211604	0,21
$5f$	-0,0201091	0,20
$5g$	-0,0200179	0,20
$8p$	-0,0175122	0,19

TABLE 1.5 – Coefficients de Slater de l'atome de Rubidium.

A la vue des résultats pour le Lithium, le Sodium et le Rubidium, nous constatons que plusieurs états atomiques peuvent être décrits par une même valeur de couple de coefficients

(n, ζ) comme les états $4p$, $4d$ et $4f$ entre eux pour le Lithium, les états $5d$, et $5f$ entre eux pour le Sodium ou encore les états $6d$ et $8s$ pour le Rubidium.

Aussi, nous avons fait le choix pour ces trois atomes, de définir plusieurs états atomiques par un seul couple de coefficients (n, ζ) afin de reproduire le spectre expérimental en limitant le nombre de couples (n, ζ) et de limiter la taille de la base et les temps de calculs.

Les calculs de n et ζ sont ajustés pour assurer également une stabilité des niveaux qui est atteinte lorsqu'on n'observe plus aucune influence sur les énergies obtenues, en jouant sur les paramètres indépendamment et lors de l'ajout de couples supplémentaires.

1.6.4 Optimisation des bases de fonctions de Slater et des paramètres du potentiel modèle des différents alcalins

Les deux objectifs que nous nous sommes imposés dans la recherche des bases des différents alcalins sont :

- La stabilité de la base en fonction de la variation de la distance internucléaire R .
- Les écarts entre les énergies calculées et les énergies expérimentales [116, 117] doivent être faibles (inférieurs à $0,50 \text{ cm}^{-1}$ pour le premier état de chaque symétrie et inférieurs à 10 cm^{-1} pour l'ensemble des états étudiés par symétrie).

1.6.4.1 Optimisation des coefficients du potentiel modèle

Dans un premier temps, la base est optimisée sans prendre en compte la polarisation atomique. Initialement, nous sommes partis des bases et des potentiels définis lors des études sur LiH^+ [93], NaH^+ [94] et Rb^- [120]. Nous avons introduit des vecteurs de base supplémentaires et nous avons cherché à améliorer la précision obtenue lors des calculs précédents. Une fois la base définie (optimisée et stabilisée), la polarisation atomique est ensuite introduite. Les coefficients du potentiel modèle α_k^l et les rayons de coupure ρ^l sont à leur tour ajustés sur le premier niveau atomique de l'alcalin de chaque symétrie. Les valeurs optimisées des coefficients α_k^l du potentiel modèle et des rayons de coupure ρ^l pour le Lithium, le Sodium et le Rubidium sont reportées dans le tableau suivant :

Atome	l	$\alpha_1^l (ua)$	$\alpha_2^l (ua)$	$\alpha_3^l (ua)$	$\rho^l (a_0)$
<i>Lithium</i>	0	7,896050	5,160732	3,899223	3,65
	1	7,896050	5,181500	3,900160	3,90
	2	7,896050	5,161500	3,230160	4,10
	3	7,896050	5,160500	3,230160	3,00
<i>Sodium</i>	0	8,895135	2,524162	2,690780	4,98
	1	8,875400	2,524162	2,736080	5,00
	2	9,285400	2,524162	2,752500	5,15
	3	9,295400	2,629503	2,752500	5,20
<i>Rubidium</i>	0	3,338120	0,178744	1,367390	9,50
	1	3,328290	0,178751	1,369390	9,50
	2	3,369129	0,184652	1,377050	9,50
	3	2,396129	0,476650	1,377050	9,60

TABLE 1.6 – Valeurs optimisées des coefficients α_k^l du potentiel modèle $V(r_a)$ et des rayons de coupure $\rho^l(a_0)$.

Les bases finalisées sont présentées ci-dessous pour chaque symétrie moléculaire et pour chaque atome.

1.6.4.2 Symétrie moléculaire $^2\Sigma^+$

• Pour la symétrie moléculaire $^2\Sigma^+$, nous avons obtenu une base constituée de 12 couples de coefficients (n, ζ) pour représenter le Lithium. Cette base est constituée de $n_{vect}^\Sigma(Li) = 142$ vecteurs elliptiques. Les différents couples de coefficients (n, ζ) sont reportés dans le tableau suivant :

n	2	3	3	3	3	4	4	5	5	6	6	6
ζ	2,23	0,63	0,38	0,34	0,33	0,28	0,25	0,22	0,20	0,18	0,17	0,15

TABLE 1.7 – Base du Lithium associée aux états $^2\Sigma^+$.

Afin de tester la qualité de cette base, nous avons mené ces calculs pour des distances interatomiques R variant de 10 a_0 à 50 a_0 . Le tableau ci-après, contient les différents tests réalisés en déterminant les valeurs absolues des écarts entre les énergies calculées et les énergies expérimentales des tables de Moore [116, 117] où $\Delta E_{cm^{-1}} = |E_{exp}(cm^{-1}) - E_{cal}(cm^{-1})|$ avec E_{exp} les énergies de références issues des tables de Moore et E_{cal} les énergies calculées.

niveau atomique	$E_{exp}(cm^{-1})$	$E_{cal}(cm^{-1})$			$\Delta E_{cm^{-1}}$		
		$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=50a_0$	$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=50 a_0$
2s	-43487,19	-43487,22	-43487,22	-43487,21	0,03	0,03	0,02
2p	-28583,30	-28583,34	-28583,34	-28583,33	0,03	0,03	0,02
3s	-16281,07	-16283,46	-16283,46	-16283,46	2,39	2,39	2,38
3p	-12561,81	-12570,79	-12570,72	-12570,66	8,98	8,91	8,85
3d	-12204,09	-12211,53	-12211,36	-12210,60	7,44	7,27	6,51
4s	-8475,13	-8478,60	-8478,60	-8478,59	3,47	3,47	3,46
4p	-7017,64	-7018,70	-7018,70	-7018,70	1,06	1,06	1,06
4d	-6863,80	-6868,28	-6868,23	-6867,84	4,48	4,43	4,04
4f	-6856,99	-6860,92	-6860,83	-6860,61	3,93	3,84	3,62
5s	-5187,69	-5191,27	-5191,27	-5191,26	3,58	3,58	3,57
5p	-4471,63	-4475,08	-4474,99	-4474,83	3,45	3,36	3,20
5d	-4392,25	-4398,02	-4395,15	-4394,24	5,77	2,90	1,99
5f	-4382,69	-4388,97	-4389,02	-4389,02	6,28	6,33	6,33

TABLE 1.8 – Valeurs absolues des écarts par rapport aux énergies expérimentales pour $R = 10, 20$ et $50 a_0$ pour le Lithium.

• Pour représenter le Sodium, 22 couples de coefficients (n, ζ) ont été définis. Cette base est formée de $n_{vect}^{\Sigma}(Na) = 321$ vecteurs elliptiques et les valeurs des couples (n, ζ) sont reportées dans le tableau suivant :

n	1	2	3	3	8	5	5	4	4	4	4	4
ζ	8,99	2,37	0,61	0,51	0,47	0,46	0,45	0,43	0,42	0,36	0,34	0,33

n	4	5	4	4	6	5	7	6	6	5
ζ	0,32	0,27	0,25	0,24	0,22	0,20	0,19	0,18	0,17	0,15

TABLE 1.9 – Base du Sodium associée aux états $^2\Sigma^+$.

Le tableau suivant regroupe les tests de stabilité des énergies en fonctions des distances interatomiques :

niveau atomique	$E_{exp}(cm^{-1})$	$E_{cal}(cm^{-1})$			$\Delta E_{cm^{-1}}$		
		$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=50a_0$	$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=50 a_0$
3s	-41449,65	-41449,85	-41449,85	-41449,85	0,20	0,20	0,20
3p	-24482,00	-24482,03	-24482,03	-24482,03	0,03	0,03	0,03
4s	-15709,79	-15711,60	-15711,59	-15711,59	1,81	1,80	1,80
3d	-12276,78	-12276,99	-12276,99	-12276,99	0,21	0,21	0,21
4p	-11179,02	-11179,18	-11179,18	-11179,18	0,16	0,16	0,16
5s	-8248,95	-8251,09	-8251,09	-8251,09	2,14	2,14	2,14
4d	-6900,88	-6901,10	-6901,10	-6901,10	0,22	0,22	0,22
4f	-6861,05	-6861,81	-6861,78	-6861,78	0,76	0,73	0,73
5p	-6407,70	-6421,26	-6421,26	-6421,26	13,56	13,56	13,56
6s	-5077,00	-5077,06	-5077,06	-5077,06	0,06	0,06	0,06
5d	-4412,86	-4413,13	-4413,13	-4413,12	0,27	0,27	0,26
5f	-4392,05	-4392,72	-4392,72	-4392,73	0,67	0,67	0,68
5g	-4389,45	-4390,56	-4390,63	-4390,63	1,11	1,18	1,18
6p	-4152,31	-4152,58	-4152,66	-4152,70	0,27	0,35	0,39
7s	-3437,58	-3438,19	-3438,20	-3438,20	0,61	0,62	0,62

TABLE 1.10 – Valeurs absolues des écarts par rapport aux énergies expérimentales pour $R = 10, 20$ et $50 a_0$ pour le Sodium.

• Pour le Rubidium, 27 couples de coefficients (n, ζ) ont été déterminés. Cette base est constituée de $n_{vect}^{\Sigma}(Rb) = 479$ vecteurs elliptiques et les 27 couples de coefficients (n, ζ) sont reportés dans le tableau suivant :

n	3	4	3	3	3	3	5	5	5	6	4	7	3
ζ	12,66	11,01	9,33	6,80	3,91	2,59	1,88	1,15	0,80	0,63	0,55	0,44	0,36
n	2	5	6	7	6	6	6	6	6	6	6	6	6
ζ	0,35	0,30	0,26	0,25	0,20	0,18	0,16	0,14	0,10	0,09	0,08	0,06	0,04

TABLE 1.11 – Base du Rubidium associée aux états $^2\Sigma^+$.

Comme pour le Lithium et le Sodium, les tests de stabilité de la base du Rubidium sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

niveau atomique	$E_{exp}(cm^{-1})$	$E_{cal}(cm^{-1})$			$\Delta E_{cm^{-1}}$		
		$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=50 a_0$	$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=50 a_0$
5s	-33691,02	-33691,03	-33691,03	-33691,03	0,01	0,01	0,01
5p	-20953,66	-20961,45	-20961,45	-20961,45	7,79	7,79	7,79
4d	-14335,83	-14336,54	-14336,53	-14336,53	0,71	0,70	0,70
6s	-13557,42	-13559,43	-13559,43	-13559,43	2,01	2,01	2,01
6p	-9924,16	-9931,82	-9931,82	-9931,83	7,66	7,66	7,67
5d	-7988,68	-7988,94	-7988,94	-7988,94	0,26	0,26	0,26
7s	-7379,56	-7385,97	-7385,99	-7385,87	6,41	6,43	6,31
4f	-6898,42	-6910,05	-6910,02	-6910,17	11,63	11,60	11,75
7p	-5832,58	-5835,17	-5835,17	-5835,21	2,59	2,59	2,63
6d	-5002,51	-5019,91	-5019,91	-5019,91	17,40	17,40	17,40
8s	-4644,18	-4648,74	-4648,74	-4648,76	4,56	4,56	4,58
5f	-4413,44	-4430,85	-4430,85	-4430,89	17,41	17,41	17,45
5g	-4393,42	-4399,45	-4399,45	-4399,45	6,03	6,03	6,03
8p	-3843,49	-3854,64	-3853,64	-3854,64	11,15	10,15	11,15

TABLE 1.12 – Valeurs absolues des écarts par rapport aux énergies expérimentales pour $R = 10, 20$ et $50 a_0$ pour le Rubidium.

Nous avons ainsi défini 12 couples de coefficients (n, ζ) pour le Lithium, 22 pour le Sodium et 27 pour le Rubidium. Plus l'alcalin présente un nombre d'électrons de coeur élevé, plus le nombre de couples nécessaires pour le décrire est important, ce qui conduit à un nombre plus important de vecteurs de base.

Les bases obtenues sont stables pour les trois atomes. Pour les états excités, les écarts sont plus importants pour le Rubidium que pour les autres alcalins mais dans chaque cas, ils varient très peu en fonction de la distance interatomique. Pour chaque atome alcalin, nous constatons également que les écarts sont faibles (inférieurs à $0,50 cm^{-1}$ pour le premier état de chaque symétrie et inférieurs à $10 cm^{-1}$ pour la plupart des états étudiés par symétrie). Cependant, pour l'état $5p$ du Sodium ainsi que les états $4f$, $6d$ et $5f$ du Rubidium les écarts sont supérieurs à $10 cm^{-1}$. Ni l'ajout, ni le retrait de couples (n, ζ) , ne nous ont permis d'améliorer ces écarts.

Pour les états $^2\Sigma^+$, l'écart énergétique moyen est de $3,68 cm^{-1}$ pour le Lithium, de $1,48 cm^{-1}$ pour le Sodium et de $6,81 cm^{-1}$ pour le Rubidium.

1.6.4.3 Symétrie moléculaire ${}^2\Pi$

• Pour la symétrie moléculaire ${}^2\Pi$, le Lithium est décrit par 13 couples de coefficients (n , ζ) qui sont reportés ci-dessous :

n	2	3	3	3	3	3	4	4	5	5	6	6	6
ζ	2,23	0,63	0,51	0,38	0,34	0,33	0,28	0,25	0,22	0,20	0,18	0,17	0,15

TABLE 1.13 – Base du Lithium associée aux états ${}^2\Pi$.

Cette base est formée de de $n_{vect}^{\Pi}(Li) = 79$ vecteurs elliptiques. Le tableau suivant regroupent les tests de stabilité de la base du Lithium pour cette symétrie :

niveau atomique	$E_{exp}(cm^{-1})$	$E_{cal}(cm^{-1})$			$\Delta E_{cm^{-1}}$		
		$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=50 a_0$	$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=50 a_0$
2p	-28583,30	-28583,47	-28583,47	-28583,47	0,17	0,17	0,17
3p	-12561,81	-12568,94	-12568,94	-12568,94	7,13	7,13	7,13
3d	-12204,09	-12206,81	-12206,81	-12206,79	2,72	2,72	2,70
4p	-7017,64	-7022,25	-7022,25	-7022,25	4,61	4,61	4,61
4d	-6863,80	-6866,96	-6866,92	-6866,87	3,16	3,12	3,07
4f	-6856,99	-6858,46	-6858,46	-6858,46	1,47	1,47	1,47
5p	-4471,63	-4475,27	-4475,27	-4475,27	3,64	3,64	3,64
5d	-4392,25	-4394,62	-4394,64	-4394,69	2,37	2,39	2,44
5f	-4382,69	-4384,64	-4384,64	-4384,64	1,95	1,95	1,95

TABLE 1.14 – Valeurs absolues des écarts par rapport aux énergies expérimentales pour $R = 10, 20$ et $50 a_0$ pour le Lithium.

• La base du Sodium est constituée de 23 couples de coefficients (n , ζ) rassemblés dans le tableau (1.15) :

n	1	2	3	3	8	5	5	4	4	4	4
ζ	8,99	2,37	0,61	0,51	0,47	0,46	0,45	0,43	0,42	0,38	0,36

n	4	4	4	5	4	4	6	5	7	6	6	5
ζ	0,34	0,33	0,32	0,27	0,25	0,24	0,22	0,20	0,19	0,18	0,17	0,15

TABLE 1.15 – Base du Sodium associée aux états ${}^2\Pi$.

$n_{vect}^{\Pi}(Na) = 193$ vecteurs elliptiques sont nécessaires à la description de cette base. Les différents tests de stabilité des écarts énergétiques pour le Sodium sont reportés dans le tableau ci-dessous.

niveau atomique	$E_{exp}(cm^{-1})$	$E_{cal}(cm^{-1})$			$\Delta E_{cm^{-1}}$		
		$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=50 a_0$	$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=50 a_0$
3p	-24482,00	-24482,01	-24482,05	-24482,05	0,01	0,05	0,05
3d	-12276,78	-12277,90	-12277,93	-12277,93	1,12	1,15	1,15
4p	-11179,02	-11184,48	-11184,46	-11184,46	5,46	5,44	5,44
4d	-6900,88	-6902,91	-6902,97	-6902,98	2,03	2,09	2,10
4f	-6861,05	-6861,12	-6861,12	-6861,12	0,07	0,07	0,07
5p	-6407,70	-6411,88	-6411,88	-6411,88	4,18	4,18	4,18
5d	-4412,86	-4415,99	-4415,99	-4415,99	3,13	3,13	3,13
5f	-4392,05	-4396,09	-4396,14	-4396,05	4,04	4,09	4,00
5g	-4389,45	-4390,68	-4390,73	-4390,73	1,23	1,28	1,28
6p	-4152,31	-4153,43	-4153,51	-4153,51	1,12	1,20	1,20

TABLE 1.16 – Valeurs absolues des écarts par rapport aux énergies expérimentales pour $R = 10, 20$ et $50 a_0$ pour le Sodium.

• La base du Rubidium pour la symétrie moléculaire $^2\Pi$ est constituée de 27 couples de coefficients (n, ζ) , le tableau (1.17) regroupent les valeurs de ces différents couples. Afin de former cette base, nous avons utilisé $n_{vect}^{\Pi}(Rb) = 292$ vecteurs elliptiques.

n	3	4	3	3	3	3	5	5	5	3	6	4
ζ	12,66	11,01	9,33	6,80	3,91	2,59	1,88	1,15	0,80	0,92	0,63	0,55
n	7	3	2	5	6	7	6	6	6	6		
ζ	0,44	0,36	0,35	0,30	0,26	0,25	0,20	0,18	0,16	0,14		
n	6	6	6	6	6	6						
ζ	0,10	0,09	0,08	0,06	0,04	0,03						

TABLE 1.17 – Base du Rubidium associée aux états $^2\Pi$.

Comme pour le Lithium et le Sodium, les tests de stabilité de la base du Rubidium sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

niveau atomique	$E_{exp}(cm^{-1})$	$E_{cal}(cm^{-1})$			$\Delta E_{cm^{-1}}$		
		$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=50 a_0$	$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=50 a_0$
5p	-20953,66	-20954,18	-20954,22	-20954,21	0,48	0,44	0,45
4d	-14335,83	-14339,12	-14339,14	-14339,15	3,29	3,31	3,32
6p	-9924,16	-9925,93	-9925,93	-9925,95	1,77	1,77	1,79
5d	-7988,68	-7992,96	-7992,96	-7992,96	4,28	4,28	4,28
4f	-6898,42	-6902,53	-6902,53	-6902,53	4,11	4,11	4,11
7p	-5832,58	-5840,72	-5840,72	-5840,72	8,14	8,14	8,14
6d	-5002,51	-5003,78	-5003,90	-5003,90	1,27	1,39	1,39
5f	-4413,44	-4420,16	-4420,16	-4420,16	6,72	6,72	6,72
5g	-4393,42	-4396,43	-4396,54	-4396,54	3,01	3,12	3,12
8p	-3843,49	-3848,69	-3848,69	-3848,69	5,20	5,20	5,20

TABLE 1.18 – Valeurs absolues des écarts par rapport aux énergies expérimentales pour $R = 10, 20$ et $50 a_0$ pour le Rubidium.

Les mêmes remarques peuvent être faites pour les états $^2\Pi$, que pour des états $^2\Sigma^+$: pour chaque atome, les écarts sont stables quelque soit le niveau atomique considéré et ils sont en bon accord avec les valeurs expérimentales (inférieurs à $0,50 cm^{-1}$ pour le premier état de chaque symétrie et inférieurs à $10 cm^{-1}$ pour l'ensemble des états étudiés par symétrie).

Pour les états associés à une symétrie $^2\Pi$, l'écart énergétique moyen est de $3,02 cm^{-1}$ pour le Lithium (pour les 15 premiers états), de $2,26 cm^{-1}$ pour le Sodium (pour les 12 premiers états) et de $3,84 cm^{-1}$ pour le Rubidium (pour les 12 premiers états).

1.6.4.4 Symétrie moléculaire $^2\Delta$

• Pour la symétrie moléculaire $^2\Delta$, 13 couples de coefficients (n, ζ) ont été employés pour décrire le Lithium (tableau (1.19)). Cette base est formée de $n_{vect}^\Delta(Li) = 38$ vecteurs elliptiques.

n	2	3	3	3	3	3	4	4	5	5	6	6	6
ζ	2,23	0,63	0,51	0,38	0,34	0,33	0,28	0,25	0,22	0,20	0,18	0,17	0,15

TABLE 1.19 – Base du Lithium associée aux états $^2\Delta$.

Le tableau suivant regroupe les résultats des différents tests de stabilité de la base du Lithium :

niveau atomique	$E_{exp}(cm^{-1})$	$E_{cal}(cm^{-1})$			$\Delta E_{cm^{-1}}$		
		$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=50 a_0$	$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=50 a_0$
3d	-12204,09	-12205,38	-12205,39	-12205,4	1,29	1,30	1,31
4d	-6863,80	-6866,25	-6866,29	-6866,29	2,45	2,49	2,49
4f	-6856,99	-6859,32	-6859,34	-6859,44	2,33	2,35	2,45
5d	-4392,25	-4394,42	-4394,42	-4394,42	2,17	2,17	2,17
5f	-4382,69	-4384,99	-4384,99	-4384,69	2,30	2,30	2,00

TABLE 1.20 – Valeurs absolues des écarts par rapport aux énergies expérimentales pour $R = 10, 20$ et $50 a_0$ pour le Lithium.

• La base du Sodium est composée de 23 couples de coefficients (n, ζ) rassemblés dans le tableau ci-après. Cette base est constituée de $n_{vect}^{\Delta}(Na) = 102$ vecteurs elliptiques.

n	1	2	3	3	8	5	5	4	4	4	4	4
ζ	8,99	2,37	0,61	0,51	0,47	0,46	0,45	0,43	0,42	0,38	0,36	0,34

n	4	4	5	4	4	6	5	7	6	6	5
ζ	0,33	0,32	0,27	0,25	0,24	0,22	0,20	0,19	0,18	0,17	0,15

TABLE 1.21 – Base du Sodium associée aux états ${}^2\Delta$.

Les tests de stabilité de la base du Sodium sont rassemblés dans le tableau :

niveau atomique	$E_{exp}(cm^{-1})$	$E_{cal}(cm^{-1})$			$\Delta E_{cm^{-1}}$		
		$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=50 a_0$	$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=50 a_0$
3d	-12276,78	-12277,10	-12277,26	-12277,28	0,42	0,48	0,50
4d	-6900,88	-6902,03	-6902,05	-6902,05	1,15	1,17	1,17
4f	-6861,05	-6863,71	-6863,71	-6863,71	2,66	2,66	2,66
5d	-4412,86	-4415,93	-4415,93	-4415,93	3,07	3,07	3,07
5f	-4392,05	-4397,46	-4397,46	-4397,47	5,41	5,41	5,42
5g	-4389,45	-4391,53	-4391,53	-4391,53	2,08	2,08	2,08

TABLE 1.22 – Valeurs absolues des écarts par rapport aux énergies expérimentales pour $R = 10, 20$ et $50 a_0$ pour le Sodium.

• La base du Rubidium pour la symétrie moléculaire ${}^2\Delta$ est décrite par 31 couples de coefficients (n, ζ) (tableau (1.23)). Nous avons utilisé $n_{vect}^{\Delta}(Rb) = 137$ vecteurs elliptiques pour cette base.

n	3	4	3	3	3	3	4	4	3	3	4	4
ζ	12,66	11,01	9,33	6,80	3,91	2,59	1,88	1,15	1,03	0,92	0,80	0,68

n	5	4	4	4	5	6	6	6	6	5	6	6
ζ	0,55	0,44	0,39	0,36	0,30	0,26	0,25	0,24	0,20	0,18	0,16	0,14

n	6	6	6	6	6	6	6
ζ	0,12	0,10	0,09	0,08	0,06	0,04	0,03

TABLE 1.23 – Base du Rubidium associée aux états ${}^2\Delta$.

Pour les états ${}^2\Delta$, les tests relatifs à la stabilité de la base du Rubidium sont rassemblés dans le tableau suivant :

<i>niveau atomique</i>	$E_{exp}(cm^{-1})$	$E_{cal}(cm^{-1})$			$\Delta E_{cm^{-1}}$		
		$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=50 a_0$	$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=50 a_0$
4d	-14335,83	-14337,09	-14337,03	-14337,03	1,26	1,20	1,20
5d	-7988,68	-7990,83	-7990,83	-7990,83	2,15	2,15	2,15
4f	-6898,42	-6901,51	-6901,50	-6901,51	3,09	3,08	3,09
6d	-5002,51	-5005,39	-5005,39	-5005,41	2,88	2,88	2,90
5f	-4413,44	-4415,46	-4415,46	-4415,66	2,02	2,02	2,22
5g	-4393,42	-4395,53	-4395,53	-4395,53	2,11	2,11	2,11

TABLE 1.24 – Valeurs absolues des écarts par rapport aux énergies expérimentales pour $R = 10, 20$ et $50 a_0$ pour le Rubidium.

Comme pour les deux symétries précédentes : on retrouve des écarts stables quelque soit le niveau atomique considéré et ils sont en bon accord avec les valeurs expérimentales (inférieurs à $0,50 cm^{-1}$ pour le premier état du Sodium et inférieurs à $6 cm^{-1}$ pour l'ensemble des états étudiés par symétrie pour les trois atomes). L'écart du premier état de ${}^2\Delta$ pour le Lithium et pour le Rubidium est plus élevé (inférieur à $1,40 cm^{-1}$) mais cet état est plus haut en énergie que le premier état ${}^2\Sigma^+$ et ${}^2\Pi$ donc cela reste en très bon accord avec les valeurs expérimentales.

Pour les états ${}^2\Delta$, l'écart énergétique moyen est de $2,10 cm^{-1}$ pour le Lithium, de $2,48 cm^{-1}$ pour le Sodium et de $2,26 cm^{-1}$ pour le Rubidium. Ces derniers sont plus faibles que pour les états ${}^2\Sigma^+$ et ${}^2\Pi$.

1.6.4.5 Symétrie moléculaire ${}^2\Phi$

• Pour une symétrie moléculaire ${}^2\Phi$, la base est constituée de 13 couples de coefficients (n, ζ) pour représenter le Lithium (tableau (1.25)). Cette base est constituée de $n_{vect}^\Phi(Li) = 23$ vecteurs elliptiques.

n	2	3	3	3	3	3	4	4	5	5	6	6	6
ζ	2,23	0,63	0,51	0,38	0,34	0,33	0,28	0,25	0,22	0,20	0,18	0,17	0,15

TABLE 1.25 – Base du Lithium associée aux états ${}^2\Phi$.

Les tests sont regroupés dans le tableau suivant :

niveau atomique	$E_{exp}(cm^{-1})$	$E_{cal}(cm^{-1})$			$\Delta E_{cm^{-1}}$		
		$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=50 a_0$	$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=50 a_0$
4f	-6856,99	-6857,59	-6857,61	-6857,61	0,60	0,62	0,62
5f	-4382,69	-4382,79	-4382,78	-4382,78	0,10	0,09	0,09

TABLE 1.26 – Valeurs absolues des écarts par rapport aux énergies expérimentales pour $R = 10, 20$ et $50 a_0$ pour le Lithium.

• La base du Sodium est formée de 21 couples de coefficients (n, ζ) rassemblés dans le tableau ci-après. $n_{vect}^\Phi(Na) = 55$ vecteurs elliptiques ont été employés pour la description de cette base.

n	1	2	8	5	5	4	4	4	4	4	4	4
ζ	8,99	2,37	0,47	0,46	0,45	0,43	0,42	0,38	0,36	0,34	0,33	0,32

n	5	4	4	6	5	7	6	6	5
ζ	0,27	0,25	0,24	0,22	0,20	0,19	0,18	0,17	0,15

TABLE 1.27 – Base du Sodium associée aux états ${}^2\Phi$.

Le tableau ci-dessous rassemble les différentes tests effectués pour le Sodium :

niveau atomique	$E_{exp}(cm^{-1})$	$E_{cal}(cm^{-1})$			$\Delta E_{cm^{-1}}$		
		$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=50 a_0$	$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=50 a_0$
4f	-6861,05	-6861,52	-6861,46	-6861,55	0,47	0,41	0,50
5f	-4392,05	-4392,77	-4392,77	-4392,77	0,72	0,72	0,72
5g	-4389,45	-4390,51	-4390,51	-4390,51	1,06	1,06	1,06

TABLE 1.28 – Valeurs absolues des écarts par rapport aux énergies expérimentales [116, 117] pour $R = 10, 20$ et $50 a_0$ pour le Sodium.

• L'atome de Rubidium pour la symétrie moléculaire ${}^2\Phi$ est décrit par 29 couples de coefficients (n, ζ) (tableau (1.23)). Nous avons utilisé $n_{vect}^\Phi(Rb) = 63$ vecteurs elliptiques pour cette base.

n	2	2	3	3	3	3	4	4	3	3	4	4	5	3	2
ζ	12,66	11,01	9,33	6,80	3,91	2,59	1,88	1,15	1,03	0,92	0,80	0,68	0,55	0,44	0,39

n	2	4	5	5	5	6	6	6	6	6	6	6	6	6
ζ	0,36	0,30	0,25	0,20	0,18	0,16	0,14	0,12	0,10	0,09	0,08	0,06	0,04	0,03

TABLE 1.29 – Base du Rubidium associée aux états ${}^2\Phi$.

niveau atomique	$E_{exp}(cm^{-1})$	$E_{cal}(cm^{-1})$			$\Delta E_{cm^{-1}}$		
		$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=50 a_0$	$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=50 a_0$
4f	-6898,42	-6902,09	-6902,09	-6901,52	3,67	3,67	3,10
5f	-4413,44	-4419,85	-4419,85	-4419,83	6,41	6,41	6,39
5g	-4393,42	-4396,90	-4396,70	-4396,9	3,48	3,28	3,48

TABLE 1.30 – Valeurs absolues des écarts par rapport aux énergies expérimentales pour $R = 10, 20$ et $50 a_0$ pour le Rubidium.

Pour les états associés à une symétrie ${}^2\Phi$, l'écart énergétique moyen est de $0,36 cm^{-1}$ pour le Lithium, de $0,75 cm^{-1}$ pour le Sodium et de $4,43 cm^{-1}$ pour le Rubidium.

Pour les 4 symétries moléculaires ${}^2\Sigma^+, {}^2\Pi, {}^2\Delta$ et ${}^2\Phi$, les deux objectifs que nous nous étions imposés dans la recherche des bases des différents alcalins sont réalisés, les bases sont stables en fonction de la variation de la distance internucléaire R , et les écarts entre les énergies calculées et les énergies expérimentales sont faibles (inférieurs à $0,50 cm^{-1}$ pour le premier état de chaque symétrie et inférieurs à $10 cm^{-1}$ pour l'ensemble des états étudiés par symétrie) pour le Lithium, le Sodium et le Rubidium. Toutefois, pour quelques états, en

particulier les états $5p$ du Sodium ainsi que $4f$, $6d$ et $5f$ du Rubidium pour la symétrie $^2\Sigma^+$, les écarts demeurent supérieurs à ces valeurs et valent respectivement 13,56, 11,75, 17,40 et $17,45 \text{ cm}^{-1}$ (pour $R = 50 a_0$) .

Contrairement aux bases de fonctions de Slater utilisées dans les calculs *ab initio*, certains coefficients ζ sont très proches. Cette proximité permet de bien décrire les états très excités correspondant à un nombre quantique supérieur à 4. Pour le paramètre n , ce sont des valeurs optimisées qui pour certaines ne correspondent pas aux valeurs attendues initialement et sont pour les états très excités légèrement inférieures. Ceci nous permet de contrôler la taille de la base.

1.6.5 Base de l'Hélium

Dans cette étude, même si l'atome d'Hélium reste dans son état fondamental et peut être indirectement considéré comme gelé, il est nécessaire de lui associer une base de fonctions de Slater. Celle-ci est définie de manière à décrire le mouvement d'un atome évoluant dans le champ central créé par l'Hélium. Pour cela, nous avons utilisé le programme écrit pour étudier les ions négatifs [91, 120]. L'énergie d'ionisation a été aussi reproduite à 10^{-5} ua ($E_{exp} = -0,9035441 \pm 6,83 \cdot 10^{-5} \text{ ua}$) par un calcul tous électrons. Dix-huit couples de coefficients (n , ζ) ont été nécessaires pour constituer la base de l'Hélium et ils sont reportés dans le tableau ci-dessous.

n	3	3	4	4	5	5	6	6	6	7	7	7
ζ	1,18	1,15	0,80	0,55	0,44	0,30	0,28	0,25	0,22	0,20	0,18	0,16

n	7	7	7	7	7	7
ζ	0,14	0,12	0,10	0,08	0,06	0,04

TABLE 1.31 – Base de l'Hélium .

1.7 Conclusion

Pour les 4 symétries moléculaires $^2\Sigma^+$, $^2\Pi$, $^2\Delta$ et $^2\Phi$, nous avons déterminé les bases atomiques nécessaires à la description des molécules LiHe, NaHe et RbHe pour des états se dissociant respectivement entre Li($2s$)+He à Li($5f$)+He, Na($3s$)+He à Na($7s$)+He et Rb($5s$)+He à Rb($8p$)+He ce qui représente respectivement, $29 \ ^2\Lambda^{(+)}$, $34 \ ^2\Lambda^{(+)}$ et $33 \ ^2\Lambda^{(+)}$ états. La précision sur les énergies de dissociation pour l'ensemble des différents états de chaque symétrie est reportée dans le tableau suivant à $50 a_0$.

Molécule	$\Delta E_{moyen}(cm^{-1})$			
	$^2\Sigma^+$	$^2\Pi$	$^2\Delta$	$^2\Phi$
LiHe	3,68	3,02	2,10	0,36
NaHe	1,48	2,26	2,48	0,75
RbHe	6,81	3,84	2,26	4,43

TABLE 1.32 – Ecart énergétique moyen à $R = 50 a_0$ observés pour chaque symétrie moléculaire.

Dans le chapitre 2, l'ensemble des résultats obtenus (sans le couplage Spin-Orbite) est présenté et comparé aux données disponibles expérimentalement et théoriquement.

Chapitre 2

Résultats et discussion

Nous avons déterminé les courbes d'énergie potentielle de tous les états moléculaires ${}^2\Lambda^{(+)}$ corrélés adiabatiquement aux asymptotes de $Li(2s) + He$ à $Li(5f) + He$, de $Na(3s) + He$ à $Na(7s) + He$ et de $Rb(5s) + He$ à $Rb(8p) + He$ pour un large domaine de distances internucléaires ($2 a_0 \leq R \leq 50 a_0$).

Pour les trois exciplexes $LiHe$, $NaHe$ et $RbHe$, les courbes d'énergie potentielle et les constantes spectroscopiques associées à l'état fondamental et aux états excités ${}^2\Sigma^+$, ${}^2\Pi$, ${}^2\Delta$ et ${}^2\Phi$ sont présentées ci-après et sont comparées aux données de la littérature.

Pour les états dont les courbes présentent un puits de potentiel, nous avons déterminé les constantes spectroscopiques pour chaque exciplexe :

- La position d'équilibre R_e .
- L'énergie de dissociation D_e .
- L'énergie d'excitation T_e .

Dans ce chapitre, dans un premier temps, les trois molécules seront traitées séparément puis dans un second temps, elles seront comparées entre elles. L'ensemble des données numériques relatif aux courbes d'énergie potentielle est reporté dans une base de données disponible sur demande. Afin de faciliter leur utilisation, les résultats sont présentés par rapport au fond du puits de l'état fondamental de chaque exciplexe.

2.1 Résultats pour LiHe

2.1.1 Etat fondamental

Pour l'état fondamental de l'exciplexe LiHe, une étude expérimentale [3] et diverses études théoriques [1, 4, 6, 14, 64–67] sont recensées dans la littérature. Les résultats obtenus dans le cadre de ce travail, ainsi que ceux obtenus par Pascale [4] et par Czuchaj *et al.* [14] sont reportés sur le graphique suivant :

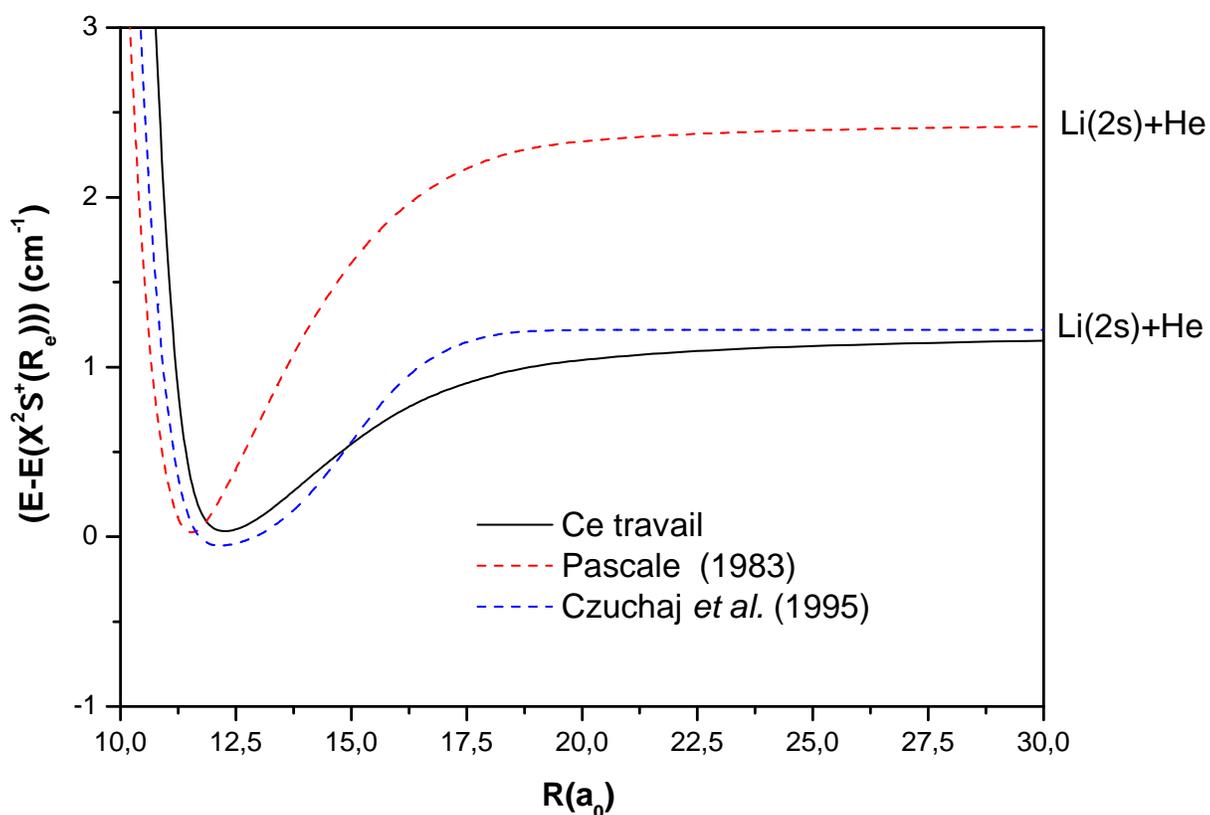


FIGURE 2.1 – Comparaison de la courbe d'énergie potentielle de l'état fondamental de LiHe avec les données de la littérature.

Les valeurs des constantes spectroscopiques R_e et D_e déterminées dans le cadre de ce travail, ainsi que toutes celles de la littérature sont reportées dans le tableau ci-dessous :

$1^2\Sigma^+(Li(2s) + He)$		$R_e(a_0)$	$D_e(cm^{-1})$	$\Delta R_e(a_0)$	$\Delta D_e(cm^{-1})$
<i>Expérience</i>	Dehmer <i>et al.</i> (1972) [3]	11,40	1,14		
	Ce travail	11,67	1,22	0,27	0,08
<i>Pseudopotentiel l-dépendant</i>	Pascale (1983) [4]	11,00	2,46	0,40	1,32
	Czuchaj <i>et al.</i> (1995) [14]	12,20	2,00	0,80	0,86
<i>Calculs grande distance</i>	Patil (1991) [64]	11,71	1,33	0,31	0,29
	Cvetko <i>et al.</i> (1994) [65]	11,71	1,45	0,31	0,31
	Kleinkathöfer <i>et al.</i> (1996) [6]	11,72	1,45	0,32	0,31
<i>Calculs ab initio</i>	Kerkinés <i>et al.</i> (2000) [66]	11,53	1,42	0,13	0,28
	Murrell <i>et al.</i> (2002) [67]	11,57	1,49	0,17	0,35

TABLE 2.1 – Constantes spectroscopiques de l'état moléculaire fondamental de LiHe.

La première étude théorique de l'état moléculaire $1^2\Sigma^+(Li(2s) + He)$ a été réalisée par Pascale [4]. Celle-ci est en désaccord avec les données expérimentales [3]. En effet, un écart de $1,32 cm^{-1}$ est observé pour l'énergie de dissociation par rapport à la valeur de Dehmer *et al.* Dans ces travaux bien que les paramètres requis pour les calculs des différents niveaux d'énergie pour les alcalins soient issus des tables de Moore [116,117], les effets de polarisation semblent mal décrits. De plus, la base utilisée n'offre pas une description suffisamment complète de LiHe. Ces deux facteurs entraînent un écart important au niveau de la détermination de l'énergie de dissociation et également de la position d'équilibre. L'énergie de dissociation déterminée par Czuchaj *et al.* [14] s'écartent de $0,86 cm^{-1}$ de la valeur expérimentale. La profondeur du puits d'énergie potentielle déterminée par Pascale [4] est supérieure à celle que nous avons déterminée ainsi que celle obtenue par Czuchaj *et al.* [14]. La valeur de la position d'équilibre est plus éloignée de la valeur expérimentale que celle de Pascale.

L'écart $\Delta R_e = 0,31$ des résultats de Patil [64] est inférieur à celui des travaux de Pascale [4]. De plus, Patil a également amélioré la détermination de l'énergie de dissociation D_e ($D_e = 1,33 cm^{-1}$). Cvetko *et al.* [65] ont obtenu comme position d'équilibre $R_e = 11,71 a_0$ et pour énergie de dissociation $D_e = 1,45 cm^{-1}$. La valeur de la position d'équilibre est identique à celle de Patil. Toutefois, lors de l'utilisation de calculs grande distance, l'énergie de dissociation est surestimée par rapport à la valeur expérimentale de Dehmer *et al.* [3]. Les travaux de Kleinkathöfer *et al.* [6] ont amélioré la description de la profondeur du puits d'énergie potentielle de l'état $1^2\Sigma^+(Li(2s) + He)$ par rapport aux deux précédentes études théoriques vis à vis des valeurs expérimentales. Ainsi, Kleinkathöfer *et al.* ont obtenu $R_e = 11,72 a_0$ et $D_e = 1,45 cm^{-1}$.

Les travaux théoriques de Kerkines *et al.* [66] sont les calculs dont l'accord avec les données expérimentales est le meilleur tant du point de vue de la position d'équilibre ($\Delta R_e = 0,13 a_0$) que de l'énergie de dissociation ($\Delta D_e = 0,28 \text{ cm}^{-1}$). L'étude de Murrel *et al.* [67], leur permet d'obtenir une position d'équilibre ($\Delta R_e = 0,17 a_0$) très proche de la valeur de Dehmer *et al.* [3]. Cependant, la détermination de l'énergie de dissociation à l'équilibre bien qu'en bon accord avec l'expérience ($\Delta D_e = 0,35 \text{ cm}^{-1}$), reste moins précise que celle des calculs grande distance de Kleinkathöfer *et al.* ou de Kerkines *et al.*

Nos résultats sont en bon accord à la fois avec les données expérimentales de Dehmer *et al.* [3] ($\Delta R_e = 0,27 a_0$ et $\Delta D_e = 0,08 \text{ cm}^{-1}$) mais également avec les études théoriques les plus récentes réalisées par Czuchaj *et al.* [14], Kleinkathöfer *et al.* [6], Kerkines *et al.* [66] et Murrel *et al.* [67]. Toutefois, la valeur de la position d'équilibre obtenue dans notre travail est moins proche de la valeur expérimentale que celle Kerkines *et al.* [66] ou encore Murrel *et al.* [67]. Il est important de remarquer que dans l'expérience de Dehmer *et al.* [3] peu d'informations ont été données quant à la précision sur la détermination de cette mesure et l'ensemble des études théoriques réalisées (exception faite de celle de Pascale [4]) convergent vers une valeur supérieure à celle déterminée expérimentalement.

Nous n'avons trouvé aucun niveau vibrationnel dans ce puits de potentiel de faible profondeur.

2.1.2 Etats excités

2.1.2.1 Les états de symétrie moléculaire $^2\Sigma^+$

Sur le graphique ci-dessous sont reportés les courbes d'énergie potentielle associées aux états de la symétrie $^2\Sigma^+$:

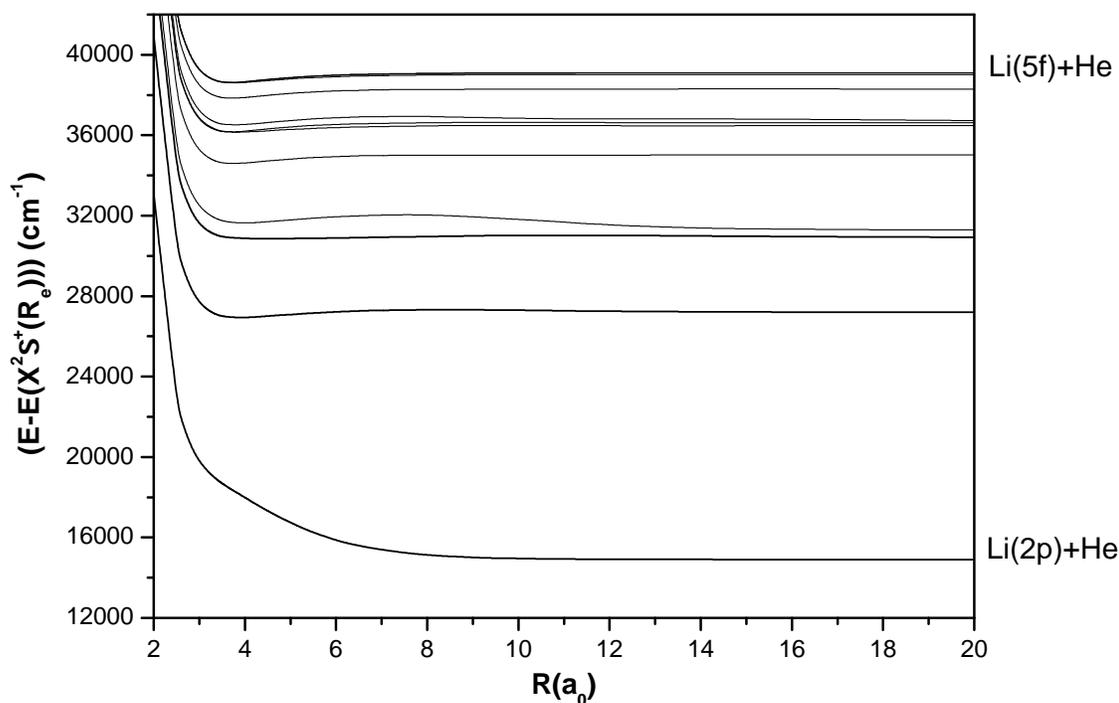


Figure 2.2: Courbes d'énergie potentielle des états $^2\Sigma^+$ de LiHe.

Ces courbes présentent quelques puits d'énergie potentielle et des barrières de potentiel ou encore pour certains états présentant un caractère répulsif. Les valeurs des constantes spectroscopiques R_e , D_e et T_e associées à ces états sont rassemblées dans le tableau ci-après. Lorsque cela est possible, nous avons d'abord réalisé une comparaison aux résultats de la littérature. Dans un premier temps, les résultats obtenus dans ce travail sont comparés à ceux de Pascale [4] qui comportent le plus grand nombre d'état excité. Puis une comparaison avec les autres données disponibles est réalisée.

ETAT MOLÉCULAIRE		$R_e(a_0)$	$D_e(cm^{-1})$	$T_e(cm^{-1})$
$2^2\Sigma^+(Li(2p) + He)$	Ce travail	17,36	1,11	14906
	Pascale [4]	17,00	0,67	14394
$3^2\Sigma^+(Li(3s) + He)$	Ce travail	3,89	263	27206
	Pascale [4]	4,00	539	26644
$4^2\Sigma^+(Li(3p) + He)$	Ce travail	4,55	59	30919
	Pascale [4]	4,00	58	30309
$5^2\Sigma^+(Li(3d) + He)$	Ce travail	4,00	411	31292
	Pascale [4]	5,00	412	32603
$6^2\Sigma^+(Li(4s) + He)$	Ce travail	3,73	408	35011
	Pascale [4]	4,00	387	34595
$7^2\Sigma^+(Li(4p) + He)$	Ce travail	3,85	314	36471
	Pascale [4]	4,00	522	35914
$8^2\Sigma^+(Li(4d) + He)$	Ce travail	3,72	452	36629
	Pascale [4]	4,00	441	36150
$9^2\Sigma^+(Li(4f) + He)$	Ce travail	3,77	115	36636
	Pascale [4]	4,00	457	37053
$10^2\Sigma^+(Li(5s) + He)$	Ce travail	3,72	445	38298
	Pascale [4]	4,00	456	37802
$11^2\Sigma^+(Li(5p) + He)$	Ce travail	3,76	397	39014
$12^2\Sigma^+(Li(5d) + He)$	Ce travail	3,71	475	39099
$13^2\Sigma^+(Li(5f) + He)$	Ce travail	3,70	466	39101

TABLE 2.2 – Constantes spectroscopiques des états excités de LiHe associés à la symétrie $2^2\Sigma^+$.

L'accord des constantes spectroscopiques R_e et D_e avec les données de Pascale [4] est très bon. Cependant, des différences importantes sont observées dans la détermination de T_e . Celles-ci proviennent des erreurs commises par rapport aux valeurs atomiques [116, 117] par Pascale dans la détermination des valeurs asymptotiques.

Les courbes d'énergie potentielle regroupant l'ensemble des états $2^2\Sigma^+(Li(2p) + He)$, $3^2\Sigma^+(Li(3s) + He)$, $4^2\Sigma^+(Li(3p) + He)$ et $5^2\Sigma^+(Li(3d) + He)$ de LiHe obtenues dans le cadre de ce travail, ainsi que celles des études de Pascale [4] et Czuchaj *et al.* [14] sont représentées ci dessous :

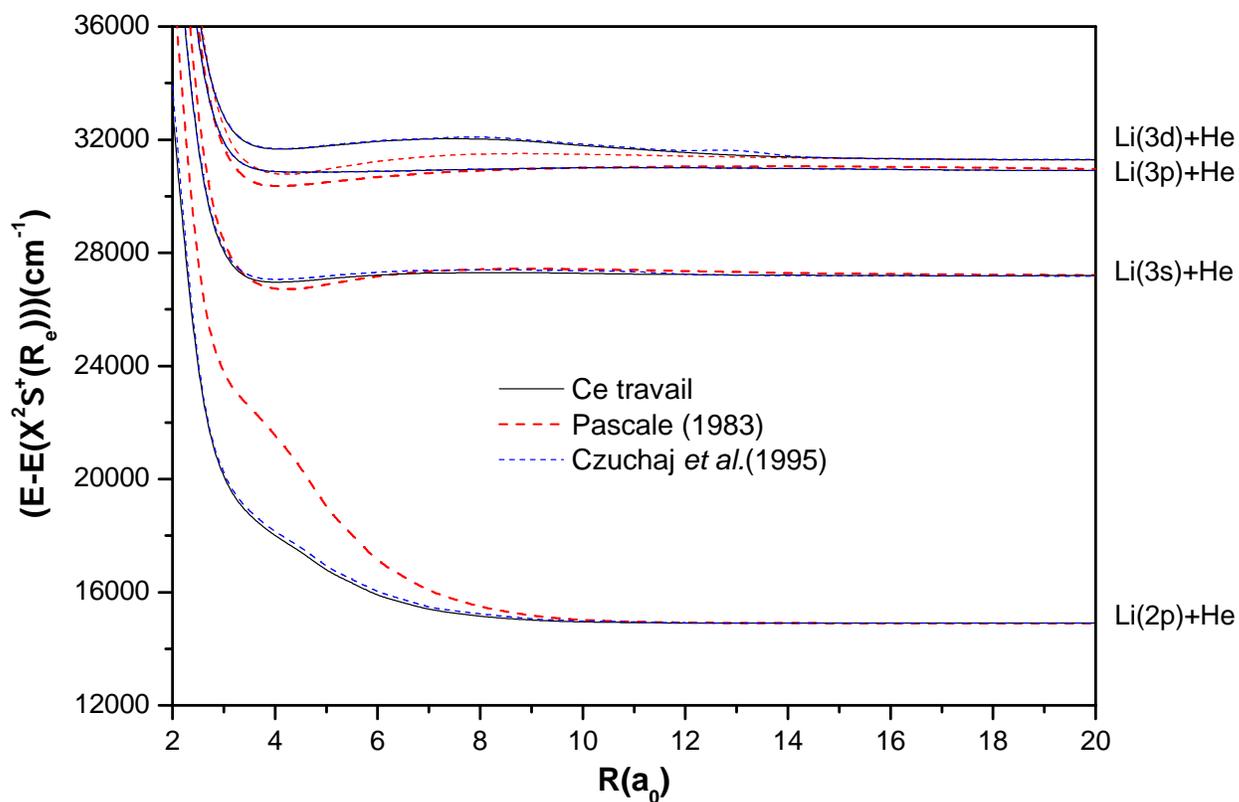


FIGURE 2.3 – Comparaison des états excités de LiHe avec les données de la littérature.

Les courbes d'énergie potentielle pour chaque état $2^2\Sigma^+(Li(2p) + He)$, $3^2\Sigma^+(Li(3s) + He)$, $4^2\Sigma^+(Li(3p) + He)$ et $5^2\Sigma^+(Li(3d) + He)$ sont reportées ci-après :

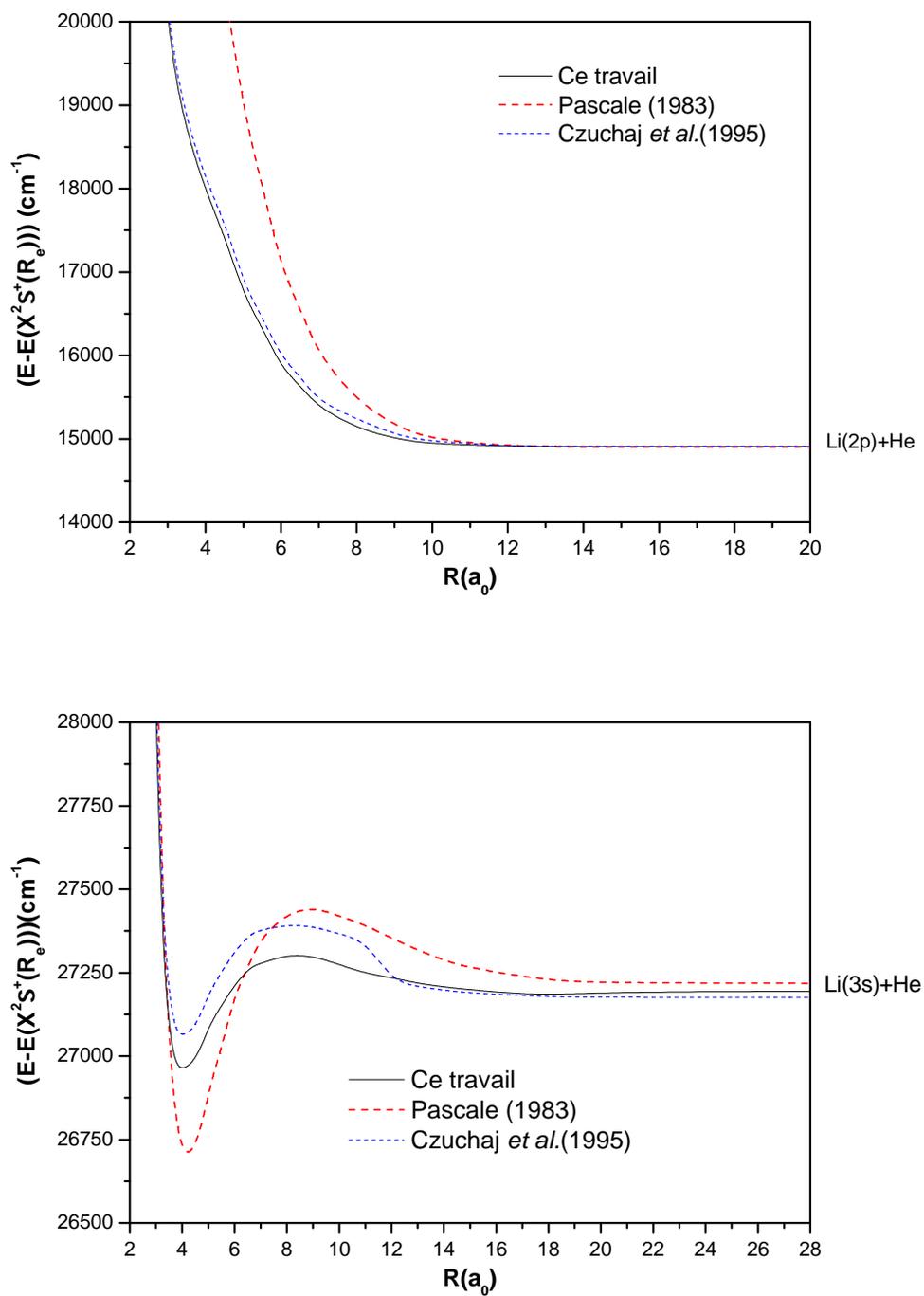


FIGURE 2.4 – Comparaison des états $2^2\Sigma^+(Li(2p) + He)$ et $3^2\Sigma^+(Li(3s) + He)$ avec les données de la littérature.

Pour l'état $2^2\Sigma^+(Li(2p) + He)$, les résultats sont en bon accord avec ceux de Pascale [4] pour des distances supérieures à $10 a_0$ et en très bon accord avec Czuchaj *et al.* [14] pour toutes les valeurs de distances internucléaires.

Pour l'état $3^2\Sigma^+(Li(3s) + He)$, les résultats sont en bon accord avec Czuchaj *et al.* [14] pour des distances R supérieures à $12 a_0$.

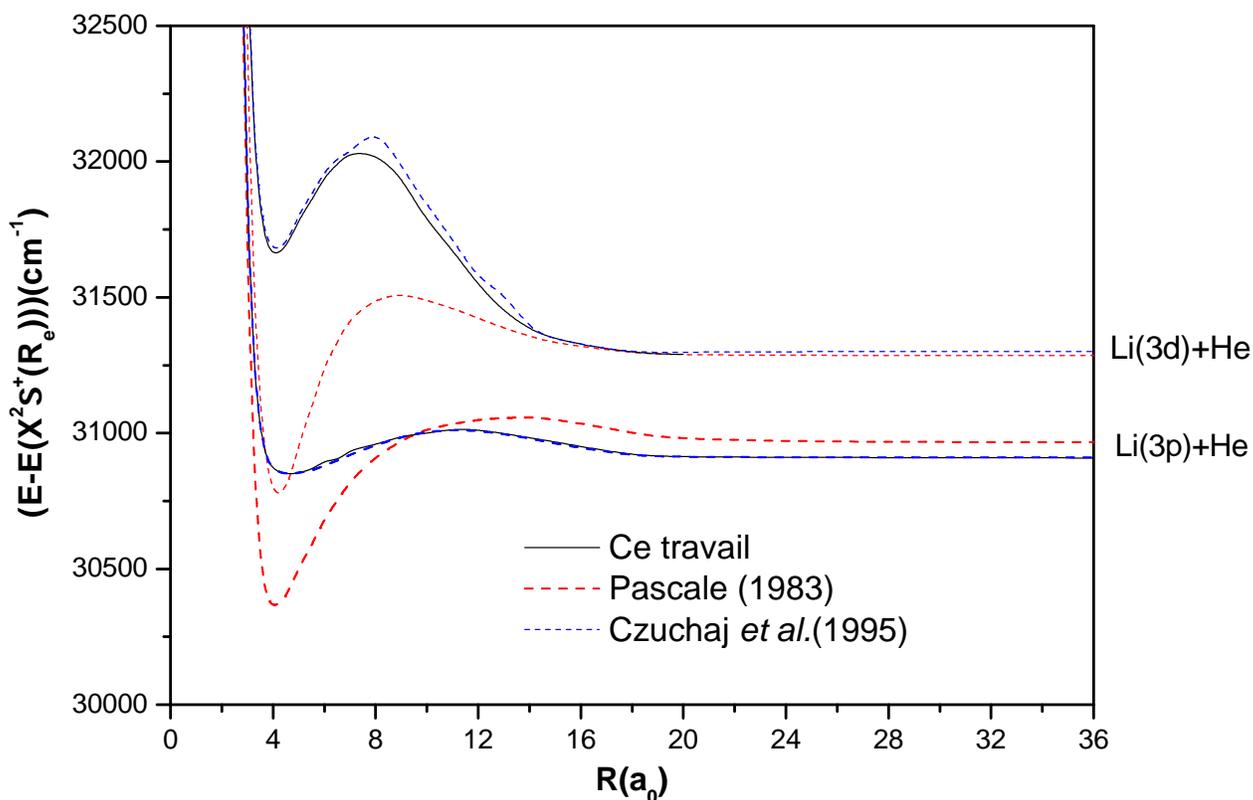


FIGURE 2.5 – Comparaison des états $4\Sigma^+(Li(3p) + He)$ et $5^2\Sigma^+(Li(3d) + He)$ avec les données de la littérature.

Pour les états $4\Sigma^+(Li(3p) + He)$ et $5^2\Sigma^+(Li(3d) + He)$ les données sont en très bon accord avec Czuchaj *et al.* [14] et en mauvais accord avec Pascale [4] pour des distances comprises entre 4 et $16 a_0$. Les différences sont probablement dues à des effets d'insuffisance de base et de limitation de calculs dans les travaux de Pascale [4].

Les constantes spectroscopiques associées à ces états déterminées dans cette étude sont reportées et comparées aux valeurs de Pascale [4] et Czuchaj *et al.* [14] et les calculs *ab initio* de Yiannopoulou *et al.* (1998) [121] dans le tableau ci-dessous :

Etat moléculaire	Etude	$R_e(a_0)$	$D_e(cm^{-1})$
$2^2\Sigma^+(Li(2p) + He)$	Ce travail	17,36	1,11
	Pascale (1983) [4]	17,00	0,67
	Czuchaj <i>et al.</i> (1995) [14]	14,54	2,10
	Yiannopoulou <i>et al.</i> (1998) [121]	répulsif	
$3^2\Sigma^+(Li(3s) + He)$	Ce travail	3,89	263
	Pascale (1983) [4]	4,00	539
	Czuchaj <i>et al.</i> (1995) [14]	4,04	313
	Yiannopoulou <i>et al.</i> (1998) [121]	4,67	710
$4^2\Sigma^+(Li(3p) + He)$	Ce travail	4,55	59
	Pascale (1983) [4]	4,00	58
	Czuchaj <i>et al.</i> (1995) [14]	4,68	60
	Yiannopoulou <i>et al.</i> (1998) [121]	4,86	890
$5^2\Sigma^+(Li(3d) + He)$	Ce travail	4,00	411
	Pascale (1983) [4]	5,00	412
	Czuchaj <i>et al.</i> (1995) [14]	4,15	405
	Yiannopoulou <i>et al.</i> (1998) [121]	2,97	189

TABLE 2.3 – Comparaison des constantes spectroscopiques pour les états $2^2\Sigma^+(Li(2p) + He)$, $3^2\Sigma^+(Li(3s) + He)$, $4^2\Sigma^+(Li(3p) + He)$ et $5^2\Sigma^+(Li(3d) + He)$.

Les valeurs des constantes spectroscopiques R_e et D_e sont en bien meilleur accord avec les données théoriques de Czuchaj *et al.* [14] qu'avec les données de Pascale [4] et Yiannopoulou *et al.* (1998) [121]. Dans les travaux de Yiannopoulou *et al.* (1998), l'état $2^2\Sigma^+(Li(2p) + He)$ est répulsif. Pour cet état, les valeurs des constantes spectroscopiques déterminées dans le cadre de ce travail sont en meilleur accord avec les données de Pascale [4] que de Czuchaj *et al.* [14]. L'état $3^2\Sigma^+(Li(3s) + He)$ semble mal représenté dans l'étude de Pascale, le puits d'énergie potentielle qui lui est associé ($D_e = 539 cm^{-1}$) est bien plus profond que dans l'étude de Czuchaj *et al.* [14] ($D_e = 313 cm^{-1}$). Les données de Yiannopoulou *et al.* (1998) [121] sont en grand désaccord avec toutes les autres données issues de la littérature et de ce travail. Contrairement aux travaux de Yiannopoulou *et al.* (1998) [121], aucune ondulation n'est observée sur les courbes d'énergie potentielle.

Certaines courbes d'énergie potentielle des états excités ${}^2\Sigma^+$ présentent des barrières de potentiel. Ci-après sont représentées les barrières de potentiel des états associés à la molécule LiHe.

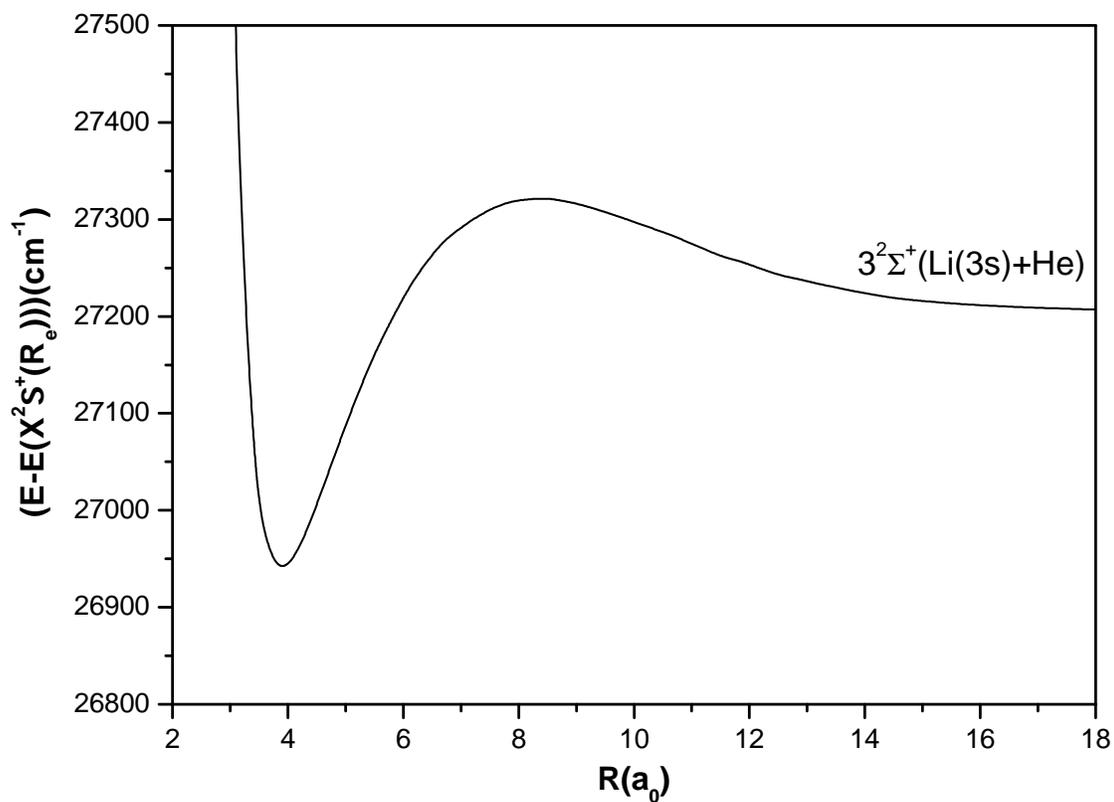


FIGURE 2.6 – (a) Courbes d'énergie potentielle des états excités de LiHe associées à la symétrie ${}^2\Sigma^+$ présentant une barrière de potentiel.

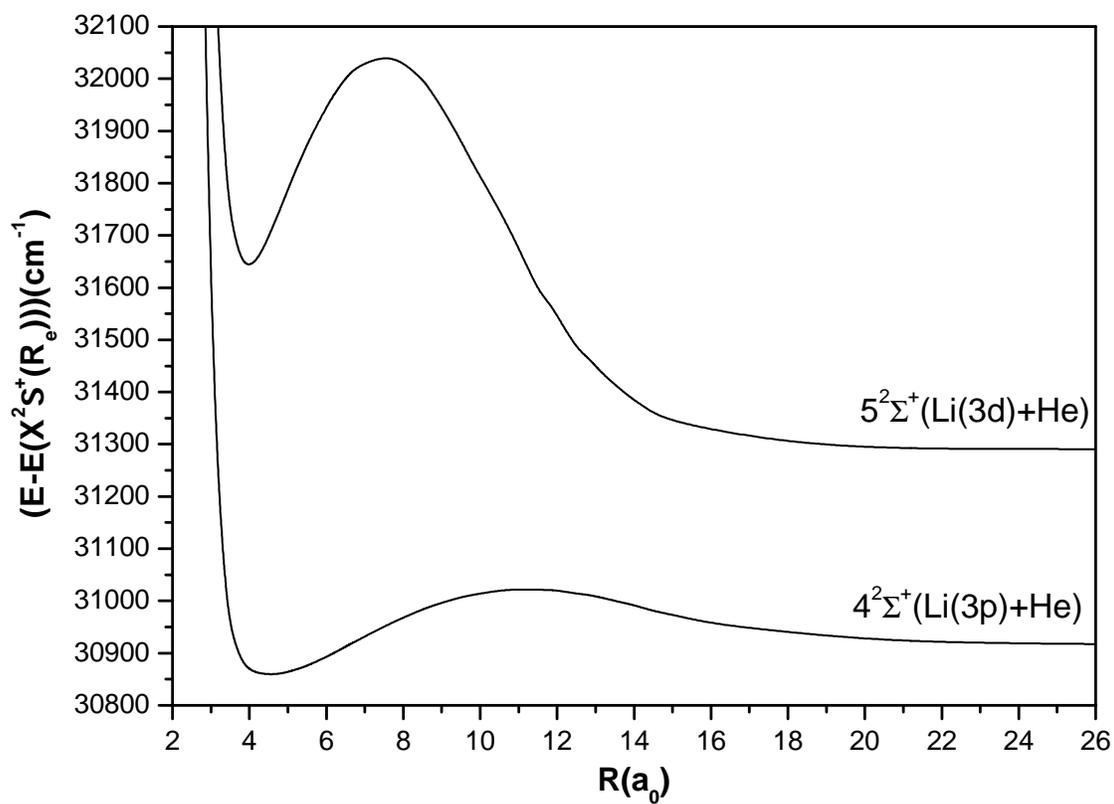


FIGURE 2.7 – (b) Courbes d'énergie potentielle des états excités de LiHe associées à la symétrie $2\Sigma^+$ présentant des barrières de potentiel.

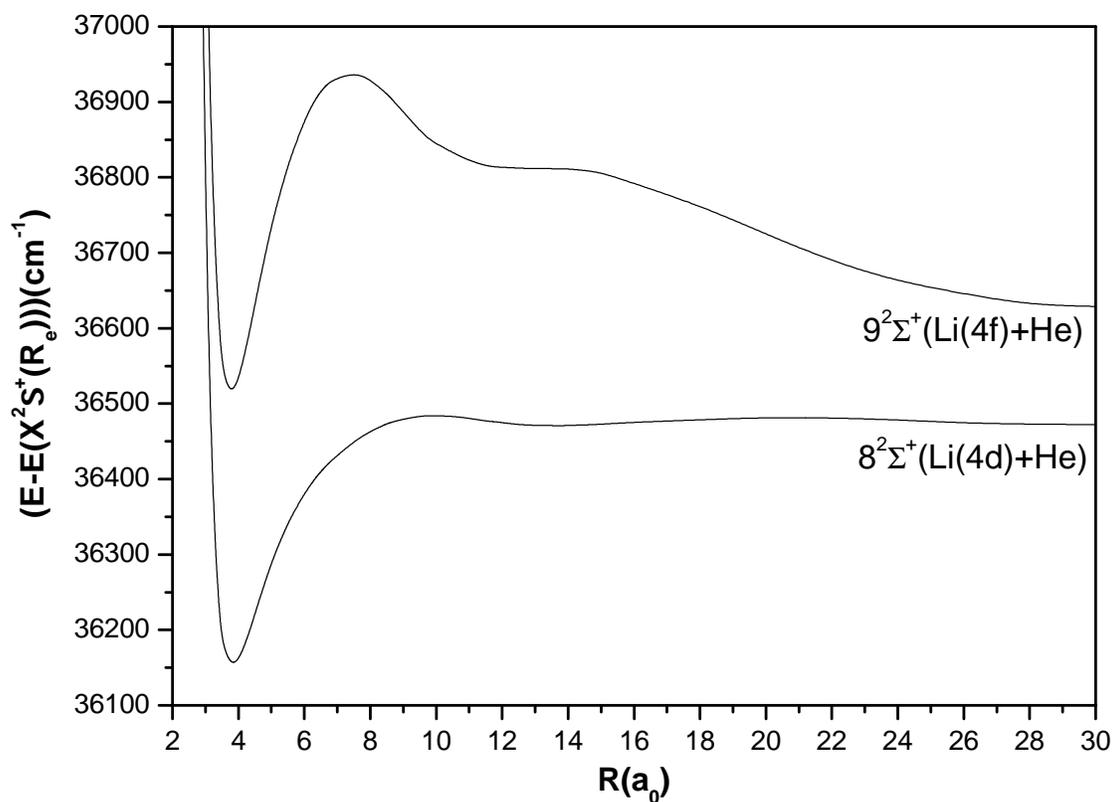


FIGURE 2.8 – (c) Courbes d'énergie potentielle des états excités de LiHe associées à la symétrie $^2\Sigma^+$ présentant des barrières de potentiel.

Les positions et les hauteurs de ces différentes barrières de potentiel sont reportées dans le tableau suivant et comparées aux résultats de Yiannopoulou *et al.* [121] :

ETAT MOLÉCULAIRE		<i>Position</i> (a_0)	<i>Hauteur</i> (cm^{-1})
$3^2\Sigma^+(Li(3s) + He)$	Ce travail	8,30	118
	Yiannopoulou <i>et al.</i> (1998) [121]	8,65	184
$4^2\Sigma^+(Li(3p) + He)$	Ce travail	11,25	105
	Yiannopoulou <i>et al.</i> (1998) [121]	12,74	113
$5^2\Sigma^+(Li(3d) + He)$	Ce travail	7,45	759
	Yiannopoulou <i>et al.</i> (1998) [121]	8,20	1283
$8^2\Sigma^+(Li(4d) + He)$	Ce travail	9,81	9,96
	Yiannopoulou <i>et al.</i> (1998) [121]	30,5	5
$9^2\Sigma^+(Li(4f) + He)$	Ce travail	7,31	128
	Yiannopoulou <i>et al.</i> (1998) [121]	8,09	608

TABLE 2.4 – Barrières de potentiel pour différents états excités de LiHe.

Les états excités $3^2\Sigma^+(Li(3s)+He)$, $4^2\Sigma^+(Li(3p)+He)$, $5^2\Sigma^+(Li(3d)+He)$ et $9^2\Sigma^+(Li(4f)+He)$ présentent des barrières de potentiel de hauteurs supérieures à 100 cm^{-1} . Seul l'état $8^2\Sigma^+(Li(4d) + He)$ de LiHe présente une barrière de potentiel de petite taille soit $9,96\text{ cm}^{-1}$. Ces barrières de potentiel sont observées à courte distance internucléaire (de 7,31 à 11,25 a_0). Les positions et les hauteurs des barrières de potentiel déterminées dans le cadre de ce travail sont en bon accord avec les données Yiannopoulou *et al.* [121] à l'exception des états $8^2\Sigma^+(Li(4d) + He)$ et $9^2\Sigma^+(Li(4f) + He)$. Ces différences sont dues à des effets de bases de Yiannopoulou *et al.* qui décrivent mal ces états plus excités. Pour cet exciplexe, les états associés aux symétries moléculaires $^2\Pi$, $^2\Delta$ et $^2\Phi$ ne présentent aucune barrière.

2.1.2.2 Les états de symétrie moléculaire $^2\Pi$

Sur le graphique suivant sont reportées les courbes d'énergie potentielle associées aux états de la symétrie $^2\Pi$:

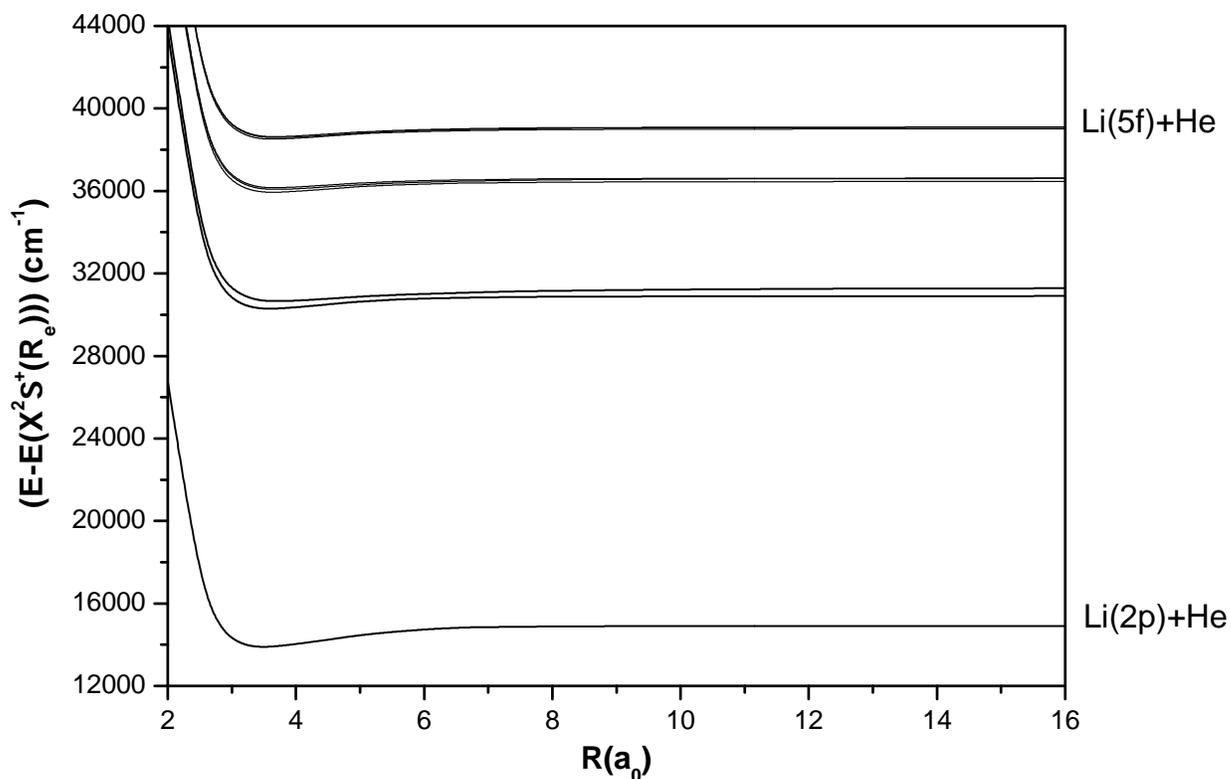


Figure 2.9: Courbes d'énergie potentielle des états $^2\Pi$ de LiHe.

Ces courbes présentent de nombreux puits d'énergie potentielle. Les valeurs des constantes spectroscopiques R_e , D_e et T_e associées à ces états sont rassemblées dans le tableau suivant :

ETAT MOLÉCULAIRE		$R_e(a_0)$	$D_e(cm^{-1})$	$T_e(cm^{-1})$
$1^2\Pi(Li(2p) + He)$	Ce travail	3,50	1022	13870
	Pascale [4]	3,50	1019	13852
$2^2\Pi(Li(3p) + He)$	Ce travail	3,58	641	30274
	Pascale [4]	3,50	554	30339
$3^2\Pi(Li(3d) + He)$	Ce travail	3,71	633	30648
	Pascale [4]	4,00	623	30627
$4^2\Pi(Li(4p) + He)$	Ce travail	3,62	540	35920
	Pascale [4]	3,50	470	35967
$5^2\Pi(Li(4d) + He)$	Ce travail	3,67	556	36065
	Pascale [4]	4,00	532	36059
$6^2\Pi(Li(4f) + He)$	Ce travail	3,69	482	36631
	Pascale [4]	4,00	444	36152
$7^2\Pi(Li(5p) + He)$	Ce travail	3,65	510	39014
$8^2\Pi(Li(5d) + He)$	Ce travail	3,67	520	39095
$9^2\Pi(Li(5f) + He)$	Ce travail	3,69	483	39105

TABLE 2.5 – Constantes spectroscopiques des états excités de LiHe associés à la symétrie $^2\Pi$.

Pour l'état $1^2\Pi(Li(2p) + He)$, les courbes d'énergie potentielle respectivement issues de notre de travail, des travaux de Pascale [4] et des travaux de Czuchaj *et al.* [14] sont représentées ci-après.

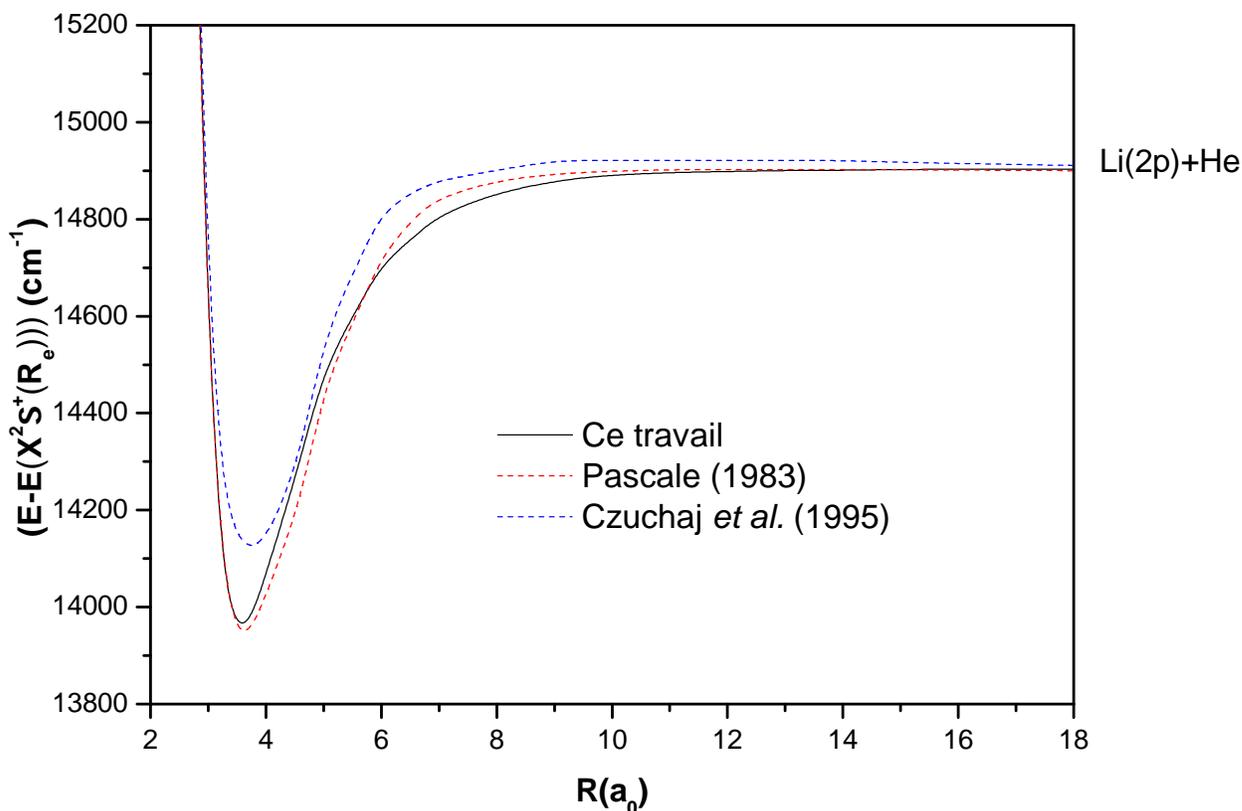


FIGURE 2.10 – Comparaison de l'état $1^2\Pi(Li(2p) + He)$ avec les données de la littérature.

L'accord dans la détermination des courbes d'énergie potentielle de l'état $1^2\Pi(Li(2p) + He)$ dans le cadre de cette étude avec les courbes Pascale [4] est excellent. Quelques disparités avec les courbes de Czuchaj *et al.* [14] sont observées, notamment sur la profondeur du puits d'énergie potentielle de cet état. En effet, l'énergie de dissociation obtenue par Czuchaj *et al.* est de $690 cm^{-1}$ alors que dans le cadre de ce travail, nous avons déterminé celle-ci à $1022 cm^{-1}$.

Dans les études réalisées par Balling *et al.* [11], Lee *et al.* (1991) [13], Jungen *et al.* (1988) [12] et Alioua *et al.* (2006) [68] de cet état, les constantes spectroscopiques R_e et D_e ont été déterminées. Elles sont reportées dans le tableau suivant et comparées aux valeurs de Pascale [4], Czuchaj *et al.* [14] et aux valeurs déterminées dans le cadre de ce travail :

$1^2\Pi(Li(2p) + He)$		$R_e(a_0)$	$D_e(cm^{-1})$	$\Delta R_e(a_0)$	$\Delta D_e(cm^{-1})$
<i>Expérience</i>	Balling <i>et al.</i> [11]	3,88	850(100)	0,28	170
	Lee <i>et al.</i> (1991) [13]	3,60	1020(30)		
	Ce travail	3,50	1022	0,10	2
<i>Pseudopotentiels l-dépendant</i>	Pascale (1983) [4]	3,50	1018	0,10	2
	Czuchaj <i>et al.</i> (1995) [14]	3,60	690	0,00	330
<i>Calculs ab initio</i>	Alioua <i>et al.</i> (2006) [68]	3,95	999	0,35	21
	Jungen <i>et al.</i> (1988) [12]	3,42	868	0,18	152

TABLE 2.6 – Comparaison des constantes spectroscopiques de l'état $1^2\Pi(Li(2p) + He)$.

De nombreuses disparités dans les valeurs des constantes R_e et D_e sont observées. Bien que Czuchaj *et al.* [14] aient déterminé la valeur de position d'équilibre la plus proche de la valeur expérimentale, l'énergie de dissociation obtenue est la plus en désaccord avec la détermination expérimentale de Lee *et al.* [13]. Pour cet état, les résultats que nous avons obtenus dans le cadre de ce travail sont ceux dont l'accord avec les résultats de Lee *et al.* est le meilleur [13] ($\Delta R_e = 0,10 a_0$ et $\Delta D_e = 2 cm^{-1}$).

2.1.2.3 Les états de symétrie moléculaire $^2\Delta$

Les courbes d'énergie potentielle associées aux états de la symétrie $^2\Delta$ sont reportées sur le graphique suivant :

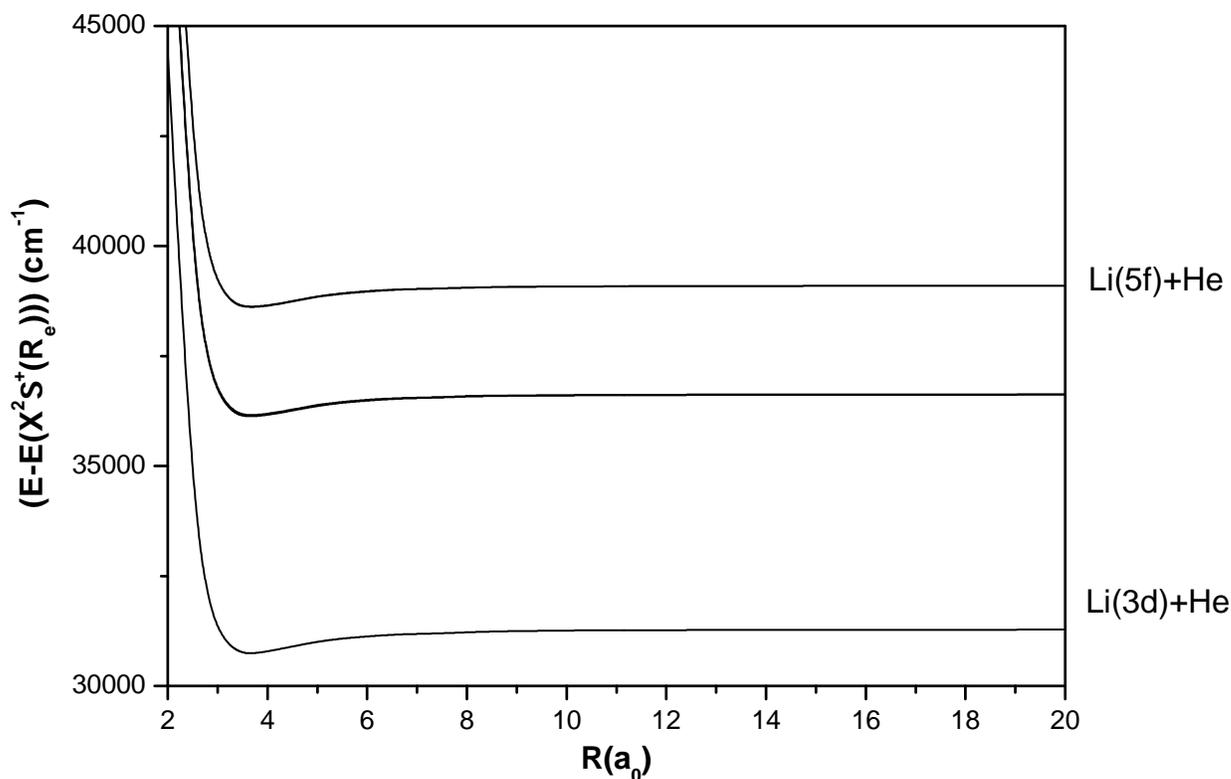


Figure 2.11: Courbes d'énergie potentielle des états $^2\Delta$ de LiHe.

Les valeurs des constantes spectroscopiques R_e , D_e et T_e associées aux états $^2\Delta$ sont rassemblées dans le tableau ci-après :

ÉTAT MOLÉCULAIRE		$R_e(a_0)$	$D_e(cm^{-1})$	$T_e(cm^{-1})$
$1^2\Delta(Li(3d) + He)$	Ce travail	3,65	569	31286
	Pascale [4]	4,00	478	30772
$2^2\Delta(Li(4d) + He)$	Ce travail	3,70	511	36625
	Pascale [4]	4,00	465	36126
$3^2\Delta(Li(4f) + He)$	Ce travail	3,71	492	36633
	Pascale [4]	4,00	444	36152
$4^2\Delta(Li(5d) + He)$	Ce travail	3,69	498	39096
	Pascale [4]	4,00	445	38618
$5^2\Delta(Li(5f) + He)$	Ce travail	3,68	486	39101
	Pascale [4]	4,00	441	38624

TABLE 2.7 – Constantes spectroscopiques des états excités de LiHe associés à la symétrie $^2\Delta$.

Pour l'état $1^2\Delta(Li(3d) + He)$, les courbes d'énergie potentielle respectivement issues de notre de travail, des travaux de Pascale [4] et des travaux de Czuchaj *et al.* [14] sont représentées ci-après.

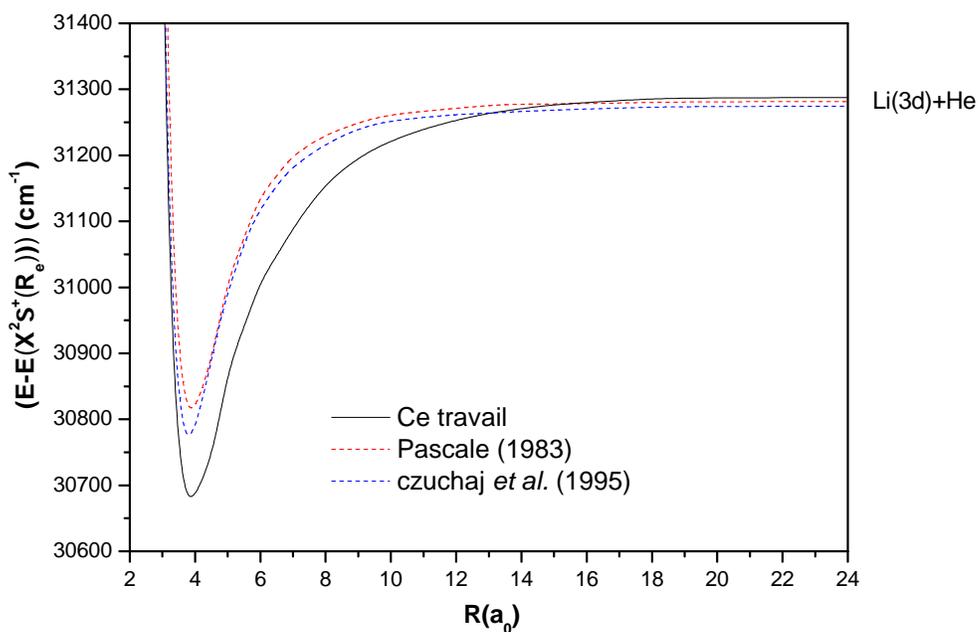


FIGURE 2.12 – Comparaison de l'état $1^2\Delta(Li(3d) + He)$ avec les données de la littérature.

Cet état a été également étudié à la fois expérimentalement par Havey (1982) [72] et Lee *et al.* (1991) [13] et théoriquement par Vahala *et al.* (1984) [69] et Jungen *et al.* (1988) [12]. L'ensemble des résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

$1^2\Delta(Li(3d) + He)$		$R_e(a_0)$	$D_e(cm^{-1})$	$\Delta R_e(a_0)$	$\Delta D_e(cm^{-1})$
<i>Expérience</i>	Havey (1982) [72]	3,60(0,1)	430(70)		
	Lee <i>et al.</i> (1991) [13]	3,52	610(20)		
	Ce travail	3,65	569	0,13	41
<i>Pseudopotentiels l-dépendant</i>	Pascale (1983) [4]	4,00	478	0,48	132
	Czuchaj <i>et al.</i> (1995) [14]	3,65	530	0,13	80
<i>Calculs longue distance</i>	Vahala <i>et al.</i> (1984) [69]	.	548	.	62
<i>Calculs ab initio</i>	Jungen <i>et al.</i> (1988) [12]	3,67	549	0,15	61

TABLE 2.8 – Comparaison des constantes spectroscopique de l'état $1^2\Delta(Li(3d) + He)$.

De grandes différences sont observées entre les différentes valeurs des constantes spectroscopiques. L'énergie de dissociation est surrestimée dans l'ensemble des études théoriques et les valeurs de la position d'équilibre sont très proches de la valeur expérimentale de Lee *et al.* (1991) [13]. La concordance entre les résultats expérimentaux les plus récents de Lee *et al.* [13] et les résultats déterminés dans le cadre de ce travail est très bonne ($\Delta R_e = 0,13 a_0$ et $\Delta D_e = 41 cm^{-1}$).

2.1.2.4 Les états de symétrie moléculaire $^2\Phi$

A l'exception des résultats de Pascale [4], les états $^2\Phi$ n'ont à ce jour fait l'objet d'aucune étude expérimentale et théorique. Les courbes d'énergie potentielle associées aux états de la symétrie $^2\Phi$ déterminées dans le cadre de ce travail sont reportées sur le graphique ci-dessous :

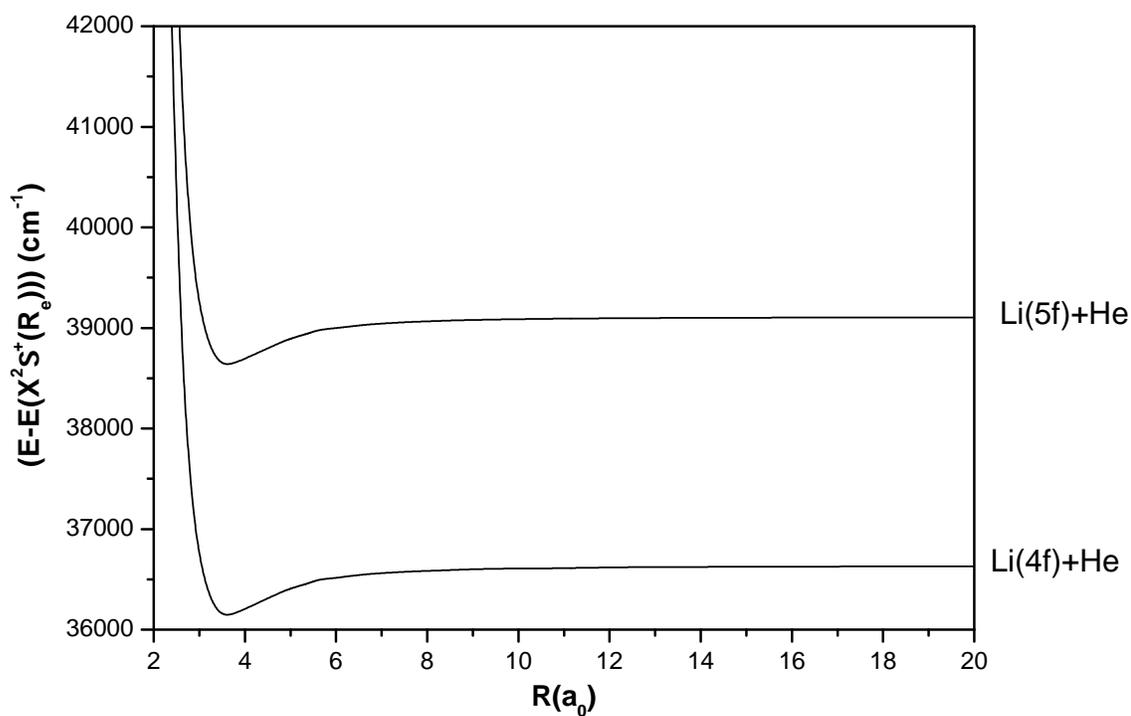


Figure 2.13: Courbes d'énergie potentielle des états $^2\Phi$ de LiHe.

Les valeurs des constantes spectroscopiques R_e , D_e et T_e associées aux états $^2\Phi$ sont rassemblées dans ce tableau :

ETAT MOLÉCULAIRE		$R_e(a_0)$	$D_e(cm^{-1})$	$T_e(cm^{-1})$
$1^2\Phi(Li(4f) + He)$	Ce travail	3,69	508	36632
	Pascale [4]	4,00	301	36295
$2^2\Phi(Li(5f) + He)$	Ce travail	3,69	489	39106
	Pascale [4]	4,00	439	38626

TABLE 2.9 – Constantes spectroscopiques des états excités de LiHe associés à la symétrie $^2\Phi$.

Des disparités avec les résultats de Pascale sont observées dans la détermination des constantes spectroscopiques R_e , D_e et T_e . Les positions d'équilibre déterminées par Pascales s'écartent de $\Delta R_e = 31 a_0$ avec l'ensemble de nos valeurs. Les énergies de dissociation s'écartent de $\Delta D_e = 50 cm^{-1}$ à $\Delta D_e = 207 cm^{-1}$ avec nos valeurs et de plus de $300 cm^{-1}$ au niveau des énergies d'excitation.

2.1.2.5 Conclusion

Dans le cas de la molécule LiHe, tous les puits de potentiel des états $^2\Sigma^+$, $^2\Pi$, $^2\Delta$ et $^2\Phi$ sont en bon accord avec les données de la littérature à de très courtes distances interatomiques ($3,50 a_0 < R_e < 3,90 a_0$).

2.2 Résultats pour NaHe

2.2.1 Etat fondamental

L'état $1^2\Sigma^+(Na(3s) + He)$ bien que très étudié sur le plan théorique [4, 5, 7–9, 75, 122], n'a pour l'instant fait l'objet d'aucune étude expérimentale. La courbe d'énergie potentielle de l'état fondamental de NaHe déterminée dans le cadre de ce travail et des travaux de Pascale [4] est représentée ci-après :

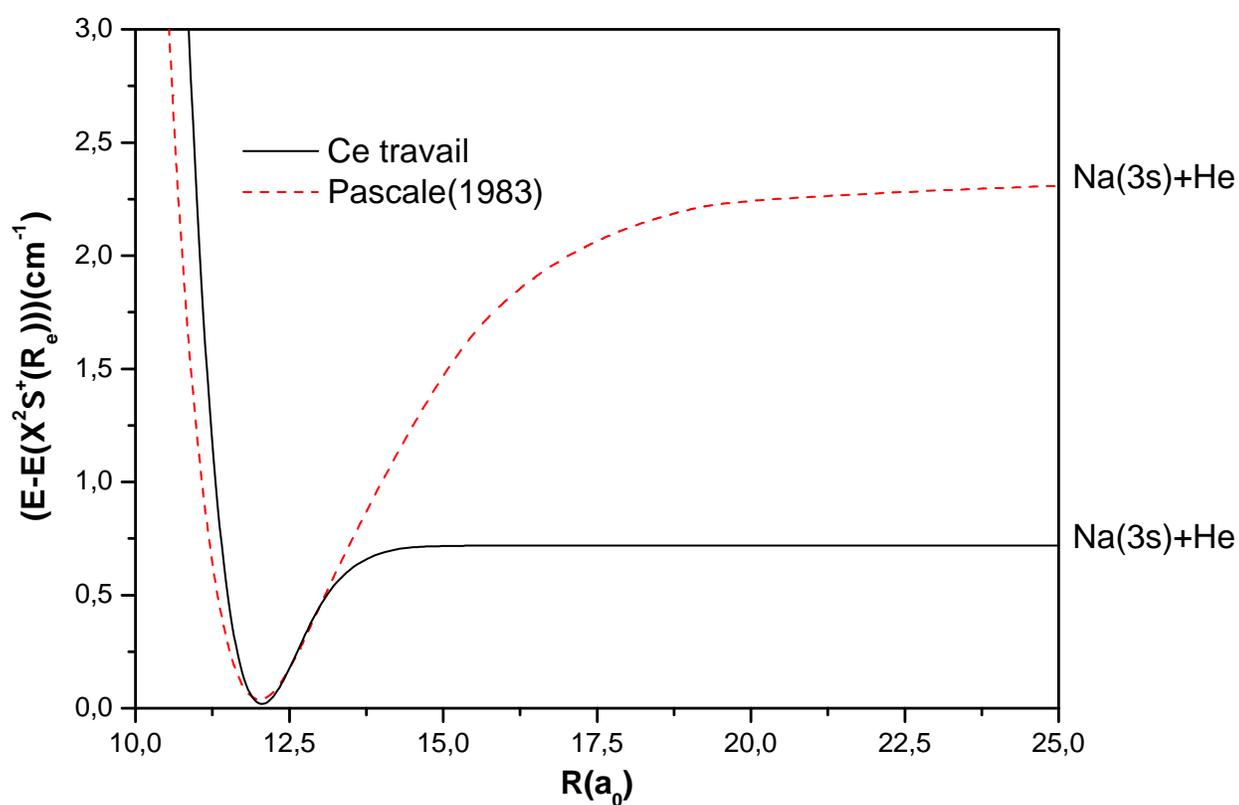


FIGURE 2.14 – Comparaison de la courbe d'énergie potentielle de l'état fondamental de NaHe avec les données de Pascale

Un écart important est observé au niveau de la profondeur du puits de potentiel des résultats de Pascale [4] avec les résultats de ce travail. Le tableau suivant rassemble l'ensemble des constantes spectroscopiques de cet état recensées dans la littérature et déterminées dans cette étude.

$1^2\Sigma^+(Na(3s) + He)$		$R_e(a_0)$	$D_e(cm^{-1})$
	Ce travail	12,32	0,69
<i>Pseudopotentiels l-dépendant</i>	Pascale (1983) [4]	12,00	2,40
	Patil (1991) [64]	12,11	1,20
<i>Calculs grande distance</i>	Cvetko <i>et al.</i> (1994) [65]	12,11	1,35
	Kleinkathöfer <i>et al.</i> (1999) [122]	12,15	1,29
<i>Méthode intégrale Monte Carlo</i>	Nakayama <i>et al.</i> (2001) [7]	12,25	1,42
<i>Calculs de potentiel modèle</i>	Mullamphy <i>et al.</i> (2007) [8]	12,13	1,45
	Theodorakopoulos <i>et al.</i> (1993) [5]	12,00	2,85
<i>Calculs ab initio</i>	Partridge <i>et al.</i> (2001) [75]	11,85	1,53
	Alioua <i>et al.</i> (2008) [123]	12,96	0,66
	Allouche <i>et al.</i> (2009) [9]	12,81	0,66
	Allouche <i>et al.</i> (2009) [9]	12,95	0,70

TABLE 2.10 – Constantes spectroscopiques de l'état moléculaire fondamental de NaHe.

En comparaison d'autres travaux réalisés ensuite, la position d'équilibre déterminée par Pascale [4] est plus faible ($R_e = 12,00 a_0$) et l'énergie de dissociation semble surrestimée ($D_e = 2,40 cm^{-1}$).

Patil [64] a obtenu une position d'équilibre légèrement supérieure à celle de Pascale [4] ($R_e = 12,11 a_0$) et une énergie de dissociation deux fois moins élevée ($D_e = 1,20 cm^{-1}$). Ce résultat est en meilleur accord avec les données les plus récentes [9, 123]. Cvetko *et al.* (1994) [65] et Kleinkathöfer *et al.* (1999) [122] ont obtenu des valeurs respectives de positions d'équilibre R_e de 12,11 et 12,15 a_0 et d'énergie de dissociation D_e de 1,35 et 1,29 cm^{-1} .

Nakayama *et al.* (2001) [7] ont calculé les potentiel de NaHe à partir des propriétés thermodynamiques de clusters $NaHe_N$ déterminés par une méthode intégrale de type Monte Carlo qui utilise des calculs basés sur des propriétés probabilistes. Ils ont déterminé $R_e = 12,25 a_0$ et $D_e = 1,42 cm^{-1}$.

Mullamphy *et al.* [8] ont étudié la molécule NaHe selon une approche collisionnelle. Dans celle-ci, les auteurs ont employé un modèle à trois corps dans lequel l'alcalin Na est traité comme un ion Na^+ en interaction avec un électron actif et un atome d'Hélium perturbateur. Les calculs sont réalisés avec leur propre programme selon une approche de type potentiel modèle. Mullamphy *et al.* [8] obtiennent $R_e = 12,13 a_0$ et $D_e = 1,45 cm^{-1}$.

Theodorakopoulos *et al.* [5] ont réalisé une étude *ab initio* MR-CI (Multi Reference Configuration Interaction). Ils ont déterminé les courbes d'énergie potentielle de NaHe et ont obtenu $R_e = 12,00 a_0$ et $D_e = 2,85 cm^{-1}$. La valeur de l'énergie de dissociation D_e est très surestimée par rapport aux travaux les plus récents [9, 123]. Partridge *et al.* [75] ont examiné les interactions entre un atome d'Hélium avec un atome plus lourd pour 26 éléments différents parmi lesquels le Sodium. Les énergies d'interaction ont été déterminés à l'aide calculs *ab initio* CCSD(T) pour différents états de la molécule NaHe. Dans ces travaux, ils ont obtenu $R_e = 11,85 a_0$ et $D_e = 1,53 cm^{-1}$. En utilisant des calculs *ab initio* tous électrons avec une méthode de calcul de type MRCI, Alioua *et al.* [123] ont déterminé une valeur de position d'équilibre $R_e = 12,96 a_0$, qui est supérieure aux valeurs trouvées lors de toutes les précédentes études ainsi qu'une valeur d'énergie de dissociation $D_e = 0,66 cm^{-1}$ inférieure à toutes celles obtenues par les précédents auteurs. Toutefois, cette valeur est en excellent accord avec l'étude réalisée plus récemment par Allouche *et al.* [9], utilisant des calculs *ab initio* MR-CI et des caculs CCSD(T). Dans le premier cas, Allouche *et al.* ont obtenu $R_e = 12,81 a_0$ et $D_e = 0,66 cm^{-1}$ et dans le second $R_e = 12,95 a_0$ et $D_e = 0,70 cm^{-1}$.

Les résultats déterminés dans le cadre de ce travail sont en excellent accord au niveau de la détermination de l'énergie de dissociation ($D_e = 0,69 cm^{-1}$). Pour la valeur de la position d'équilibre R_e , des écarts respectifs de 0,49 et 0,63 a_0 sont obtenus avec les travaux théoriques les plus récents d'Allouche *et al.* [9]. La valeur 12,32 a_0 obtenue dans notre étude est en bon accord avec l'ensemble des études antérieures à 2008 soit un $\Delta R_e^{moyen} = 0,25 a_0$.

2.2.2 Etats excités

Dans la littérature, beaucoup moins d'études sont recensées concernant les états excités de l'exciplexe NaHe par rapport à LiHe.

2.2.2.1 Les états de symétrie moléculaire $^2\Sigma^+$

Sur le graphique ci-dessous sont reportées les courbes d'énergie potentielle associées aux états de la symétrie $^2\Sigma^+$ déterminées dans le cadre de ce travail :

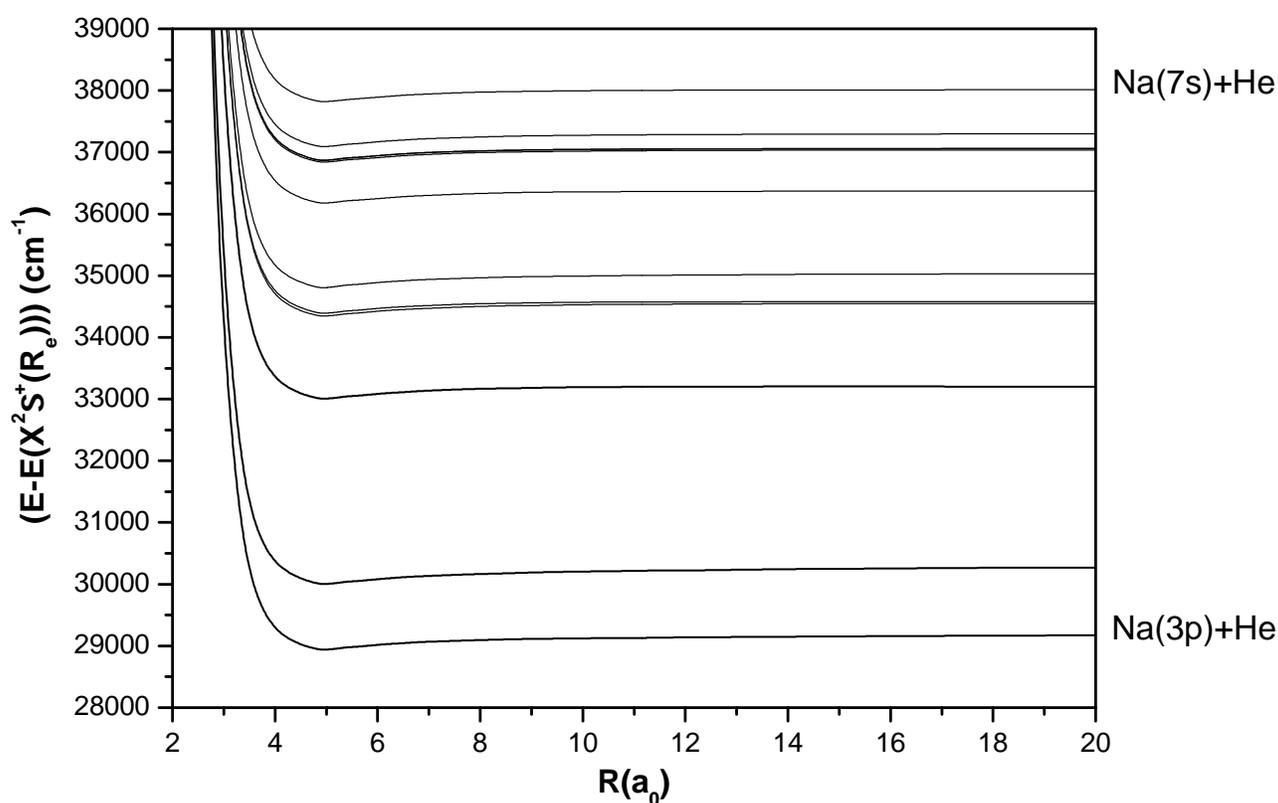


Figure 2.15: Courbes d'énergie potentielle des états $^2\Sigma^+$ de NaHe.

De nombreux puits de potentiel sont observables sur ces courbes. Les courbes d'énergie potentielle de NaHe déterminées dans cette étude sont comparées à celles déterminées par Pascale [4] dans la figure ci-dessous.

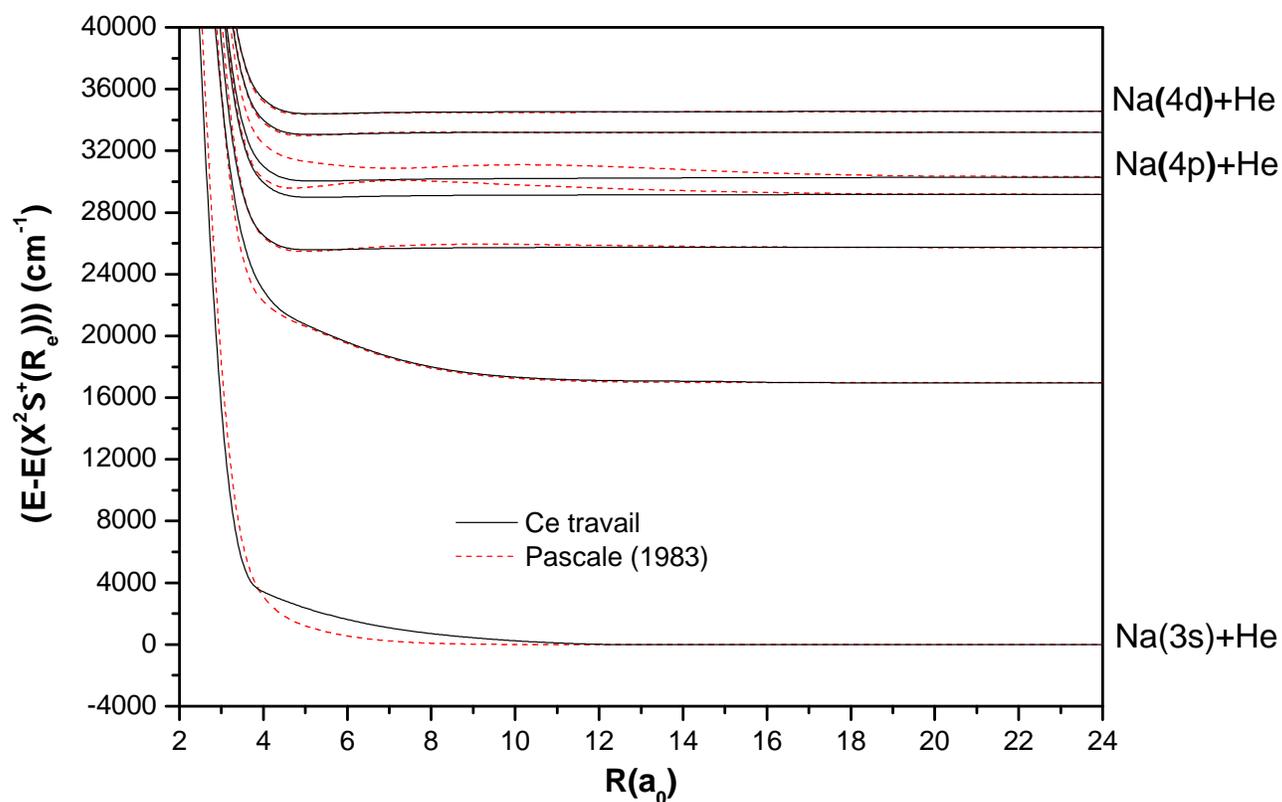


FIGURE 2.16 – Comparaison des états $^2\Sigma^+$ de NaHe avec les données de Pascale.

La bonne concordance de nos résultats avec ceux de Pascale [4] est observée. Le tableau suivant rassemble l'ensemble des constantes spectroscopiques R_e , D_e et T_e déterminées dans le cadre de cette étude.

ETAT MOLÉCULAIRE		$R_e(a_0)$	$D_e(cm^{-1})$	$T_e(cm^{-1})$
$2^2\Sigma^+(Na(3p) + He)$	Ce travail	18,78	0,25	16698
	Pascale [4]	19,00	0,51	16980
$3^2\Sigma^+(Na(4s) + He)$	Ce travail	4,72	223	25743
	Pascale [4]	9,00	223	25954
$4^2\Sigma^+(Na(3d) + He)$	Ce travail	4,76	239	29174
	Pascale [4]	7,00	352	30112
$5^2\Sigma^+(Na(4p) + He)$	Ce travail	4,79	271	30272
	Pascale [4]	10,00	336	31103
$6^2\Sigma^+(Na(5s) + He)$	Ce travail	4,77	201	33204
	Pascale [4]	4,50	287	32901
$7^2\Sigma^+(Na(4d) + He)$	Ce travail	4,77	206	34550
	Pascale [4]	4,50	213	34321
$8^2\Sigma^+(Na(4f) + He)$	Ce travail	4,79	199	34589
	Pascale [4]	4,50	142	34577
$9^2\Sigma^+(Na(5p) + He)$	Ce travail	4,75	228	35030
	Pascale [4]	6,00	266	35298
$10^2\Sigma^+(Na(6s) + He)$	Ce travail	4,78	202	36374
	Pascale [4]	4,50	260	36099
$11^2\Sigma^+(Na(5d) + He)$	Ce travail	4,78	203	37038
	Pascale [4]	4,50	226	36797
$12^2\Sigma^+(Na(5f) + He)$	Ce travail	4,77	195	37058
	Pascale [4]	4,50	235	36808
$13^2\Sigma^+(Na(5g) + He)$	Ce travail	4,80	197	37062
	Pascale [4]	4,50	102	37147
$14^2\Sigma^+(Na(6p) + He)$	Ce travail	4,75	212	37298
$15^2\Sigma^+(Na(7s) + He)$	Ce travail	4,78	199	38013

TABLE 2.11 – Constantes spectroscopiques des états excités de NaHe associés à la symétrie $2^2\Sigma^+$.

Un bon accord est observé dans la détermination des positions d'équilibre R_e , des énergies de dissociation D_e ainsi que des énergies d'excitation T_e .

Pour l'état $2^2\Sigma^+(Na(3p) + He)$, 4 études théoriques [4, 8, 9, 123] sont recensées dans la littérature. Les valeurs des constantes spectroscopiques R_e et D_e associées sont rassemblées dans le tableau suivant :

$2^2\Sigma^+(Na(3p) + He)$		$R_e(a_0)$	$D_e(cm^{-1})$
Ce travail		18,78	0,251
<i>Pseudopotentiels l-dépendant</i>	Pascale (1983) [4]	19,00	0,514
<i>Calculs de potentiel modèle</i>	Mullamphy <i>et al.</i> (2007) [8]	18,71	0,410
<i>Calculs ab initio</i>	Alioua <i>et al.</i> (2008) [123]	20,38	0,127
	Allouche <i>et al.</i> (2009) [9]	20,41	0,150

TABLE 2.12 – Comparaison des constantes spectroscopiques de l'état $2^2\Sigma^+(Na(3p) + He)$.

Dans les travaux de Pascale (1983) [4] et Mullamphy *et al.* (2007) [8] les valeurs des énergies de dissociation respectivement 0,514 et 0,410 cm^{-1} sont supérieures à celles obtenues dans les études récentes de Alioua *et al.* (2008) [123] ($D_e = 0,127 cm^{-1}$) et Allouche *et al.* [9] ($D_e = 0,150 cm^{-1}$). Dans le cadre ce travail, l'énergie de dissociation que nous avons déterminée est de 0,251 cm^{-1} . Cette valeur est intermédiaire entre celles déterminées par ces différents auteurs. Pour la détermination de la position d'équilibre, la valeur de 18,78 a_0 est obtenue dans le cadre de cette étude. Cette dernière est en meilleur accord avec la valeur déterminée dans les travaux de Pascale [4] ($R_e = 19,00 a_0$) et Mullamphy *et al.* [8] ($R_e = 18,71 a_0$) que dans les travaux de Alioua *et al.* [123] ($R_e = 20,38 a_0$) et Allouche *et al.* [9] ($R_e = 20,41 a_0$).

2.2.2.2 Les états de symétrie moléculaire $^2\Pi$

Les courbes d'énergie potentielle des états $^2\Pi$ déterminées dans ce travail sont reportées sur le graphique suivant :

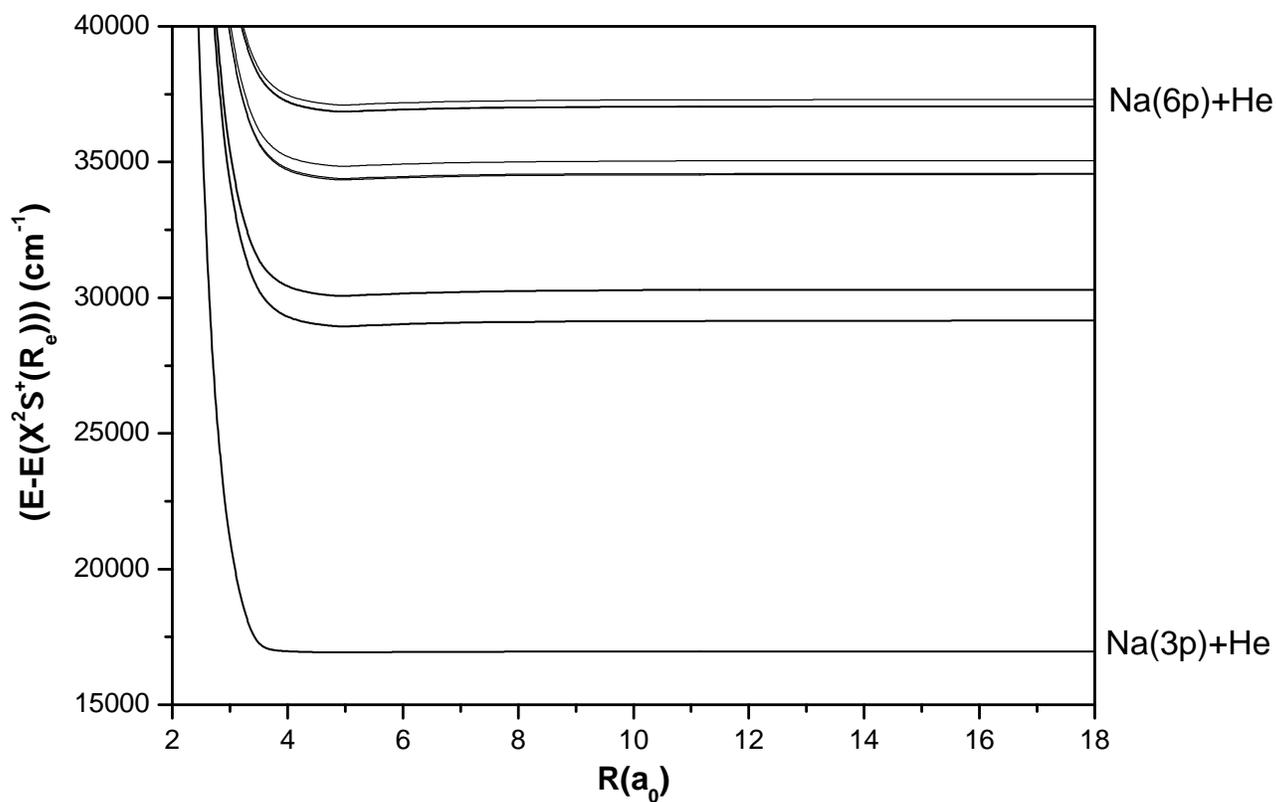


Figure 2.17: Courbes d'énergie potentielle des états $^2\Pi$ de NaHe.

Ces courbes présentent de nombreux puits d'énergie potentielle et des barrières de potentielle. Les valeurs de l'ensemble des constantes spectroscopiques R_e , D_e et T_e associées aux états $^2\Pi$ sont rassemblées dans le tableau suivant :

ETAT MOLÉCULAIRE		$R_e(a_0)$	$D_e(cm^{-1})$	$T_e(cm^{-1})$
$1^2\Pi(Na(3p) + He)$	Ce travail	4,50	471	16969
	Pascale [4]	4,30	511	16482
$2^2\Pi(Na(3d) + He)$	Ce travail	4,77	233	29174
	Pascale [4]	4,50	444	28715
$3^2\Pi(Na(4p) + He)$	Ce travail	4,70	212	30272
	Pascale [4]	4,50	282	29984
$4^2\Pi(Na(4d) + He)$	Ce travail	4,76	210	34550
	Pascale [4]	4,50	336	34200
$5^2\Pi(Na(4f) + He)$	Ce travail	4,78	201	34589
	Pascale [4]	4,50	247	34326
$6^2\Pi(Na(5p) + He)$	Ce travail	4,74	202	35043
	Pascale [4]	4,50	242	34780
$7^2\Pi(Na(5d) + He)$	Ce travail	4,77	197	37037
	Pascale [4]	4,50	289	36734
$8^2\Pi(Na(5f) + He)$	Ce travail	4,78	199	37058
	Pascale [4]	4,50	243	36800
$9^2\Pi(Na(5g) + He)$	Ce travail	4,77	198	37063
	Pascale [4]	4,50	237	36808
$10^2\Pi(Na(6p) + He)$	Ce travail	4,76	200	37299

TABLE 2.13 – Constantes spectroscopiques des états excités de NaHe associés à la symétrie $^2\Pi$.

Les courbes d'énergie potentielle des états $^2\Pi$ ont été comparées aux résultats de Pascale [4] :

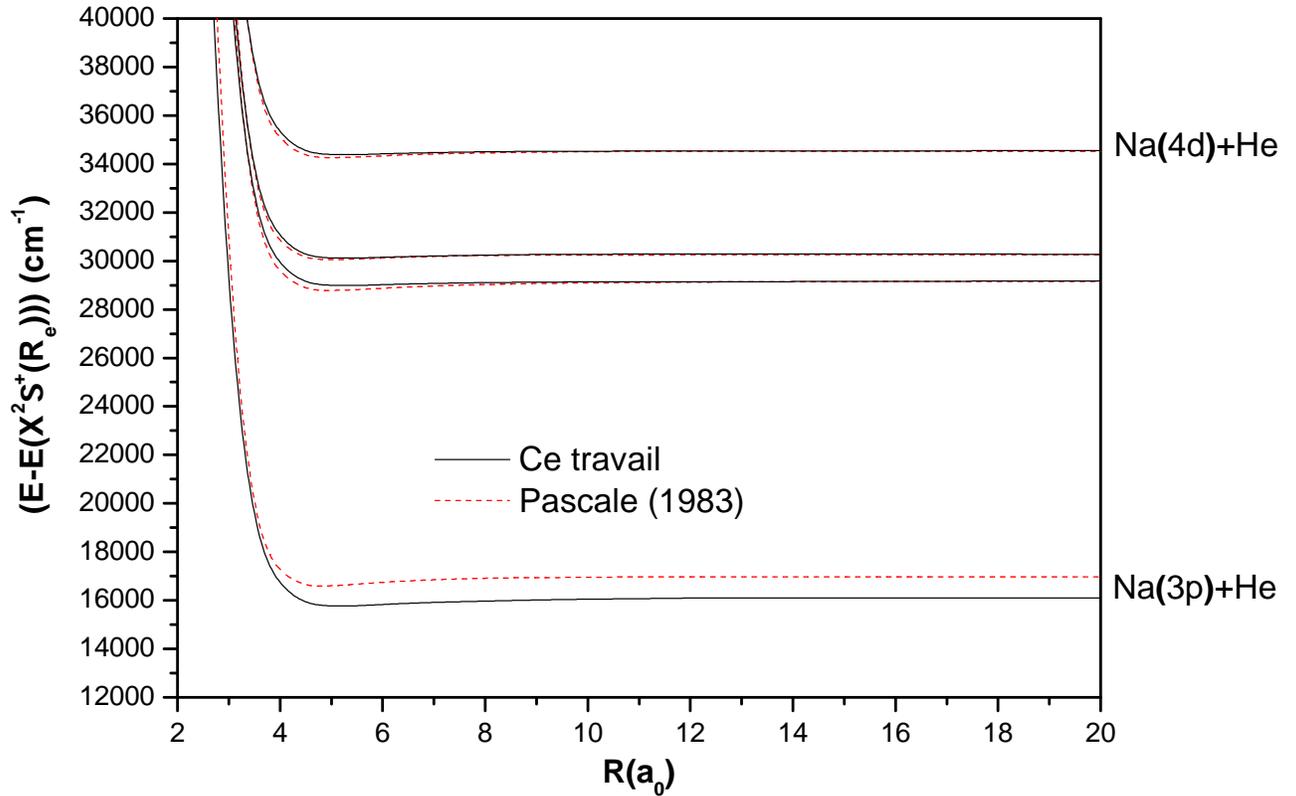


FIGURE 2.18 – Comparaison des états ${}^2\Pi$ de NaHe avec les données de Pascale.

Hormis pour l'état ${}^1\Pi(Na(3p) + He)$, nos résultats sont en très bon accord avec les données de Pascale. Les différences observées sur l'état ${}^1\Pi(Na(3p) + He)$ sont dues à l'erreur faite par Pascale sur la détermination de la valeur asymptotique de cet état. Celui-ci est l'état le plus étudié dans la littérature. Le seul travail expérimental recensé est celui de Havey *et al.* [10]. Dans celui-ci, des atomes de Na sont excités par un laser dans un état $Na(3p)$, et ces atomes sont envoyés dans une ampoule contenant des atomes d'Hélium à une pression de 330 – 2000 *torr*. Due à des collisions atomiques, la formation de NaHe est alors observée.

Le tableau suivant rassemble l'ensemble des données théoriques et expérimentales recensées dans la littérature pour l'état ${}^1\Pi(Na(3p) + He)$.

$1^2\Pi(Na(3p) + He)$		$R_e(a_0)$	$D_e(cm^{-1})$	$\Delta R_e(a_0)$	$\Delta D_e(cm^{-1})$
<i>Expérience</i>	Havey <i>et al.</i> (1980) [10]	4,40(0,20)	480(50)		
	Ce travail	4,50	471	0,10	9
<i>Pseudopotentiels l-dépendant</i>	Pascale (1983) [4]	4,30	511	0,10	31
<i>Calculs de potentiel modèle</i>	Mullamphy <i>et al.</i> (2007) [8]	4,60	355	0,20	125
<i>Méthode intégrale Monte Carlo</i>	Nakayama <i>et al.</i> (2001) [7]	4,35	447	0,05	33
	Theodorakopulos <i>et al.</i> (1993) [5]	4,20	636	0,20	156
<i>Calculs ab initio</i>	Alioua <i>et al.</i> (2008) [123]	4,29	448	0,11	32
	Allouche <i>et al.</i> (2009) [9]	4,28	462	0,12	18

TABLE 2.14 – Comparaison des constantes spectroscopiques de l'état $1^2\Pi(Na(3p) + He)$.

Les résultats obtenus dans le cadre de ce travail sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux de Havey *et al.* [10]. En effet, les constantes spectroscopiques R_e et D_e sont déterminées avec des écarts par rapports aux valeurs expérimentales respectivement de $0,10 a_0$ et de $9 cm^{-1}$. Dans ce travail la précision théorique du travail de Allouche *et al.* (2009) [9] ($\Delta R_e = 0,11 a_0$ et $\Delta D_e = 18 cm^{-1}$) a été améliorée. Dans le cadre de ce travail, l'énergie de dissociation déterminée ($\Delta D_e = 9 cm^{-1}$) est en meilleure concordance avec les résultats de Havey *et al.* [10] que ceux de Pascale ($\Delta D_e = 31 cm^{-1}$).

Certaines courbes d'énergie potentielle des états $^2\Pi$ présentent également des barrières de potentiel. Ci-après sont représentées les barrières de potentiel des états associés $^2\Pi$ à la molécule NaHe :

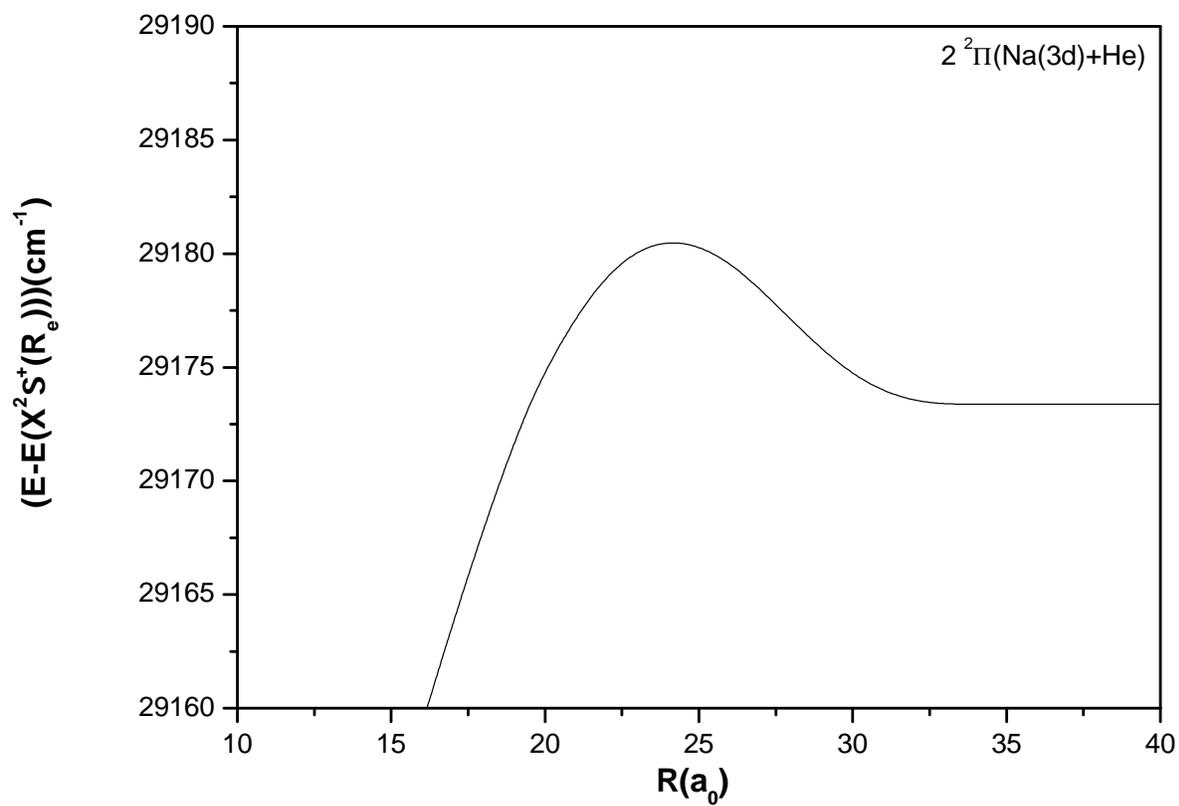


FIGURE 2.19 – (a) Barrière de potentiel des états excités de NaHe associées aux symétries $^2\Pi$.

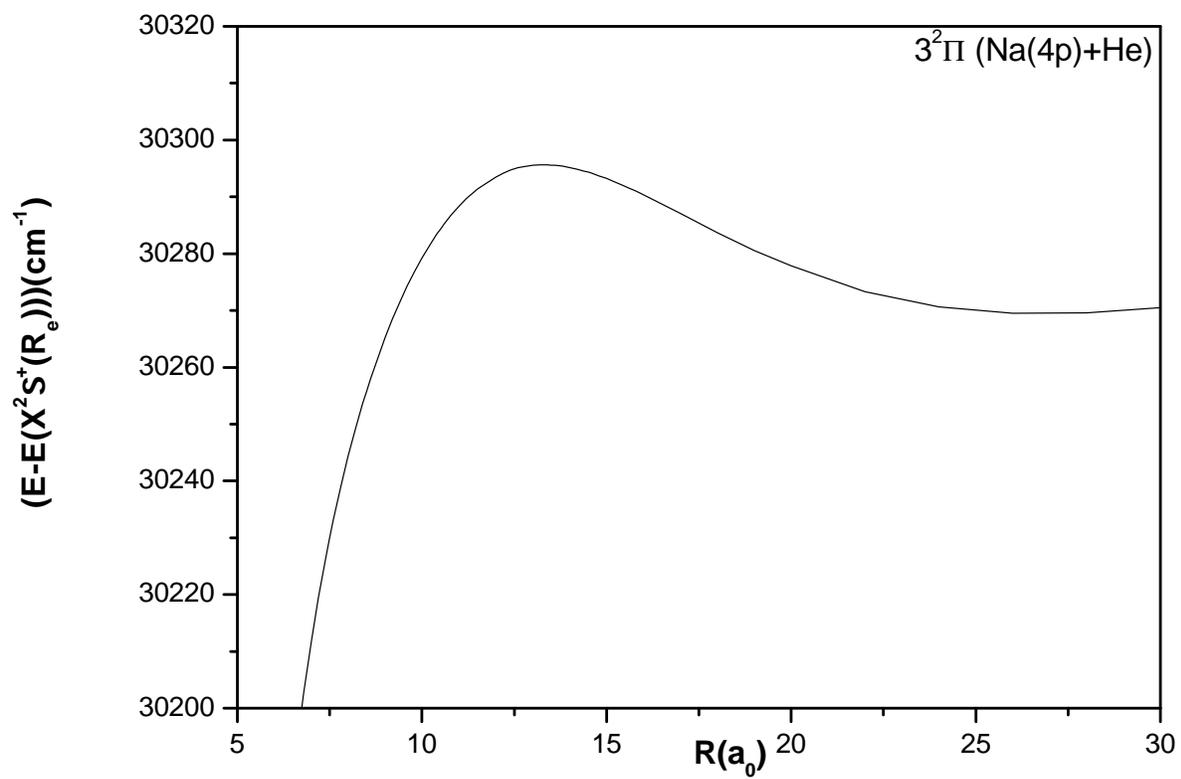


FIGURE 2.20 – Barrière de potentiel des états excités de NaHe associées aux symétries $^2\Pi$.

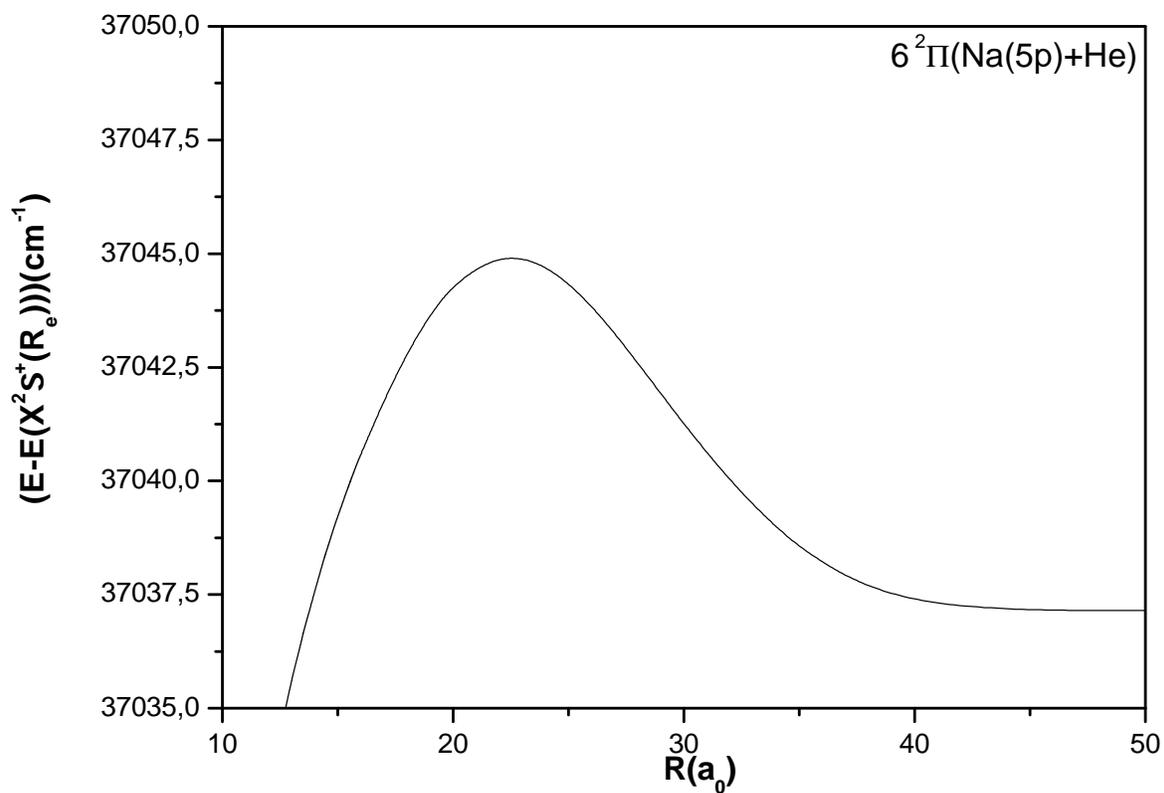


FIGURE 2.21 – (c) Barrière de potentiel des états excités de NaHe associées aux symétries $^2\Pi$.

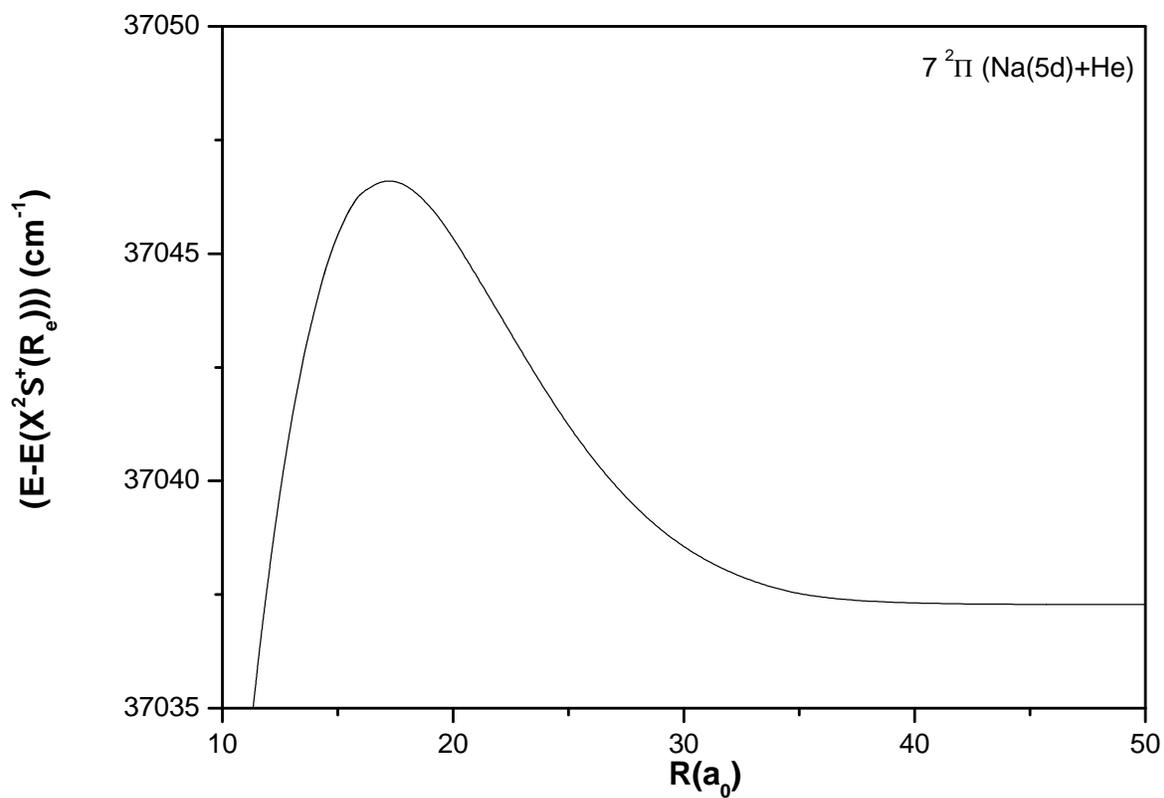


FIGURE 2.22 – (d) Barrière de potentiel des états excités de NaHe associées aux symétries ${}^2\Pi$.

Les positions et les hauteurs de ces différentes barrières sont reportées dans le tableau suivant :

ETAT MOLÉCULAIRE	Position (a_0)	Hauteur (cm^{-1})
$2\ ^2\Pi(Na(3d) + He)$	24,10	7,42
$3\ ^2\Pi(Na(4p) + He)$	13,23	25,00
$6\ ^2\Pi(Na(5p) + He)$	13,72	5,97
$7\ ^2\Pi(Na(5d) + He)$	22,60	7,88

TABLE 2.15 – Barrières de potentiel pour les états ${}^2\Pi$ de NaHe.

Les états excités $2^2\Pi(Na(3d)+He)$, $3^2\Pi(Na(4p)+He)$ et $6^2\Pi(Na(5p)+He)$ et $7^2\Pi(Na(5d)+He)$ présentent des barrières de potentiel de hauteur supérieure à 4 cm^{-1} . La barrière de potentiel dont la hauteur est la plus importante (25 cm^{-1}) est celle de l'état $3^2\Pi(Na(4p)+He)$. Les positions de ces barrières (de 13,72 à 24,10 a_0) sont plus importantes que celles observées pour l'exciplexe LiHe.

2.2.2.3 Les états de symétrie moléculaire $^2\Delta$

Les courbes d'énergie potentielle associées aux états de la symétrie $^2\Delta$ sont représentées sur le graphique suivant :

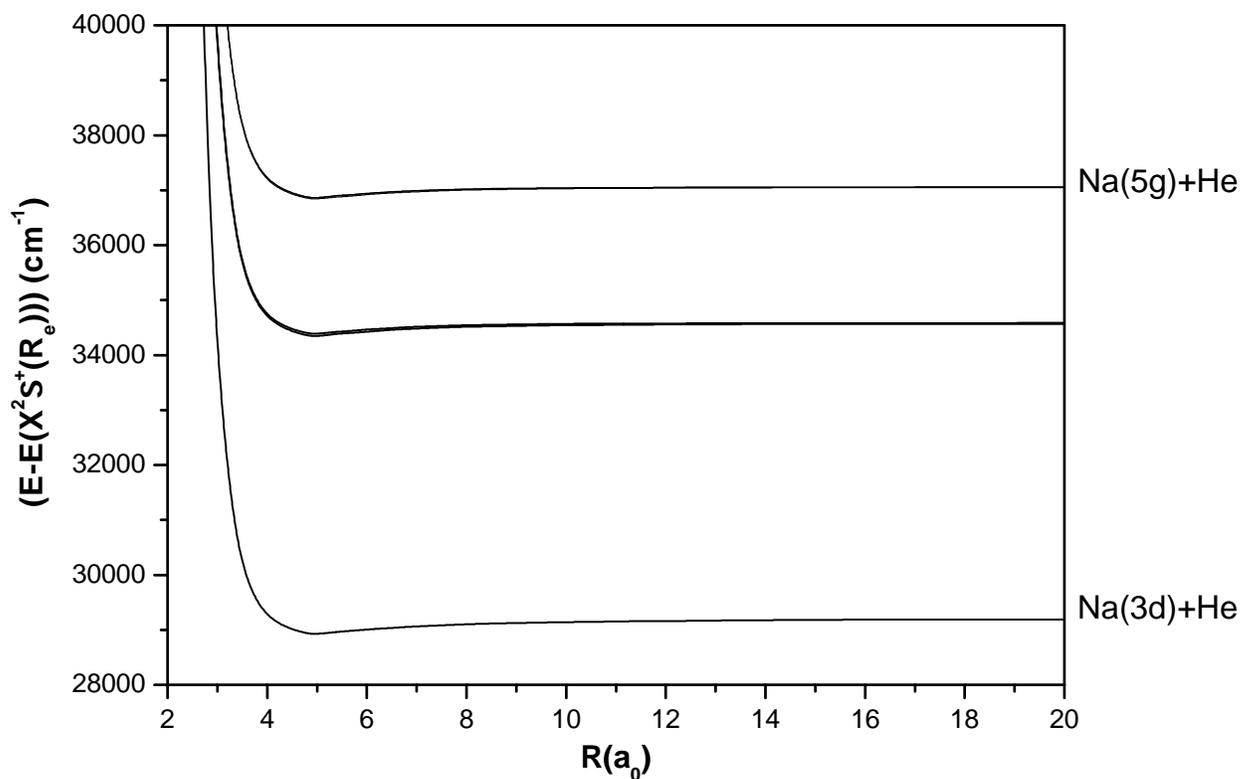


Figure 2.23: Courbes d'énergie potentielle des états $^2\Delta$ de NaHe .

Les valeurs de l'ensemble des constantes spectroscopiques R_e , D_e et T_e associées aux états $^2\Delta$ sont reportées dans le tableau ci-après :

ETAT MOLÉCULAIRE		$R_e(a_0)$	$D_e(cm^{-1})$	$T_e(cm^{-1})$
$1^2\Delta(Na(3d) + He)$	Ce travail	4,83	248	29174
	Pascale [4]	4,50	273	28884
$2^2\Delta(Na(4d) + He)$	Ce travail	4,82	203	34550
	Pascale [4]	4,50	250	34282
$3^2\Delta(Na(4f) + He)$	Ce travail	4,82	205	34590
	Pascale [4]	4,50	244	34326
$4^2\Delta(Na(5d) + He)$	Ce travail	4,83	200	37038
	Pascale [4]	4,50	243	36777
$5^2\Delta(Na(5f) + He)$	Ce travail	4,82	199	37059
$6^2\Delta(Na(5g) + He)$	Ce travail	4,82	198	37062

TABLE 2.16 – Constantes spectroscopiques des états excités de NaHe associés à la symétrie $^2\Delta$.

A l'exception des travaux théoriques de Pascale [4], aucune étude théorique ou expérimentale n'est recensée dans la littérature sur les états $^2\Delta$. Les courbes d'énergie potentielle déterminées dans le cadre de ce travail pour les états $1^2\Delta(Na(3d)+He)$ et $2^2\Delta(Na(4d)+He)$ ainsi que celles issues des travaux de Pascale sont représentées sur la figure ci-après :

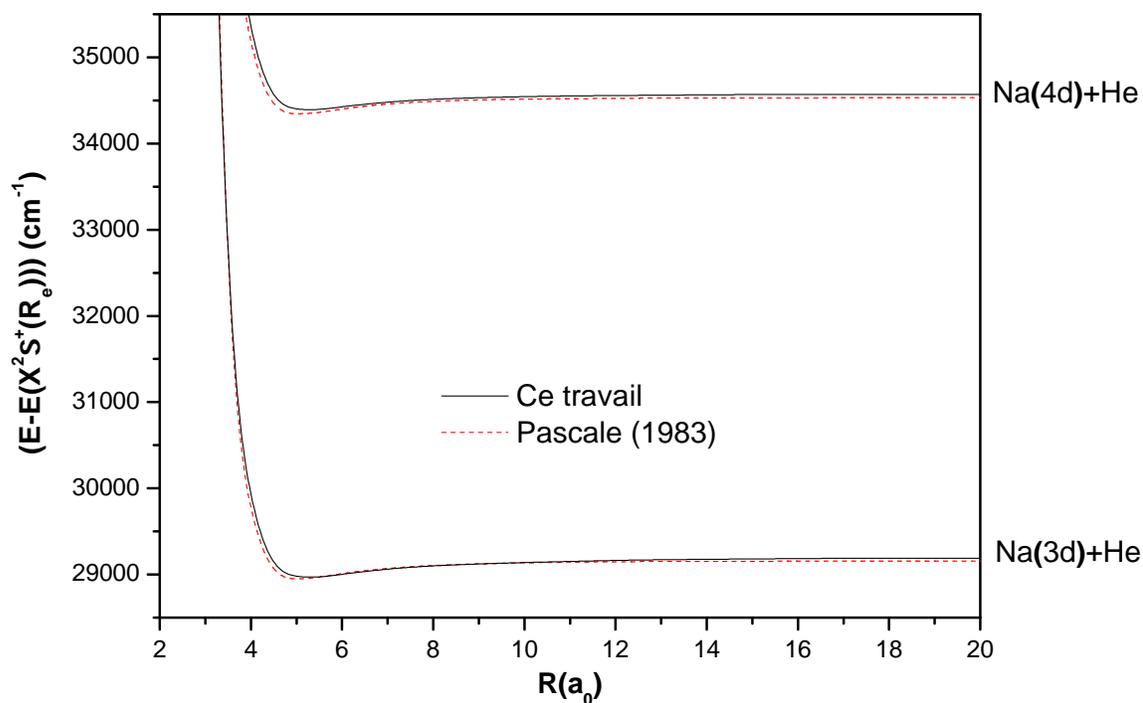


FIGURE 2.24 – Comparaison des états ${}^2\Delta$ de NaHe avec les données de Pascale.

Nos résultats sont en bon accord avec les données de Pascale [4] au niveau de la détermination des énergies de dissociation et des énergies d'excitation. Les positions d'équilibre déterminées par Pascale diffèrent de $0,32 a_0$ de celles que nous avons déterminé dans cette étude.

Certaines courbes d'énergie potentielle des états ${}^2\Delta$ présentent également des barrières de potentiel. Ci-après sont représentées les barrières des états associés à la molécule NaHe :

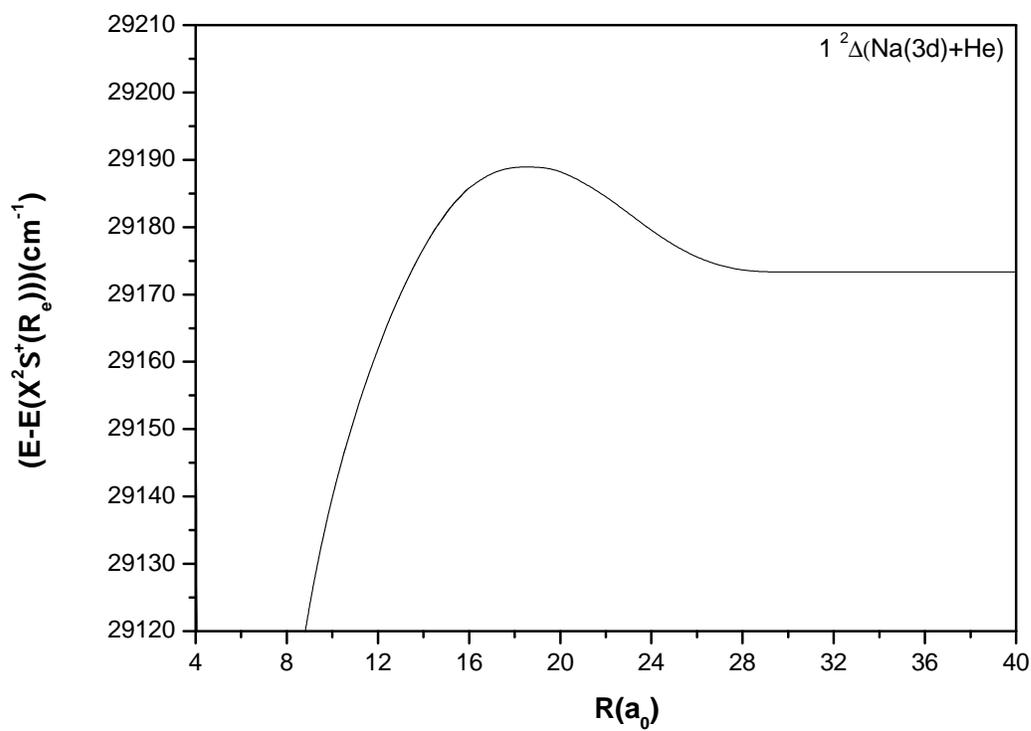


FIGURE 2.25 – (a) Barrière de potentiel des états de NaHe associées aux symétries $^2\Delta$.

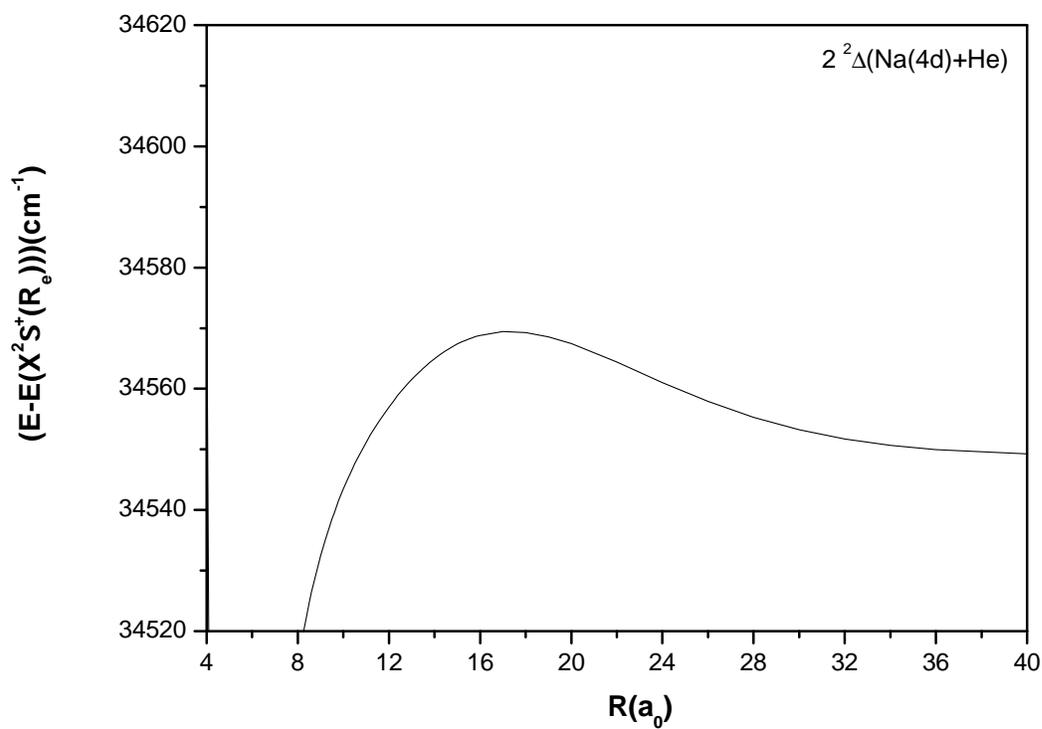


FIGURE 2.26 – (b) Barrière de potentiel des états de NaHe associées aux symétries $^2\Delta$.

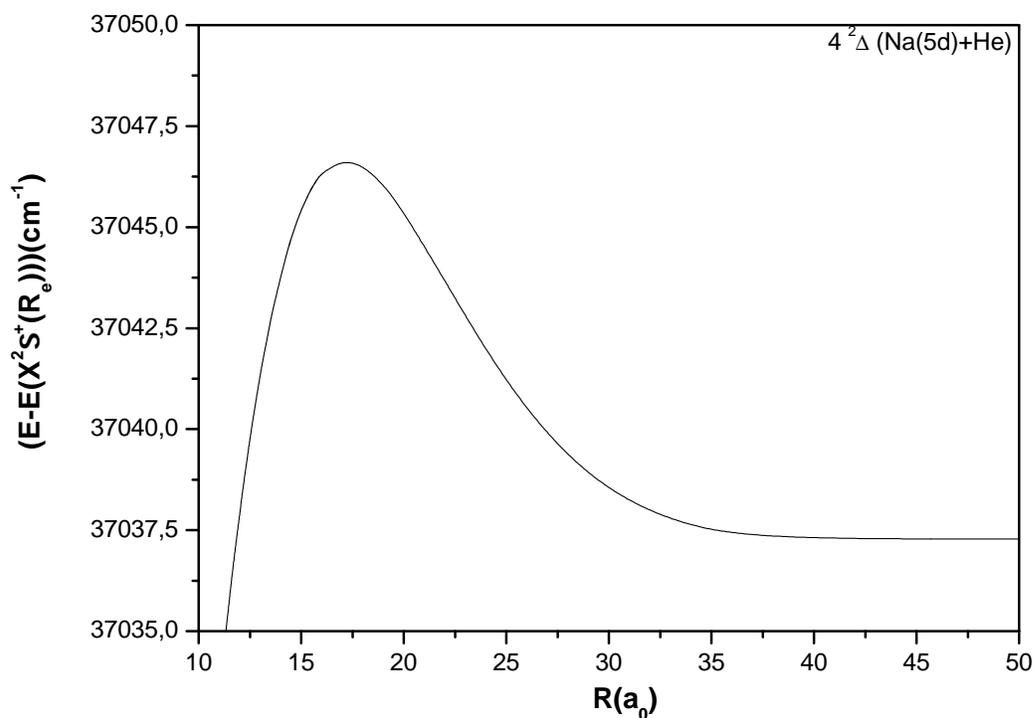


FIGURE 2.27 – (c) Barrière de potentiel des états de NaHe associées aux symétries ${}^2\Delta$.

Les positions et les hauteurs de ces différentes barrières sont reportées dans le tableau suivant :

ETAT MOLÉCULAIRE	Position (a_0)	Hauteur (cm^{-1})
$1^2\Delta(Na(3d) + He)$	15,68	18,39
$2^2\Delta(Na(4d) + He)$	17,21	20,20
$4^2\Delta(Na(5d) + He)$	17,09	9,40

TABLE 2.17 – Barrières de potentiel les états ${}^2\Delta$ de NaHe.

L'absence de barrière de potentiel pour les 3 états présentés plus haut est constatée dans l'étude de Pascale [4].

2.2.2.4 Les états de symétrie moléculaire $^2\Phi$

Comme pour la molécule LiHe, les résultats de Pascale [4] sont les seules données disponibles pour les états $^2\Phi$ dans la littérature. Les courbes d'énergie potentielle associées aux états de la symétrie $^2\Phi$ déterminées dans le cadre de ce travail sont reportées sur le graphique suivant :

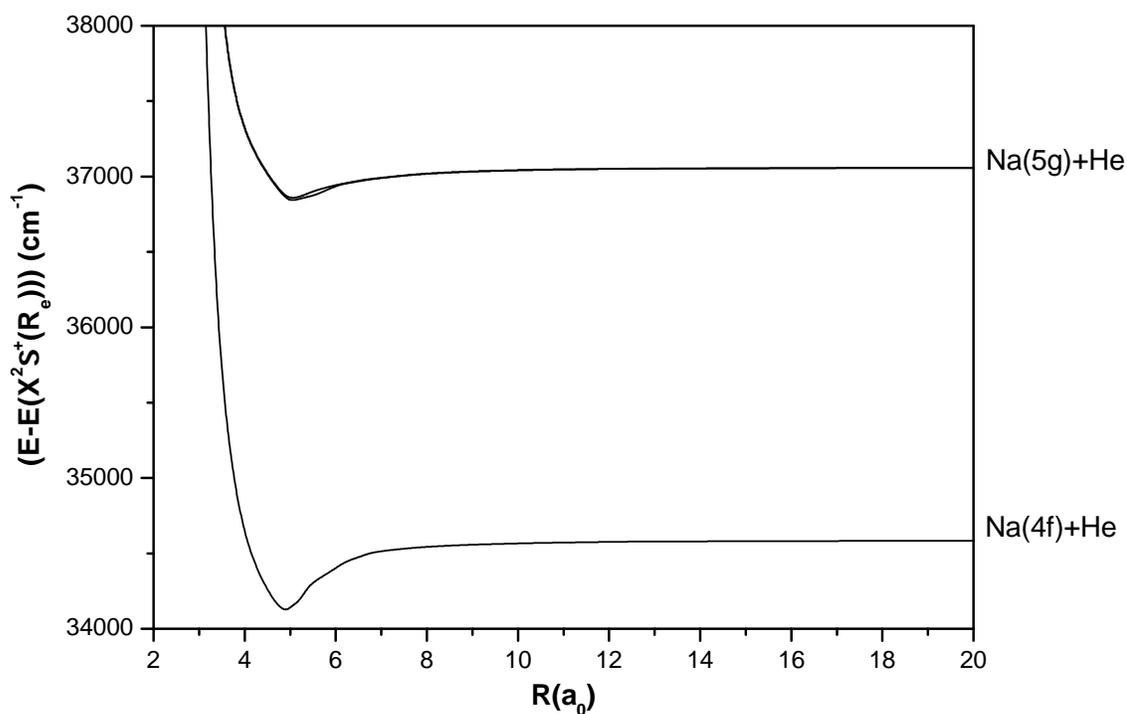


Figure 2.28: Courbes d'énergie potentielle des états $^2\Phi$ de NaHe.

Les valeurs des constantes spectroscopiques R_e , D_e et T_e associées aux états $^2\Phi$ sont rassemblées dans le tableau suivant :

ETAT MOLÉCULAIRE		$R_e(a_0)$	$D_e(cm^{-1})$	$T_e(cm^{-1})$
$1^2\Phi(Na(4f) + He)$	Ce travail	4,86	479	34590
	Pascale [4]	4,50	240	34330
$2^2\Phi(Na(5f) + He)$	Ce travail	4,85	229	37059
	Pascale [4]	4,50	238	36803
$3^2\Phi(Na(5g) + He)$	Ce travail	4,46	221	37062
	Pascale [4]	4,50	232	36806

TABLE 2.18 – Constantes spectroscopiques des états excités de NaHe associés à la symétrie $^2\Phi$.

Hormis l'état $1^2\Phi(Na(4f) + He)$, les valeurs des constantes R_e et D_e sont en bon accord avec les données de Pascale [4]. Par contre, un écart supérieur à 250 cm^{-1} est observée sur la détermination des énergies d'excitation T_e . Ceci s'explique par l'écart des valeurs asymptotiques de Pascale par rapport aux valeurs atomiques expérimentales de Moore [116, 117]. En effet, pour chacun des trois premiers états moléculaires $^2\Phi$, les valeurs asymptotiques des courbes de Pascale diffèrent de plus de 300 cm^{-1} des valeurs expérimentales de Moore.

2.2.2.5 Conclusion

Pour la molécule NaHe, tous les états $^2\Sigma^+$, $^2\Pi$, $^2\Delta$ et $^2\Phi$ à l'exception des états $1^2\Sigma^+(Na(3s) + He)$ et $2^2\Sigma^+(Na(3p) + He)$ présentent comme LiHe, des puits d'énergie potentielle très profonds mais de plus faible profondeur par rapport à LiHe ($511\text{ cm}^{-1} \geq D_e \geq 0,25\text{ cm}^{-1}$). Ils sont situés à des distances interatomiques faibles ($4,49\text{ a}_0 < R_e < 4,96\text{ a}_0$). Pareillement au cas de la molécule LiHe, les profondeurs des puits de potentiel sont du même ordre de grandeur pour les états $^2\Sigma^+$, $^2\Pi$, $^2\Delta$ et $^2\Phi$.

2.3 Résultats pour RbHe

2.3.1 Etat fondamental

Aucune étude expérimentale sans Spin-Orbite n'est recensée dans la littérature concernant l'étude de l'état fondamental de l'exciplexe RbHe. Ci-dessous sont représentées la courbe d'énergie potentielle de cet état déterminée dans le cadre de ce travail ainsi que la courbe issue des travaux de Pascale [4].

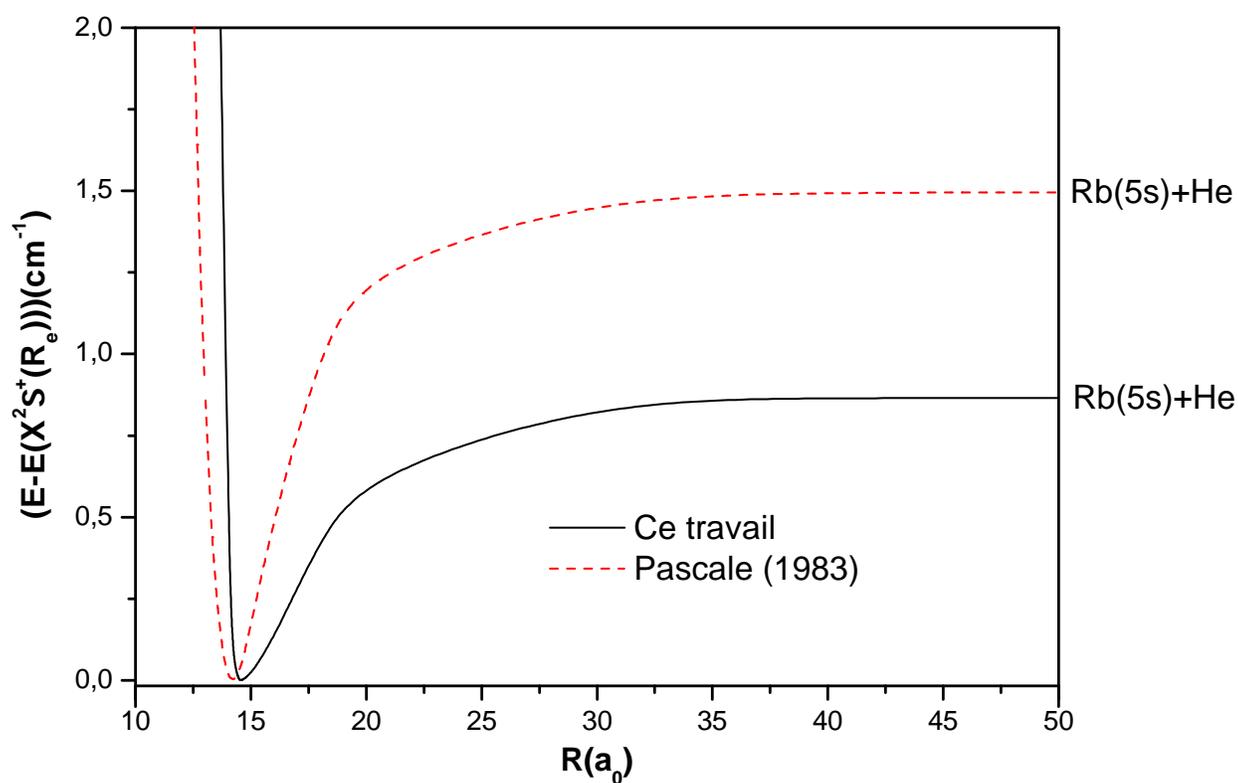


FIGURE 2.29 – Comparaison de la courbe d'énergie potentielle de l'état fondamental de RbHe avec les données de Pascale.

La profondeur du puits d'énergie potentielle déterminée par Pascale par rapport à notre travail est surrestimée de 0,60. Pour l'ensemble des trois exciplexes étudiés, il apparaît alors que les bases de Pascale offrent une mauvaise description de l'état fondamental.

L'ensemble des données relatives aux études théoriques de l'état fondamental $1^2\Sigma^+(Rb(5s)+He)$ sont rassemblées dans le tableau suivant.

$1^2\Sigma^+(Rb(5s) + He)$		$R_e(a_0)$	$D_e(cm^{-1})$
	Ce travail	14,48	0,90
<i>Pseudopotentiels l-dépendant</i>	Pascale (1983) [4]	14,00	1,50
	Patil (1991) [64]	13,86	0,98
<i>Calculs grande distance</i>	Cvetko <i>et al.</i> (1994) [65]	13,86	1,08
	Kleinkathöfer <i>et al.</i> (1996) [6]	14,24	0,84

TABLE 2.19 – Constantes spectroscopiques de l'état moléculaire fondamental de RbHe.

Pascale [4] a déterminé une position d'équilibre de $R_e = 14,00 a_0$ et une énergie de dissociation $D_e = 1,50 cm^{-1}$. Par rapport aux études plus récentes [6,64,65], cette valeur d'énergie de dissociation semble surrestimée. Patil (1991) [64], Cvetko *et al.* (1994) [65] et Kleinkathöfer *et al.* (1996) [6] ont ainsi respectivement déterminé $R_e = 13,86 a_0$ et $D_e = 0,98 cm^{-1}$, $R_e = 13,86 a_0$ et $D_e = 1,08 cm^{-1}$ et $R_e = 14,24 a_0$ et $D_e = 0,84 cm^{-1}$.

Nos résultats sont en excellent accord avec les valeurs issues de l'étude la plus récente réalisée par Kleinkathöfer *et al.* [6] ce qui nous conforte dans leur validité. Les écarts entre les valeurs déterminées dans le cadre de ce travail et dans l'étude de Kleinkathöfer *et al.* [6] $\Delta R_e = 0,24 a_0$ et $\Delta D_e = 0,06 cm^{-1}$ sont obtenus.

2.3.2 Etats excités

Aucun travail expérimental en l'absence de Spin-Orbite n'a été jusqu'alors réalisé sur cette molécule pour les états $^2\Sigma^+$, $^2\Pi$, $^2\Delta$ et $^2\Phi$.

2.3.2.1 Les états de symétrie moléculaire $^2\Sigma^+$

Les courbes d'énergie potentielle associées aux états de la symétrie $^2\Sigma^+$ sont représentées sur le graphique suivant :

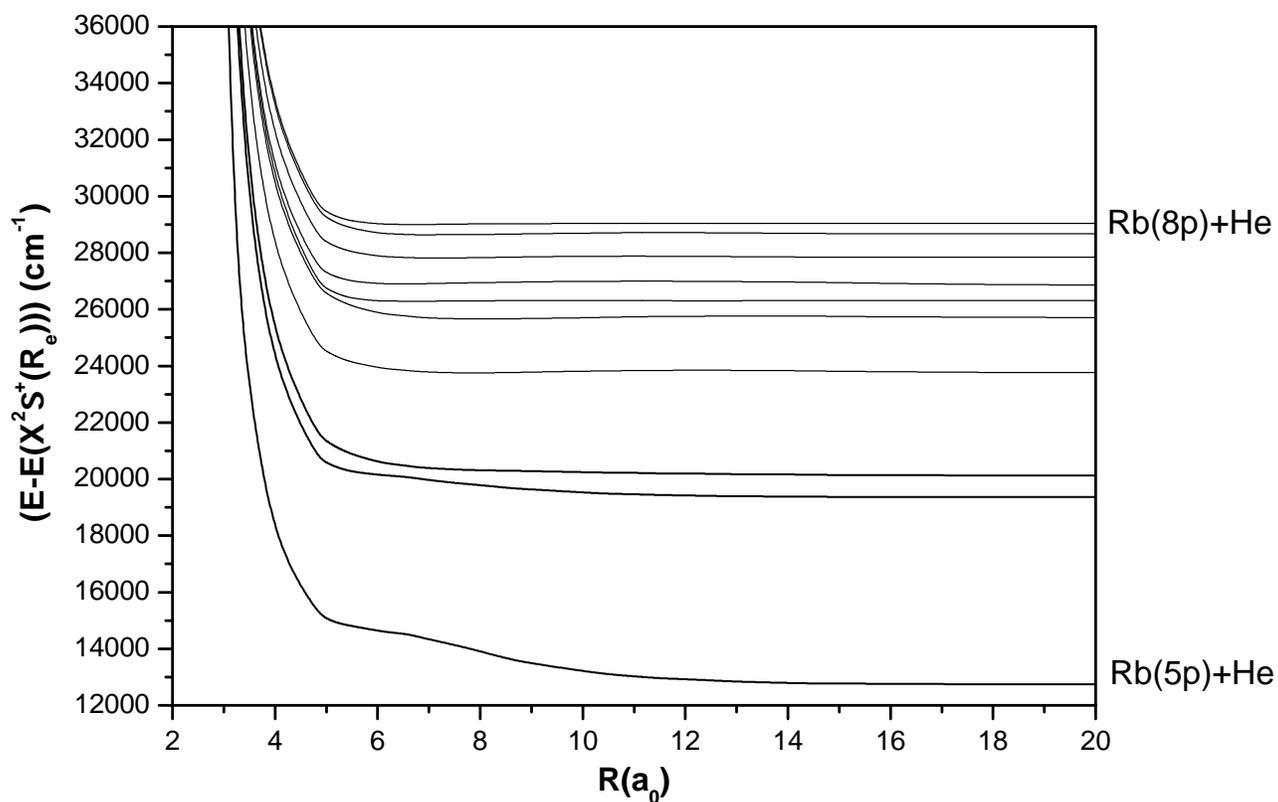


Figure 2.30: Courbes d'énergie potentielle des états $2\Sigma^+$ de RbHe.

Les valeurs de l'ensemble des constantes spectroscopiques R_e , D_e et T_e associées aux états $2\Sigma^+$ sont reportées dans le tableau ci-après :

ETAT MOLÉCULAIRE		$R_e(a_0)$	$D_e(cm^{-1})$	$T_e(cm^{-1})$
$2^2\Sigma^+(Rb(5p) + He)$	Ce travail	24,59	0,27	12747
	Pascale [4]	25,00	0,22	12742
$3^2\Sigma^+(Rb(4d) + He)$	Ce travail	19,70	1,88	19358
	Pascale [4]	30,00	0,79	19343
$4^2\Sigma^+(Rb(6s) + He)$	Ce travail	23,16	6,22	20133
	Pascale [4]	30,00	0,15	20108
$5^2\Sigma^+(Rb(6p) + He)$	Ce travail	7,80	6,70	23761
	Pascale [4]	8,00	8,40	23663
$6^2\Sigma^+(Rb(5d) + He)$	Ce travail	7,90	42	25704
	Pascale [4]	9,00	65	25615
$7^2\Sigma^+(Rb(7s) + He)$	Ce travail	6,70	22	26307
	Pascale [4]	7,00	13	26269
$8^2\Sigma^+(Rb(4f) + He)$	Ce travail	6,48	92	26827
	Pascale [4]	9,00	117	27175
$9^2\Sigma^+(Rb(7p) + He)$	Ce travail	7,20	38	27858
	Pascale [4]	7,50	70	27760
$10^2\Sigma^+(Rb(6d) + He)$	Ce travail	7,09	32	28669
	Pascale [4]	7,50	69	28591
$11^2\Sigma^+(Rb(8s) + He)$	Ce travail	6,74	39	29044
	Pascale [4]	6,50	45	28970
$12^2\Sigma^+(Rb(5f) + He)$	Ce travail	6,77	39	29297
	Pascale [4]	7,00	120	29124
$13^2\Sigma^+(Rb(5g) + He)$	Ce travail	6,56	24	29305
	Pascale [4]	7,00	212	29474
$14^2\Sigma^+(Rb(8p) + He)$	Ce travail	7,00	37	29838

TABLE 2.20 – Constantes spectroscopiques des états excités $2^2\Sigma^+$ de RbHe.

Les courbes d'énergie potentielle associées aux états $2^2\Sigma^+(Rb(5p) + He)$, $3^2\Sigma^+(Rb(4d) + He)$, et $4^2\Sigma^+(Rb(6s) + He)$ déterminées dans le cadre de cette étude et les courbes de Pascale [4] sont représentées sur la figure ci-dessous :

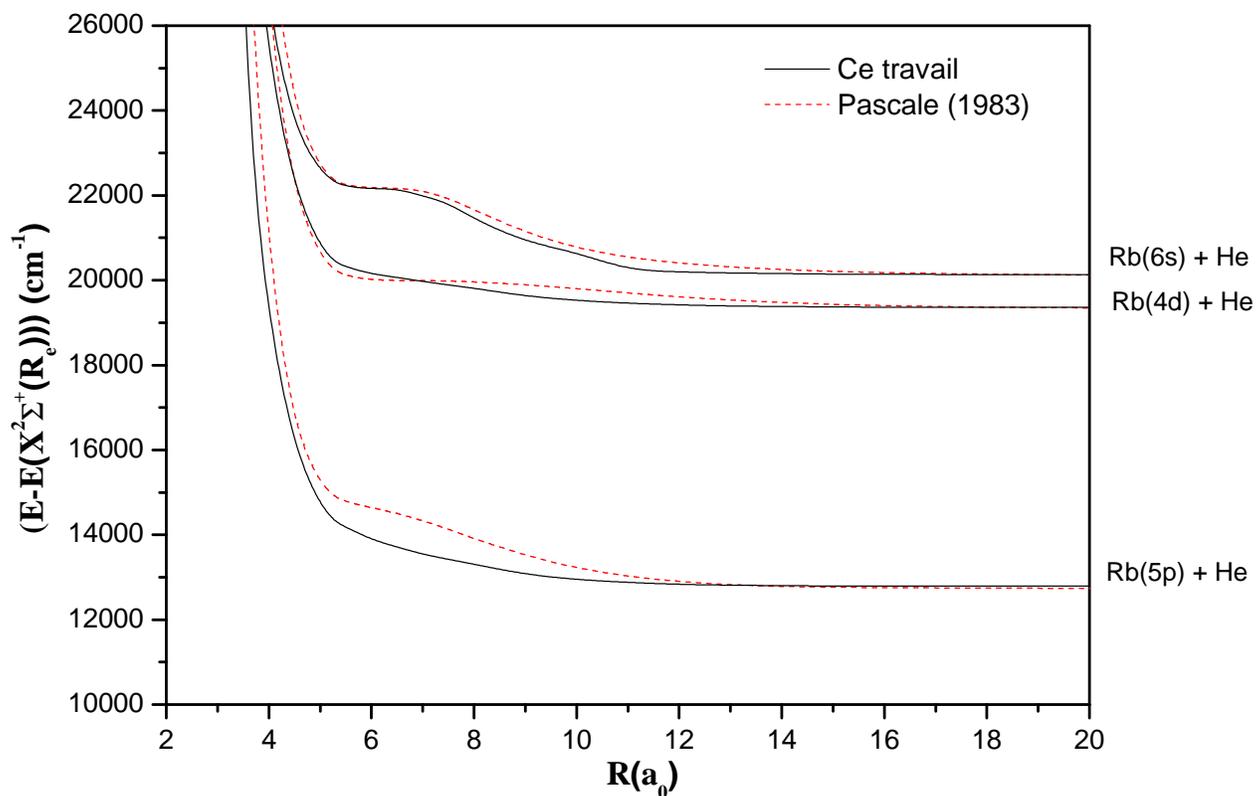


Figure 2.31: Comparaison de plusieurs états $^2\Sigma^+$ de RbHe avec les données de Pascale.

Les données obtenues dans le cadre de ce travail sont en accord avec les données théoriques disponibles. Toutefois, de légères différences entre nos travaux pour l'état à caractère répulsif $2^2\Sigma^+(Rb(5p) + He)$, l'état $3^2\Sigma^+(Rb(4d) + He)$, et l'état $4^2\Sigma^+(Rb(6s) + He)$ avec les données de Pascale [4] sont observées pour des distances interatomiques comprises entre 5 et 13 a_0 .

Certaines courbes d'énergie potentielle des états $^2\Sigma^+$ présentent des barrières de potentiel. Ci-après sont représentées les barrières des états $^2\Sigma^+$ associés à la molécule RbHe :

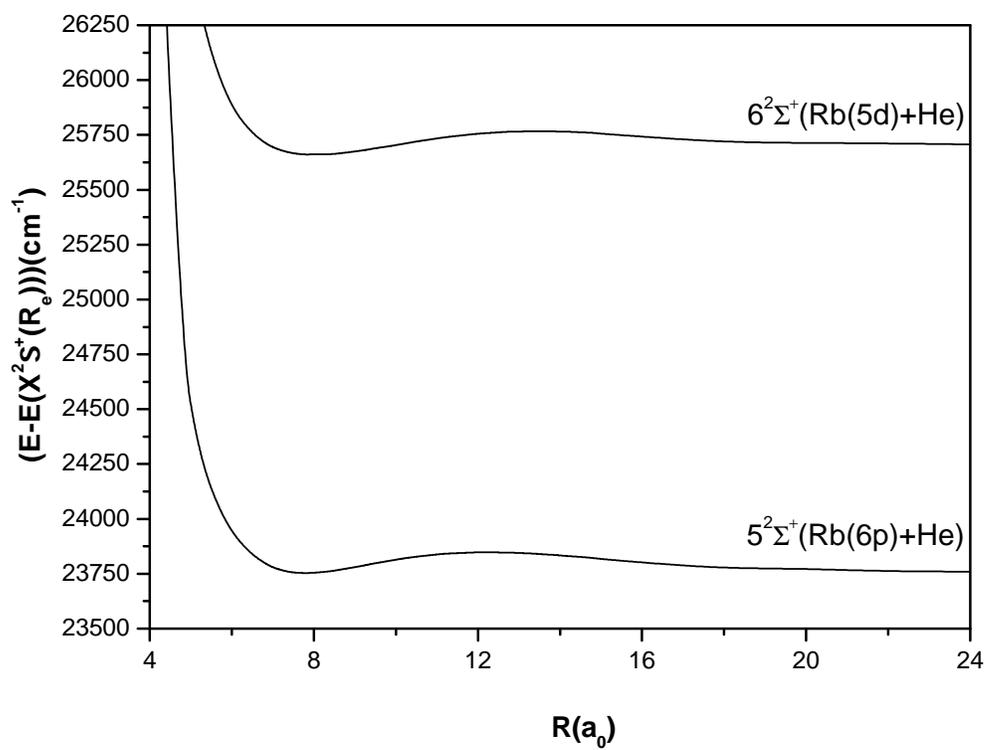


FIGURE 2.32 – (a) Barrières de potentiel des états de RbHe associées aux symétries $^2\Sigma^+$.

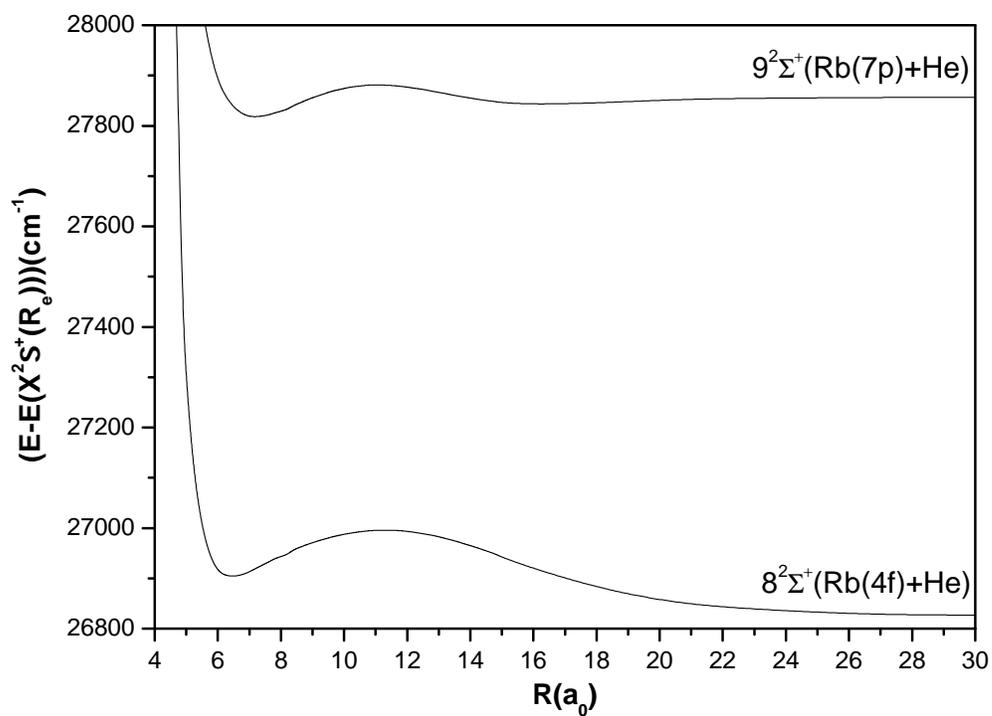


FIGURE 2.33 – (b) Barrières de potentiel des états de RbHe associées aux symétries $^2\Sigma^+$.

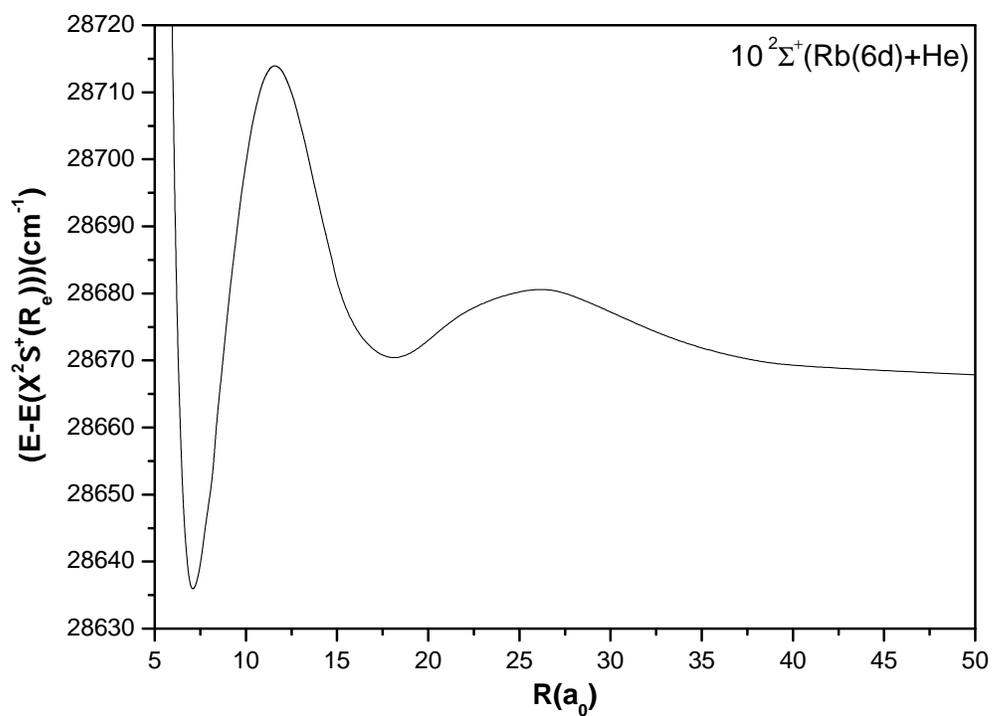


FIGURE 2.34 – (c) Barrière de potentiel des états de RbHe associées aux symétries $^2\Sigma^+$.

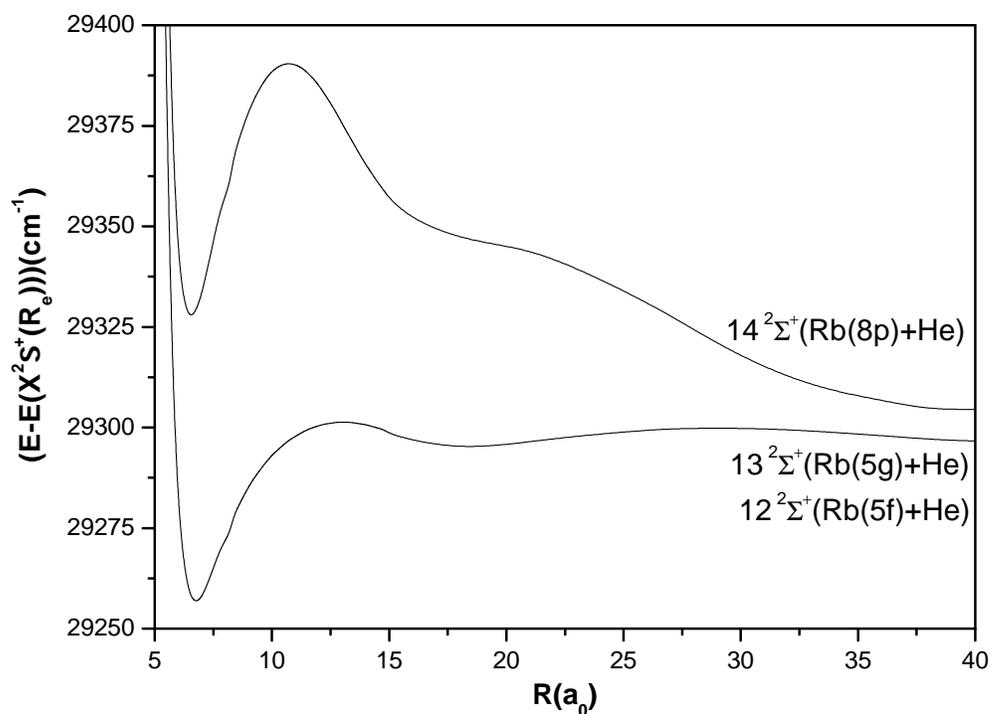


FIGURE 2.35 – (d) Barrières de potentiel des états de RbHe associées aux symétries $^2\Sigma^+$.

Les positions et les hauteurs de ces différentes barrières sont reportées dans le tableau suivant :

ETAT MOLÉCULAIRE	Positions (a_0)	Hauteur (cm^{-1})
$5^2\Sigma^+(Rb(6p) + He)$	12,17	74,00
$6^2\Sigma^+(Rb(5d) + He)$	13,54	52,00
$8^2\Sigma^+(Rb(4f) + He)$	11,33	169,00
$9^2\Sigma^+(Rb(7p) + He)$	11,10	37,00
$10^2\Sigma^+(Rb(6d) + He)$	11,62	43,00
$10^2\Sigma^+(Rb(6d) + He)$	25,34	13,00
$13^2\Sigma^+(Rb(5g) + He)$	10,69	44,00
$14^2\Sigma^+(Rb(8p) + He)$	10,91	17,00

TABLE 2.21 – Barrières de potentiel pour les états $^2\Sigma^+$ de RbHe.

Les barrières de potentiel des états $^2\Sigma^+$ de RbHe présentent des hauteurs non négligeables ($\geq 13,00 \text{ cm}^{-1}$). A titre d'exemple pour les états $5^2\Sigma^+(Rb(6p) + He)$, $6^2\Sigma^+(Rb(5d) + He)$ et $8^2\Sigma^+(Rb(4f) + He)$, les hauteurs sont respectivement de 74,52, de 52,00 et de 169,00 cm^{-1} .

2.3.2.2 Les états de symétrie moléculaire $^2\Pi$

Les courbes d'énergie potentielle associées aux états de la symétrie $^2\Pi$ sont représentées sur le graphique suivant :

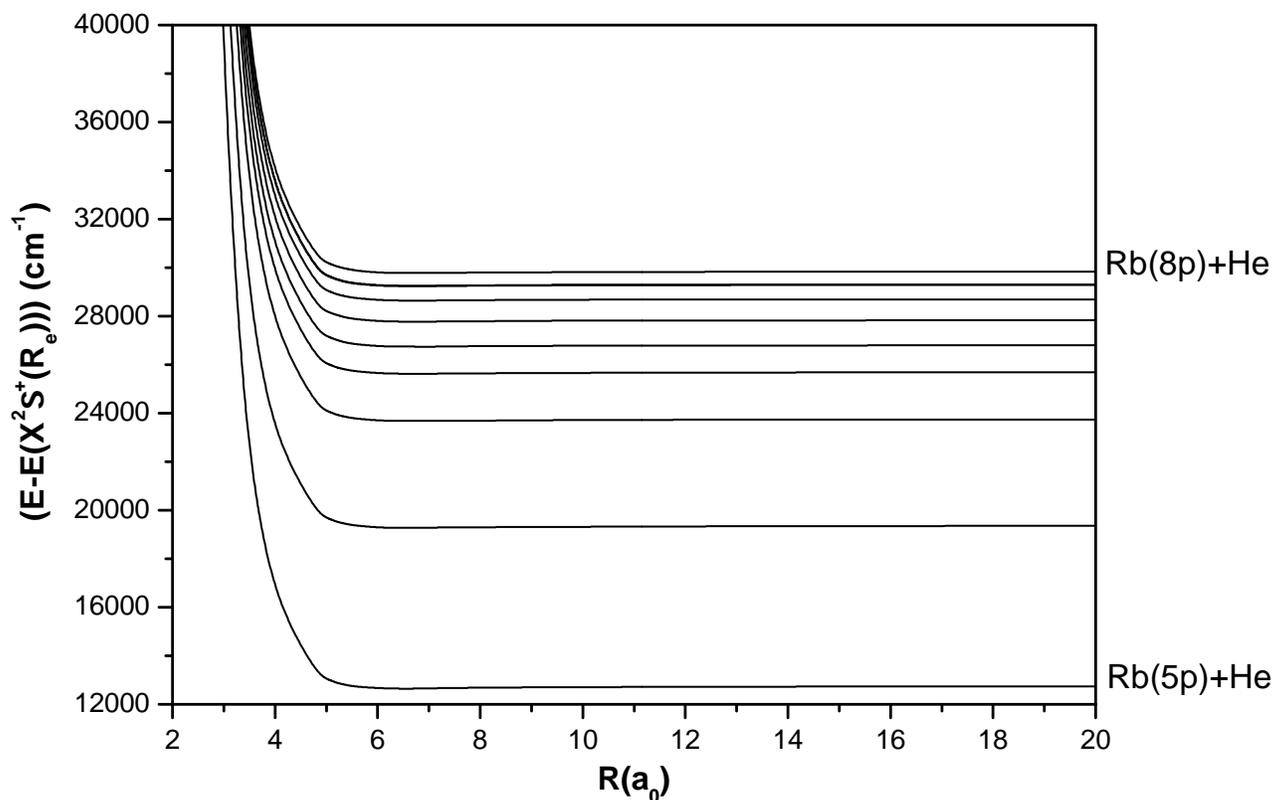


Figure 2.36: Courbes d'énergie potentielle des états $^2\Pi$ de RbHe.

Les valeurs de l'ensemble des constantes spectroscopiques R_e , D_e et T_e associées aux états $^2\Pi$ sont reportées dans le tableau ci-après :

ÉTAT MOLÉCULAIRE		$R_e(a_0)$	$D_e(cm^{-1})$	$T_e(cm^{-1})$
$1^2\Pi(Rb(5p) + He)$	Ce travail	6,50	91	12739
	Pascale [4]	6,50	130	12611
$2^2\Pi(Rb(4d) + He)$	Ce travail	6,56	87	19360
	Pascale [4]	6,00	159	19082
$3^2\Pi(Rb(6p) + He)$	Ce travail	6,73	67	23749
	Pascale [4]	6,50	65	23682
$4^2\Pi(Rb(5d) + He)$	Ce travail	6,71	62	25687
	Pascale [4]	6,50	87	25593
$5^2\Pi(Rb(4f) + He)$	Ce travail	6,70	60	26807
	Pascale [4]	7,00	83	26674
$6^2\Pi(Rb(7p) + He)$	Ce travail	6,72	57	27834
	Pascale [4]	6,50	56	27774
$7^2\Pi(Rb(6d) + He)$	Ce travail	6,68	57	28700
	Pascale [4]	6,50	63	28597
$8^2\Pi(Rb(5f) + He)$	Ce travail	6,69	56	29296
	Pascale [4]	7,00	73	29170
$9^2\Pi(Rb(5g) + He)$	Ce travail	6,71	52	29306
	Pascale [4]	6,50	53	29209
$10^2\Pi(Rb(8p) + He)$	Ce travail	6,72	55	29837

TABLE 2.22 – Constantes spectroscopiques des états excités de RbHe associés à la symétrie $^2\Pi$.

Les courbes d'énergie potentielle associées aux états $1^2\Pi(Rb(5p) + He)$, et $2^2\Pi(Rb(4d) + He)$ déterminées dans le cadre de cette étude et les courbes de Pascale [4] sont représentées sur la figure ci-dessous :

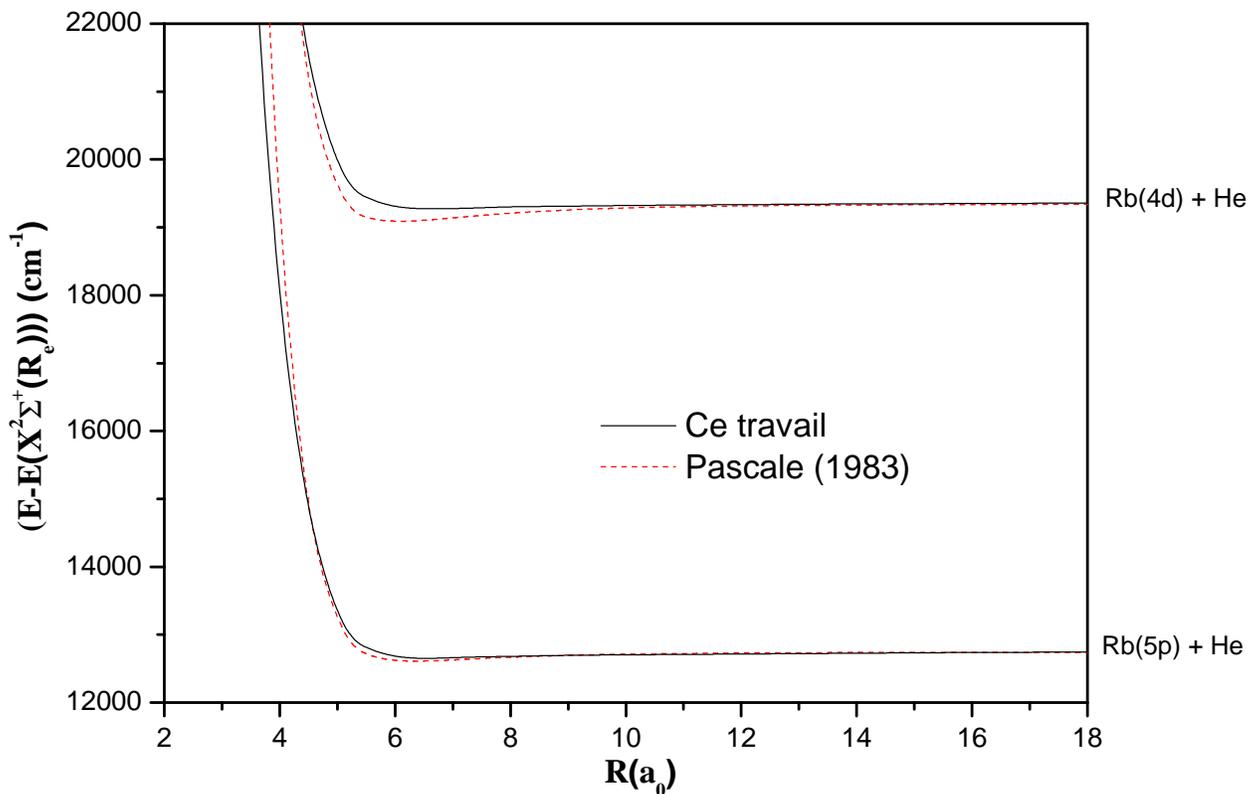


Figure 2.37: Comparaison des états 2Π de RbHe avec les données de Pascale.

Pour l'état $1^2\Pi(\text{Rb}(5p) + \text{He})$ nos résultats sont comparées aux données de Pascale [4] :

$1^2\Pi(\text{Rb}(5p) + \text{He})$		$R_e(a_0)$	$D_e(\text{cm}^{-1})$
<i>Théorie</i>	CE TRAVAIL (2013)	6,50	91
<i>Pseudopotentiels l-dépendant</i>	Pascale (1983) [4]	6,50	131

TABLE 2.23 – Comparaison des constantes spectroscopiques de l'état $1^2\Pi(\text{Rb}(5p) + \text{He})$.

Comme pour les différents états des molécules LiHe et NaHe, les valeurs obtenues par Pascale [4] sont surrestimées à celles déterminées dans le cadre de ce travail. Cependant, notre méthode, nous a permis d'obtenir des résultats en très bon accord avec les différentes

études expérimentales et théoriques disponibles, ce qui nous permet d'être confiants dans les valeurs que nous avons déterminées.

2.3.2.3 Les états de symétrie moléculaire $^2\Delta$

Les courbes d'énergie potentielle associées aux états de la symétrie $^2\Delta$ sont reportées sur le graphique suivant :

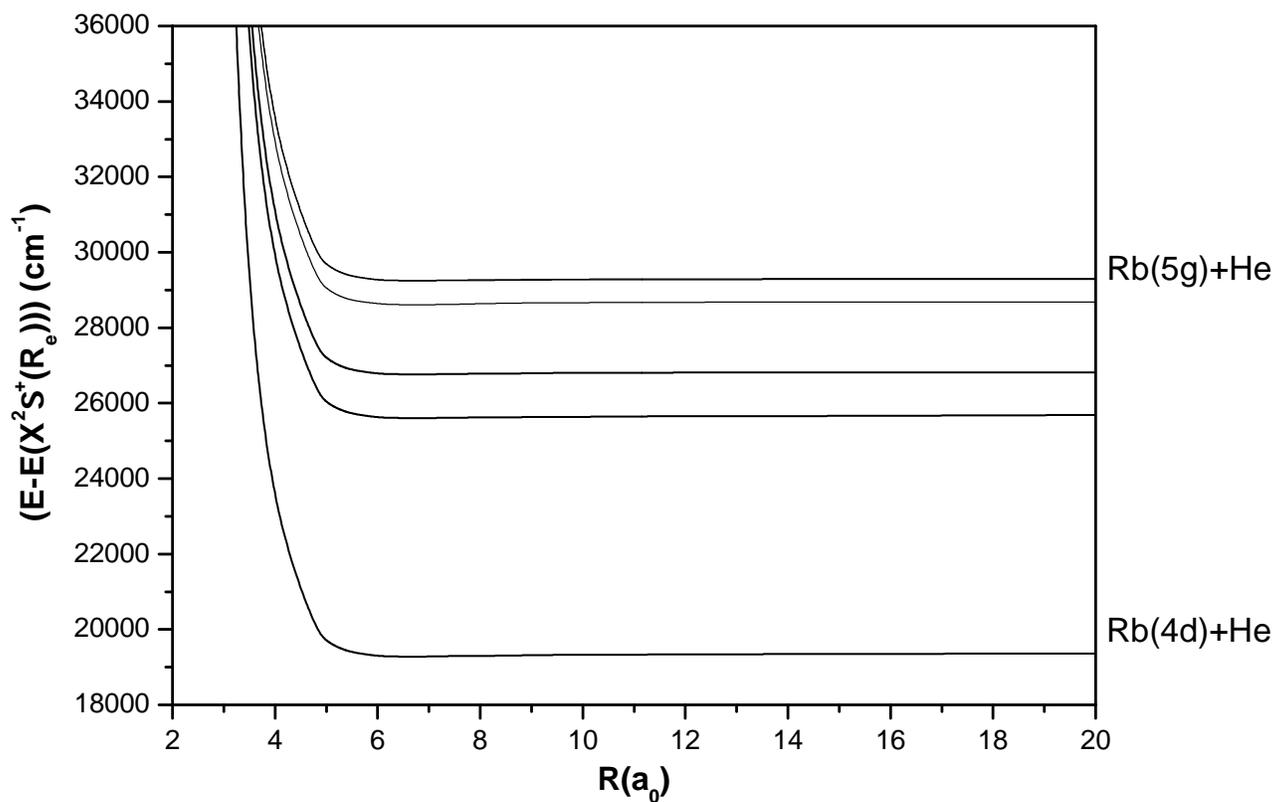


Figure 2.38: Courbes d'énergie potentielle des états $^2\Delta$ de RbHe.

Les valeurs des constantes spectroscopiques R_e , D_e et T_e associées aux états $^2\Delta$ sont rassemblées dans le tableau ci-après :

ETAT MOLÉCULAIRE		$R_e(a_0)$	$D_e(cm^{-1})$	$T_e(cm^{-1})$
$1^2\Delta(Rb(4d) + He)$	Ce travail	6,58	79	19357
	Pascale [4]	6,50	73	19269
$2^2\Delta(Rb(5d) + He)$	Ce travail	6,67	96	25700
	Pascale [4]	6,50	55	25625
$3^2\Delta(Rb(4f) + He)$	Ce travail	6,70	54	26818
	Pascale [4]	6,50	59	26698
$4^2\Delta(Rb(6d) + He)$	Ce travail	6,73	74	28686
	Pascale [4]	6,50	52	28608
$5^2\Delta(Rb(5f) + He)$	Ce travail	6,67	44	29284
	Pascale [4]	6,50	56	29188
$6^2\Delta(Rb(5g) + He)$	Ce travail	6,71	52	29304
	Pascale [4]	6,50	131	29131

TABLE 2.24 – Constantes spectroscopiques des états excités de RbHe associés à la symétrie $^2\Delta$.

Les courbes d'énergie potentielle associées à l'état $1^2\Delta(Rb(4d) + He)$, déterminées dans le cadre de cette étude et de l'étude de Pascale [4] sont représentées sur la figure ci-dessous :

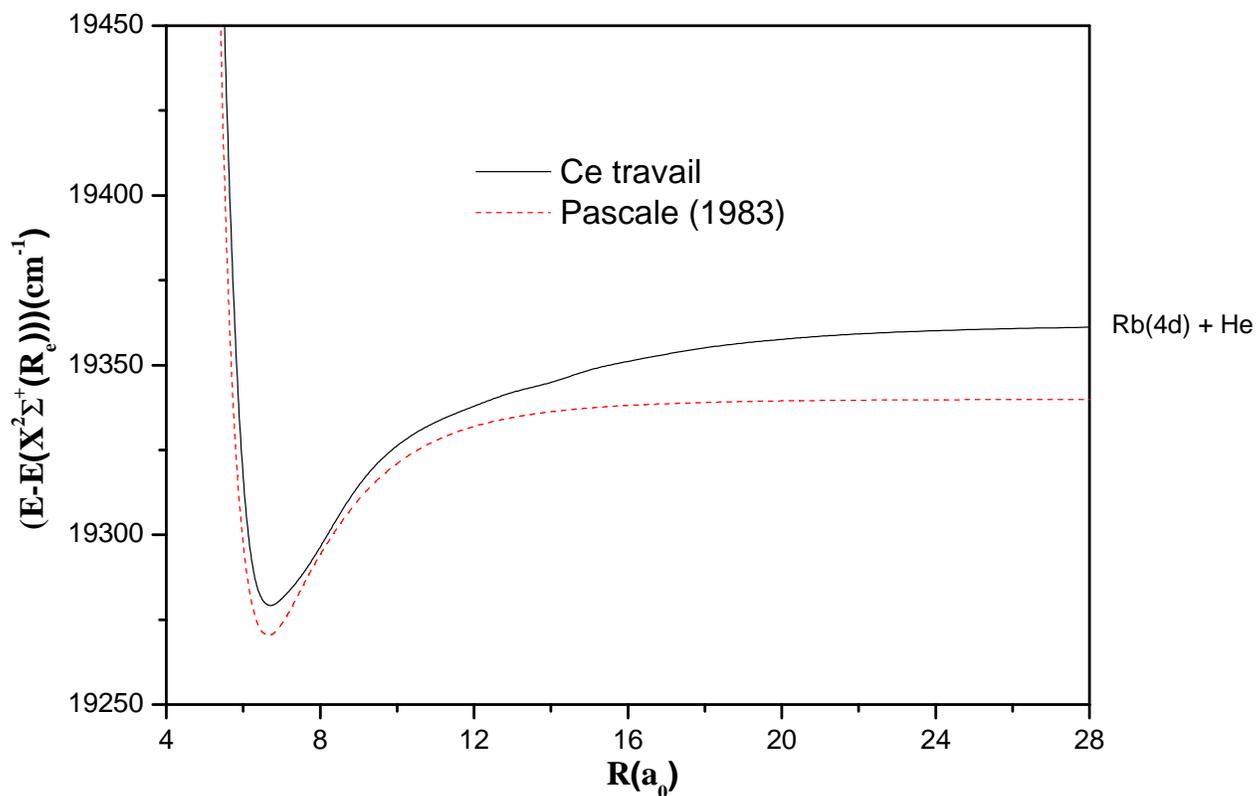


Figure 2.39: Comparaison des états $^2\Delta$ de RbHe avec les données de Pascale.

A partir de distances supérieures à $9 a_0$, les résultats s'écartent des travaux de Pascale.

2.3.2.4 Les états de symétrie moléculaire $^2\Phi$

Comme pour la molécule LiHe et NaHe les résultats de Pascale [4] sont les seules données disponibles pour les états $^2\Phi$ dans la littérature. Les courbes d'énergie potentielle associées aux états de la symétrie $^2\Phi$ déterminées dans le cadre de ce travail sont reportées sur le graphique suivant :

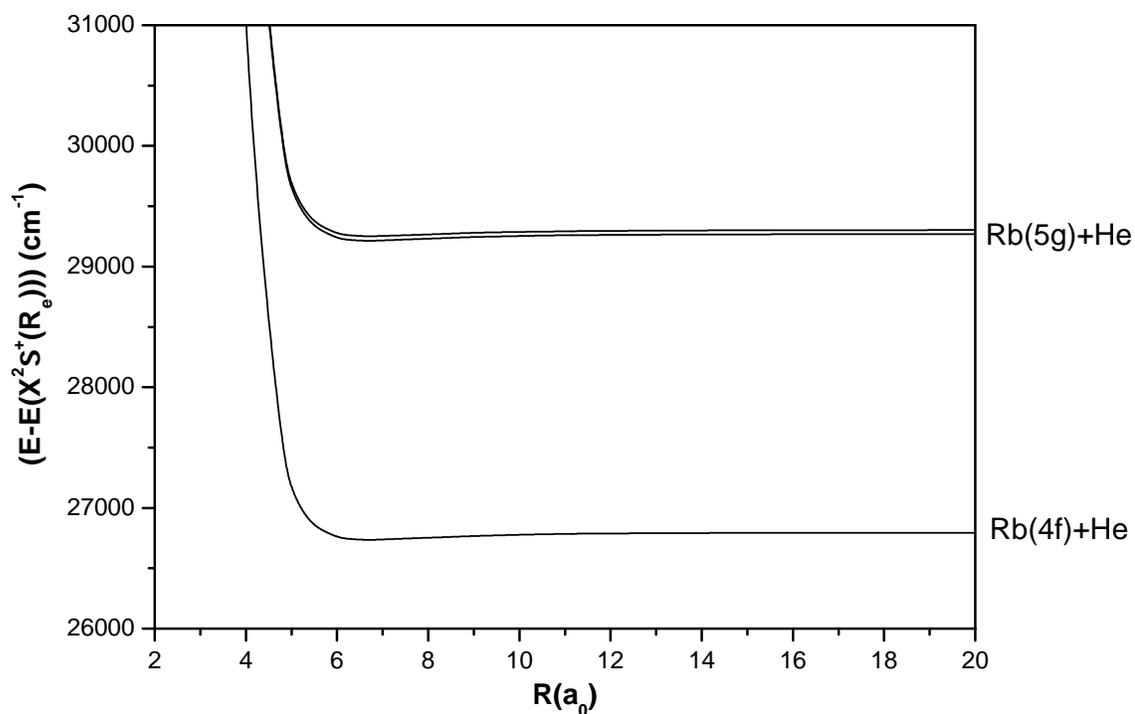


Figure 2.40: Courbes d'énergie potentielle des états ${}^2\Phi$ de RbHe.

Les valeurs des constantes spectroscopiques R_e , D_e et T_e associées aux états ${}^2\Phi$ sont rassemblées dans le tableau suivant :

ETAT MOLÉCULAIRE		$R_e(a_0)$	$D_e(cm^{-1})$	$T_e(cm^{-1})$
$1^2\Phi(Rb(4f) + He)$	Ce travail	6,68	59	26795
	Pascale [4]	6,50	55	26704
$2^2\Phi(Rb(5f) + He)$	Ce travail	6,68	59	29272
	Pascale [4]	6,50	53	29191
$3^2\Phi(Rb(5g) + He)$	Ce travail	6,70	55	29306
	Pascale [4]	6,50	52	29210

TABLE 2.25 – Constantes spectroscopiques des états excités de RbHe associés à la symétrie ${}^2\Phi$.

Les valeurs des positions d'équilibre R_e et des énergies de dissociation D_e sont en bon accord avec les données de Pascale. En effet, les écarts ΔR_e relevés varient de $18 a_0$ pour les états $1^2\Phi(Rb(4f) + He)$ et $2^2\Phi(Rb(5f) + He)$ à $20 a_0$ pour l'état $3^2\Phi(Rb(5g) + He)$ et les écarts ΔE de 3 à $6 cm^{-1}$ pour ces différents états.

2.3.2.5 Conclusion

Pour l'exciplexe RbHe, les puits d'énergie potentielle sont de profondeur moyenne ($D_e > 20 cm^{-1}$) pour tous les états $^2\Sigma^+$, $^2\Pi$, $^2\Delta$ et $^2\Phi$ exceptés les états $1^2\Sigma^+(Rb(5s) + He)$, $2^2\Sigma^+(Rb(5p) + He)$, $3^2\Sigma^+(Rb(4d) + He)$, $4^2\Sigma^+(Rb(6s) + He)$ et $5^2\Sigma^+(Rb(6p) + He)$. Les profondeurs des puits sont bien inférieures à celles des molécules LiHe et NaHe. De plus, les profondeurs de puits sont plus importantes pour des états associés aux symétries $^2\Pi$, $^2\Delta$ ou $^2\Phi$ que pour des états associés à la symétrie $^2\Sigma^+$. Ces puits sont situés à des distances internucléaires plus élevées que pour LiHe et NaHe soit $6,47 a_0 < R_e < 7,91 a_0$.

2.4 Comparaison des trois exciplexes LiHe, NaHe et RbHe

Dans le tableau suivant sont reportés les valeurs des constantes R_e et de D_e pour l'état fondamental de LiHe, NaHe et RbHe.

Etat électronique	$R_e(a_0)$	$D_e(cm^{-1})$
$1^2\Sigma^+(Li(2s) + He)$	11,67	1,22
$1^2\Sigma^+(Na(3s) + He)$	12,32	0,69
$1^2\Sigma^+(Rb(5s) + He)$	14,48	0,90

TABLE 2.26 – Constantes spectroscopiques de l'état moléculaire de LiHe, NaHe et RbHe.

Pour cet état, les trois exciplexes présentent tous les trois un puits de très faible profondeur ($\simeq 1 cm^{-1}$). Plus le numéro atomique de l'alcalin est important plus la valeur de la position d'équilibre est importante. Pour RbHe, les effets de polarisation de coeur dus principalement à l'atome de Rubidium sont responsables de la profondeur intermédiaire du puits d'énergie potentielle par rapport aux deux molécules LiHe et NaHe.

Pour les états $^2\Sigma^+$, la position moyenne d'équilibre est de $3,82 a_0$ pour LiHe, de $4,77 a_0$ pour NaHe et de $6,90 a_0$ pour RbHe. Pour les états de dissociant respectivement de $3^2\Sigma^+(Li(3s) + He)$ à $13^2\Sigma^+(Li(5f) + He)$, de $3^2\Sigma^+(Na(4s) + He)$ à $16^2\Sigma^+(Na(7s) + He)$ et de $6^2\Sigma^+(Rb(5d) + He)$ à $14^2\Sigma^+(Rb(8p) + He)$, l'énergie de dissociation moyenne est de $375,60 cm^{-1}$ pour LiHe, de $212,29 cm^{-1}$ pour NaHe et de $39,27 cm^{-1}$ pour RbHe. La position d'équilibre R_e varie inversement avec l'énergie de dissociation D_e .

Pour les états $^2\Pi$, les puits de potentiel présentent une profondeur moyenne de $545,53\text{ cm}^{-1}$ pour LiHe, de $224,31\text{ cm}^{-1}$ pour NaHe et de $61,92\text{ cm}^{-1}$ pour RbHe et une position moyenne d'équilibre de $3,66 a_0$ pour LiHe, de $4,74 a_0$ pour NaHe alors qu'elle est de $6,68 a_0$ pour RbHe.

Pour les états $^2\Delta$, les puits d'énergie potentielle présentent une profondeur moyenne de $494,78\text{ cm}^{-1}$ pour LiHe, de $204,50\text{ cm}^{-1}$ pour NaHe et de $60,55\text{ cm}^{-1}$ pour RbHe et une position moyenne d'équilibre de $3,69 a_0$ pour LiHe, de $4,82 a_0$ pour NaHe et de $6,69 a_0$ pour RbHe.

Pour les états $^2\Phi$, la profondeur moyenne des puits d'énergie potentielle est de $491,92\text{ cm}^{-1}$, pour NaHe elle est de $257,67\text{ cm}^{-1}$ et de $55,86\text{ cm}^{-1}$ pour RbHe et la valeur de la position moyenne d'équilibre est de $3,70 a_0$ pour LiHe, de $4,76 a_0$ pour NaHe alors qu'elle est de $6,70 a_0$ pour RbHe.

Les valeurs des positions d'équilibre R_e et des énergies de dissociation D_e déterminées pour les différents états excités des trois exciplexes LiHe, NaHe et RbHe sont en bon accord avec les données expérimentales lorsqu'elles existent et avec les données théoriques, ce qui nous conforte dans la validité de nos résultats lorsque qu'aucune comparaison avec les données de la littérature n'est possible.

Afin de compléter cette étude, nous avons déterminé les moments dipolaires associés aux transitions entre les différents états étudiés.

2.5 Détermination des moments dipolaires

Afin de tester la qualité des fonctions d'onde des états électroniques adiabatiques, les moments dipolaires permanents et de transition ont été déterminés pour un grand nombre d'états et sur un large domaine de distances interatomiques (comprises entre 2 et 50 a_0).

2.5.1 Moments dipolaires

Les moments dipolaires sont des données intéressantes pour mettre en place des expériences. Le moment dipolaire \vec{r} se décompose en coordonnées elliptique en une composante parallèle et une composante perpendiculaire à l'axe (Oz).

$$\vec{r} = \vec{r}_{\parallel} + \vec{r}_{\perp} \quad (2.1)$$

avec

$$\vec{r}_{\parallel} = z \vec{k} \quad (2.2)$$

$$\vec{r}_{\perp} = x \vec{i} + y \vec{j} \quad (2.3)$$

Le vecteur \vec{k} désigne le vecteur unitaire de l'axe internucléaire et \vec{r}_{\perp} la composante du vecteur \vec{r} perpendiculaire à celui-ci. Les différents éléments de matrice de l'opérateur \vec{r} sont calculés de manière analytique à partir des intégrales A et B (chapitre 1 : 1.5.3 Résolution pratique de l'équation de Schrödinger).

2.5.2 Quelques exemples de moments dipolaires de transition des exciplexes Alcalin-Hélium

Nous présentons sur les graphiques suivants, les variations de quelques transitions en fonction de la variation de la distance internucléaire. L'ensemble des données a été regroupé dans une base de données disponibles sur le site du laboratoire.

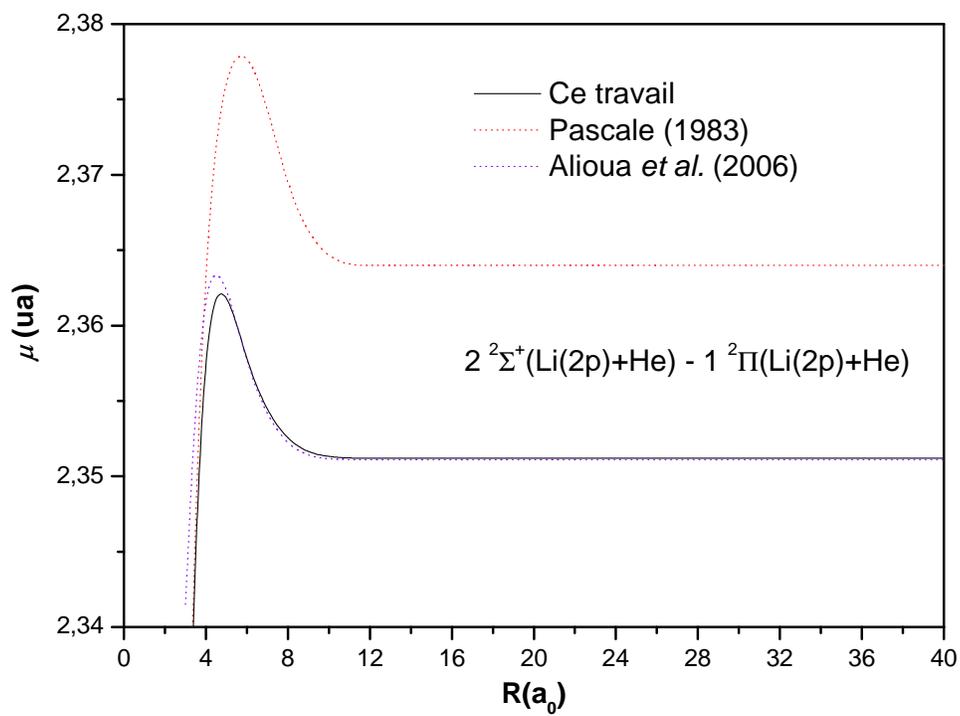


FIGURE 2.41 – (a) Moments dipolaires associés à l'exciplexe LiHe.

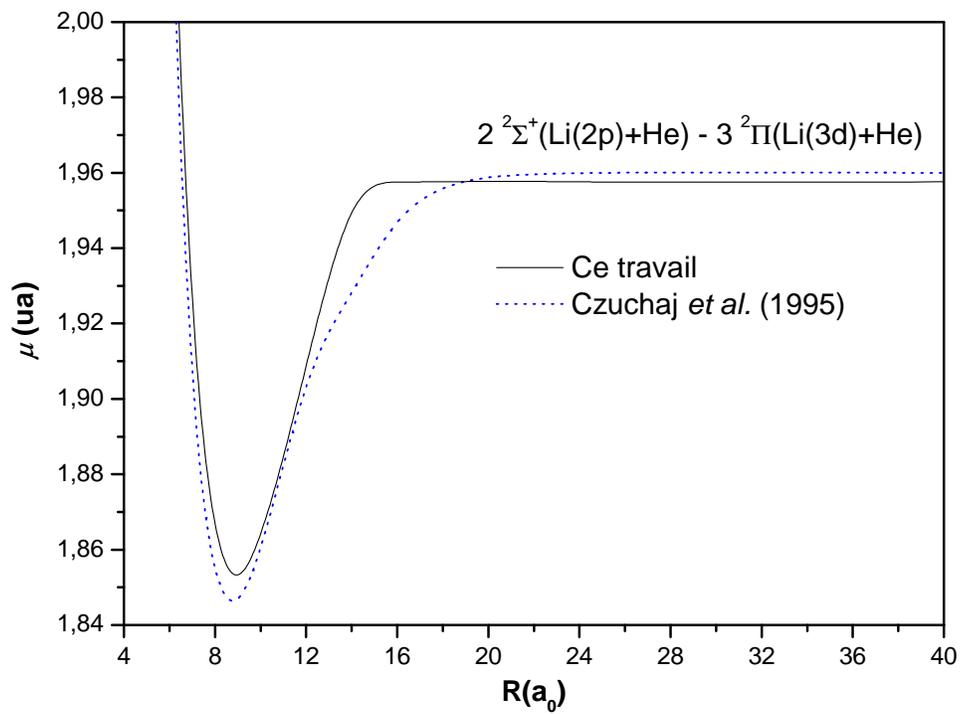


FIGURE 2.42 – (b) Moments dipolaires associés à l'exciplexe LiHe.

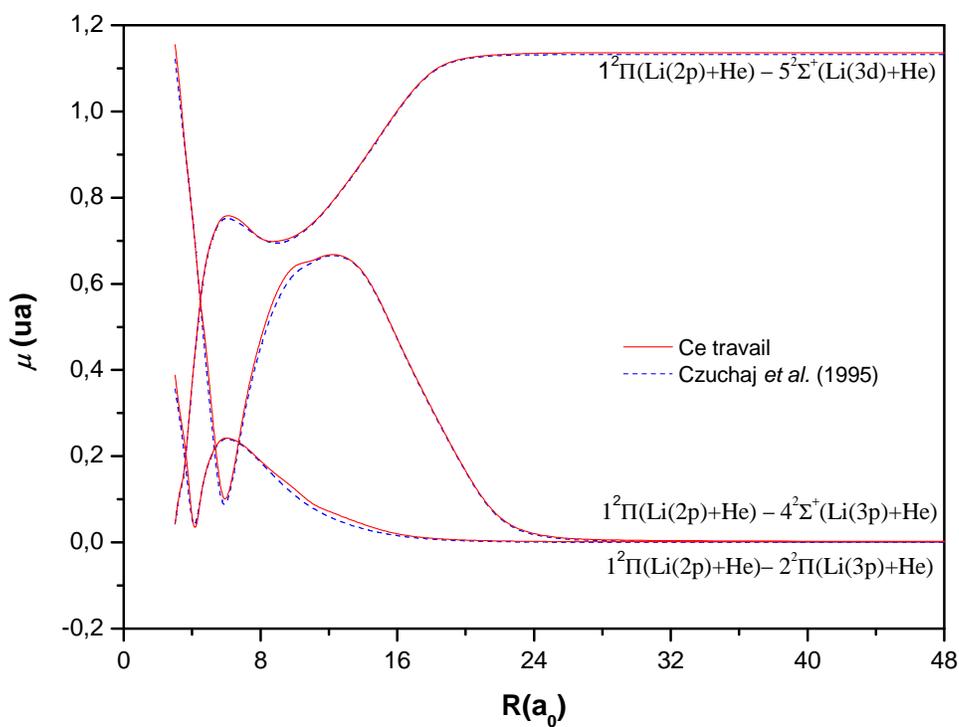


FIGURE 2.43 – (c) Moments dipolaires associés à l'exciplexe LiHe.

Les valeurs obtenues dans le cadre de cette étude ont été comparées avec celles des études de Pascale [4] de Allouche *et al.* [9] et de Morton [124].

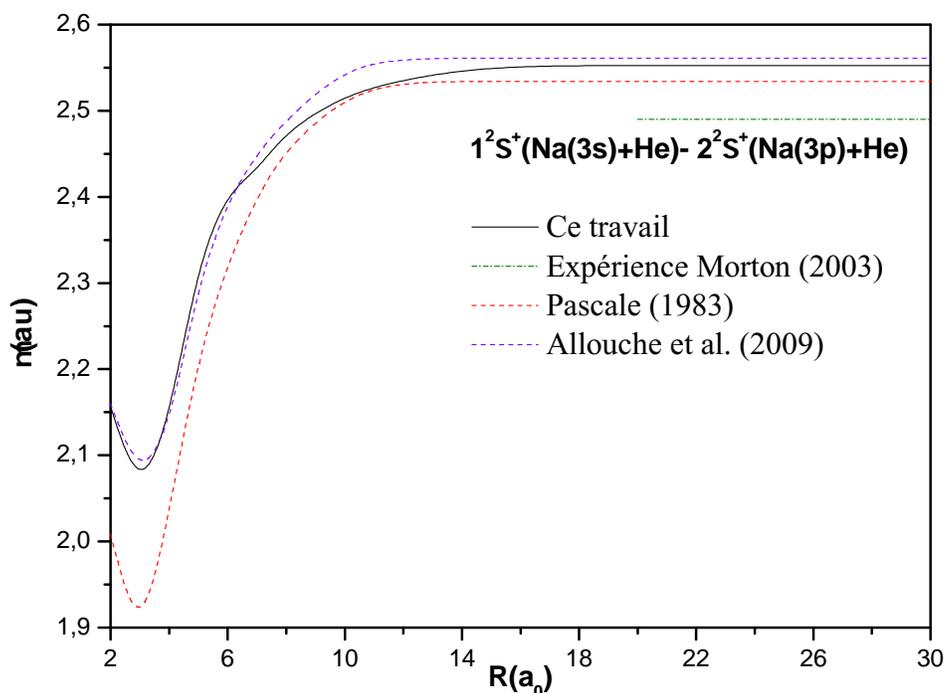


FIGURE 2.44 – Moments dipolaires associés à l'exciplexe NaHe.

Les valeurs des moments dipolaires que nous avons déterminé sont en bon accord avec les données de la littérature. Pour la molécule RbHe, l'absence de valeurs expérimentales et théoriques ne nous permet pas d'effectuer de comparaison.

2.5.3 Conclusion

L'excellent accord obtenu dans la détermination des moments dipolaires par rapport aux valeurs de la littérature, nous permet d'être confiants quant à la précision de nos calculs.

2.6 Conclusion

Dans la détermination des constantes spectroscopiques des molécules Alcalin-Hélium, nos résultats sont en bon accord avec les rares données expérimentales et avec les don-

nées théoriques les plus récentes. Nous avons déterminé les courbes d'énergie potentielle de tous les états moléculaires $^2\Lambda^{(+)}$ corrélés adiabatiquement aux asymptotes de $Li(2s) + He$ à $Li(5f) + He$, de $Na(3s) + He$ à $Na(7s) + He$ et de $Rb(5s) + He$ à $Rb(8p) + He$ pour un large domaine de distances internucléaires ($2a_0 \leq R \leq 50a_0$) ainsi que les constantes spectroscopiques qui leur sont associées. Le potentiel modèle employé pour décrire l'interaction Alcalin-électron et les différents potentiels effectifs utilisés pour décrire les autres interactions semblent bien adaptés à la description des Alcalin-Hélium. Dans la partie 2, nous nous intéressons à l'interaction Spin-Orbite.

Deuxième partie

Détermination de la structure électronique avec les effets de couplage Spin-Orbite

Chapitre 3

Couplage Spin-Orbite

Aux basses énergies, l'interprétation de processus de dynamique moléculaire dans les nanogouttes d'Hélium dépendant de la précision des potentiels utilisés, il est nécessaire d'introduire le couplage Spin-Orbite.

Pour un atome, le couplage Spin-Orbite correspond à l'interaction entre le moment angulaire \vec{l} et le spin de l'électron \vec{s} . Cet effet d'origine relativiste est peu marqué pour le Lithium ($Z_{Li} = 3$), mais il très important pour les alcalins présentant un numéro atomique plus élevé comme le Sodium ($Z_{Na} = 11$) et le Rubidium ($Z_{Rb} = 37$). A titre d'exemple, il existe des données expérimentales sur les écarts de structure fine des premiers niveaux p des atomes de Lithium, Sodium et Rubidium. Ces écarts sont de $0,3372 \pm 0,005 \text{ cm}^{-1}$ pour Li(2p) [125], de $17,1963 \text{ cm}^{-1}$ pour Na(3p) [126] et de $237,598 \text{ cm}^{-1}$ pour Rb(5p) [127]. Dans le cadre du Rubidium, cette valeur a été confirmée par les récents travaux expérimentaux sur les états $1^2\Pi_{1/2}$ et $1^2\Pi_{3/2}$ de la molécule RbHe d'Hirano *et al.* [76] qui ont obtenu un écart de $237,6 \text{ cm}^{-1}$.

Dans ce chapitre, nous présenterons le potentiel relatif à l'interaction Spin-Orbite introduit dans l'Hamiltonien moléculaire ainsi que les bases de fonctions de Slater utilisées pour représenter les différents alcalins. Les résultats seront présentés dans le chapitre 4.

3.1 Interaction Spin-Orbite

Dans cette étude, l'Hélium est pris dans son état fondamental, ce qui nous amène à considérer uniquement les effets du Spin-Orbite sur l'alcalin. L'interaction du spin de l'électron de valence avec l'ion Alcalin A^+ est représentée par $V_{SO}(r_a)$.

3.1.1 Effets relativistes et couplage Spin-Orbite

Dans le cas d'un atome très lourd tel que le Rubidium ($Z_{Rb} = 37$), les électrons de coeur gravitent autour du noyau au repos avec des vitesses importantes, s'approchant de la célérité de la lumière dans le vide ($c=137,036 ua$) afin de compenser la forte attraction électrostatique nucléaire. La masse relativiste m_e d'un électron se déplaçant à une vitesse sensiblement égale à la célérité de la lumière, peut être corrélée à sa masse au repos m_0 selon l'équation (3.1) [128].

$$m_e = m_0 \left(\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} \right)^{-1} \quad (3.1)$$

où v est la vitesse de l'électron.

Les masses relativistes des électrons de coeur étant plus élevées qu'au repos leurs énergies cinétiques s'en trouvent fortement augmentées, ce qui entraîne une contraction des rayons des orbitales des électrons de coeur. Le couplage Spin-Orbite est un effet relativiste dont la principale caractéristique est de provoquer un éclatement des différents niveaux d'énergie dû aux différentes valeurs du spin. Dans ce travail, les électrons de coeur étant gélés, nous considérons uniquement les effets de Spin-Orbite de l'électron de valence.

L'expression du potentiel d'interaction Spin-Orbite $V_{SO}(r_a)$ s'obtient en résolvant l'équation d'onde relativiste de Dirac [129].

3.1.2 Equation de Dirac

L'équation de Schrödinger ne satisfait pas aux postulats de la relativité restreinte¹ et ne constitue qu'une approximation d'une équation beaucoup plus générale qui a été établie par Dirac [129].

Dans ce cadre, la molécule Alcalin-Hélium doit être décrite par une fonction d'onde à cinq variables $\Phi(\lambda, \mu, \phi, s, t)$, qui comprend 3 coordonnées d'espaces λ, μ, ϕ , une coordonnée de spin s et une coordonnée de temps t . La fonction d'onde $\Phi(\lambda, \mu, \phi, s, t)$ définissant complètement l'état de l'exciplexe à chaque instant t , l'équation d'onde de Dirac doit nécessairement être du premier ordre par rapport à la variable temps. Comme nous cherchons une équation d'onde relativiste, elle doit également présenter une certaine symétrie entre les coordonnées d'espace et les coordonnées de temps, ce qui implique qu'elle soit du premier ordre par rapport aux variables d'espace. L'équation de Dirac est une équation de Schrödin-

1. Les lois de la physique ont la même forme dans tous les référentiels d'inertie et la vitesse de la lumière c dans le vide a la même valeur dans tous les référentiels inertiels.

ger prenant en compte les effets relativistes qui sont nécessaires à l'obtention du potentiel d'interaction Spin-Orbite :

$$H_D \Phi(\lambda, \mu, \phi, s, t) = i\hbar \frac{\partial \Phi(\lambda, \mu, \phi, s, t)}{\partial t} \quad (3.2)$$

dans laquelle H_D est l'opérateur Hamiltonien de Dirac.

3.1.3 Hamiltonien de Dirac

L'opérateur Hamiltonien de Dirac est défini selon l'expression :

$$H_D = c \vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta m_e c^2 + eV(r_a) \quad (3.3)$$

avec $c = 137,036 \text{ ua}$ la célérité de la lumière dans le vide, \vec{p} le vecteur quantité de mouvement ($\vec{p} = -i\hbar \vec{\nabla}$), m_e la masse de l'électron, e la charge de l'électron, $V(r_a)$ le potentiel d'interaction entre l'électron de valence et l'ion alcalin A^+ et $\vec{\alpha}$ et β sont les matrices de Dirac (équation (3.4)).

$$\vec{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix} \quad \beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

Dans l'expression précédente, I est la matrice identité (2x2) et les composantes de $\vec{\sigma}$ sont les 3 matrices de Pauli (équation (3.5)).

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (3.5)$$

L'équation (3.2) relativiste de Dirac se réécrit donc selon l'expression :

$$[c \vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta m_e c^2 + eV(r_a)] \Phi(\lambda, \mu, \phi, s, t) = i\hbar \frac{\partial \Phi(\lambda, \mu, \phi, s, t)}{\partial t} \quad (3.6)$$

3.1.4 Interprétation des termes issus de la résolution de l'équation de Dirac

En effectuant un développement de l'Hamiltonien de Dirac H_D en $\frac{1}{c}$ [129] de l'équation de Dirac, l'équation suivante est obtenue :

$$\left[\frac{p^2}{2m_e} + eV(r_a) - \frac{p^4}{8m_e^3 c^2} - \frac{e\hbar^2}{4m_e c^2} \frac{\partial V(r_a)}{\partial r_a} \frac{\partial}{\partial r_a} + \frac{e}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r_a} \frac{\partial V(r_a)}{\partial r_a} \vec{L} \cdot \vec{S} + \dots \right] \Phi = E\Phi \quad (3.7)$$

où $\vec{L} = \vec{r}_a \wedge \vec{p}$ est le moment cinétique orbital, \vec{S} le moment cinétique de spin de l'électron de valence et E l'énergie du système.

Chaque terme s'interprète comme suit :

- Le premier terme $E\Phi(\lambda, \mu, \phi, s, t) = (\frac{p^2}{2m_e} + eV(r_a))\Phi(\lambda, \mu, \phi, s, t)$ correspond à l'équation de Schrödinger non relativiste si nous ne tenons compte que de l'interaction entre A^+ et l'électron de valence.

- Le deuxième terme $(-\frac{p^4}{8m_e^3c^2})$ peut être interprété comme une correction de l'énergie cinétique due à l'augmentation relativiste de la masse avec la vitesse.

- Le troisième terme $(-\frac{e\hbar^2}{4m_e c^2} \frac{\partial V(r_a)}{\partial r_a} \frac{\partial}{\partial r_a})$ est le terme de correction relativiste de Darwin.

- Le quatrième terme $(\frac{e}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r_a} \frac{\partial V(r_a)}{\partial r_a} \vec{L} \cdot \vec{S})$ représente l'énergie d'interaction Spin-Orbite qui apparaît comme une conséquence naturelle de l'équation de Dirac.

Dans un premier temps, nous pouvons définir l'expression du potentiel de couplage Spin-Orbite par la relation :

$$V_{SO}(r_a) = \frac{1}{2c^2 r_a} \frac{\partial V(r_a)}{\partial r_a} \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (3.8)$$

3.1.5 Potentiel d'interaction couplage Spin-Orbite

Ce potentiel d'interaction de couplage Spin-Orbite $V_{SO}(r_a)$ est nécessaire à l'interprétation qualitative et aux comparaisons quantitatives entre théorie et expérience [130]. Il a été utilisé par Teichteil *et al.* [131] en 1983 dans le cadre de calculs *ab initio* utilisant des pseudopotentiels afin d'étudier les états fondamentaux et quelques états excités des atomes d'Indium et d'Argon. Ils ont obtenu des résultats en accord avec les énergies atomiques de ces deux atomes et ils ont pu montrer l'importance de la dépendance du couplage Spin-Orbite avec le terme $\frac{1}{2r} \frac{\partial V}{\partial r}$.

Plus tard en 1991, l'expression du potentiel de couplage Spin-Orbite a été complétée par Greene *et al.* [132] qui ont réalisé une étude théorique de différents atomes alcalino-terreux, le Strontium, le Barium et le Radium. Les effets relativistes pour les électrons les plus proches du noyau ont été considérés et l'influence de l'interaction Spin-Orbite pour ces trois atomes a été déterminée. Un facteur supplémentaire $\left[1 - \frac{V(r_a)}{2c^2}\right]^{-2}$ a été introduit dans l'expression du couplage Spin-Orbite afin d'améliorer la précision des résultats avec ce couplage. Celui-ci provient de l'équation d'onde de Dirac, mais il est typiquement omis dans les traitements perturbatifs de ce couplage.

Dans l'étude des exciplexes Alcalin-Hélium, l'influence de ce facteur est prise en compte afin de déterminer avec la plus grande précision possible l'équation radiale de Schrödinger qui

est bien définie pour de courtes distances entre l'alcalin et l'électron de valence. En effet, pour un état atomique $\text{Li}(2p)$ du Lithium, la constante de couplage Spin-Orbite déterminée par Paschen et Götze [133] vaut $0,3372 \text{ cm}^{-1}$, la proximité énergétique de deux états dégénérés selon les deux valeurs de j possibles (avec $j=l+s$) explique la nécessité de disposer d'une précision inférieure aux valeurs de constantes de couplage Spin-Orbite dans la détermination des énergies avec ce couplage.

L'expression du potentiel Spin-Orbite que nous avons utilisé est donnée en unités atomiques par :

$$V_{SO}(r_a) = \frac{1}{2c^2 r_a} \frac{\partial V(r_a)}{\partial r_a} \left[1 - \frac{V(r_a)}{2c^2} \right]^{-2} \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (3.9)$$

3.2 Hamiltonien incluant le couplage Spin-Orbite

3.2.1 Hamiltonien total avec couplage Spin-Orbite

Désormais afin de résoudre l'équation de Schrödinger en prenant en compte l'influence de l'interaction Spin-Orbite pour l'exciplexe (AB) , un nouvel Hamiltonien total H_{total} est considéré comme étant la somme de l'opérateur énergie cinétique T_e des électrons, du potentiel d'interaction moléculaire $V(r_a, r_b, R)$ précédemment établi dans la partie 1 et du potentiel d'interaction dû au couplage Spin-Orbite $V_{SO}(r_a)$. Toutes les expressions des différents potentiels constituant le potentiel moléculaire $V(r_a, r_b, R)$ restent les mêmes que celles établies lors du chapitre 1. L'expression de ce nouvel Hamiltonien à partir de l'Hamiltonien électronique déterminé précédemment est donc :

$$H_{total} = H_e + V_{SO}(r_a) \quad (3.10)$$

L'effet du potentiel d'interaction dû au couplage Spin-Orbite est moindre que l'interaction de l'ion alcalin avec l'électron de valence sans couplage Spin-Orbite. Nous avons donc :

$$V_{SO}(r_a) \ll V(r_a)$$

Le couplage Spin-Orbite étant un effet perturbatif, deux approches peuvent être envisagées dans la détermination de la fonction d'onde. La première est la détermination de la fonction d'onde sans les effets du Spin-Orbite, puis la prise en compte du couplage Spin-Orbite sous forme d'un terme de perturbation. Dans cette étude, nous avons utilisé la seconde approche consistant à introduire l'effet de l'interaction Spin-Orbite dans notre programme (sous forme du potentiel $V(r_a)$) et à réaliser la même démarche que dans le chapitre 1 pour déterminer la fonction d'onde prenant alors directement en compte les effets du couplage Spin-Orbite.

L' équation de Schrödinger prenant en compte le couplage Spin-Orbite est donnée par la relation (3.11).

$$H_{total}\Phi(\lambda, \mu, \phi, s) = E^{SO}\Phi(\lambda, \mu, \phi, s) \quad (3.11)$$

où $\Phi(\lambda, \mu, \phi, s) = \psi(\lambda, \mu, \Phi) \otimes |s, m_s\rangle, |s, m_s\rangle$ et E^{SO} sont respectivement mettre la fonction d'onde moléculaire tenant compte du spin de l'électron de valence et l'énergie totale.

3.2.2 Expression du potentiel d'interaction Spin-Orbite

L'expression du potentiel d'interaction Spin-Orbite peut être réécrite en désignant une fonction $t(r_a)$ regroupant l'ensemble des termes qui dépendent de r_a selon l'équation suivante :

$$V_{SO}(r_a) = t(r_a) \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (3.12)$$

$$\text{où } t(r_a) = \frac{1}{2c^2 r_a} \frac{\partial V(r_a)}{\partial r_a} \left[1 - \frac{V(r_a)}{2c^2} \right]^{-2}$$

3.2.2.1 Expression du terme $t(r_a)$

Les expressions des différents termes composant $t(r_a)$ sont présentées ci-dessous en coordonnées elliptiques.

$$\frac{\partial V}{\partial r_a} = \frac{\partial V}{\partial \lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial r_a} + \frac{\partial V}{\partial \mu} \frac{\partial \mu}{\partial r_a} \quad (3.13)$$

qui se réécrit :

$$\frac{\partial V}{\partial r_a} = \frac{1}{R} \left(\frac{\partial V}{\partial \lambda} + \frac{\partial V}{\partial \mu} \right) \quad (3.14)$$

Afin de limiter les temps de calculs, le potentiel $V(r_a)$ d'interaction entre l'alcalin et l'électron qui a été utilisé dans la détermination du potentiel d'interaction Spin-Orbite $V_{SO}(r_a)$ ne tient pas compte des effets de polarisation atomique. Le potentiel $V(r_a)$ s'exprime en fonction des paramètres λ, μ et R selon :

$$V(r_a) = -\frac{2}{R(\lambda + \mu)} \left[\eta_a + (Z_a - \eta_a) e^{-a_1^l \frac{R(\lambda + \mu)}{2}} + a_2^l \frac{(\lambda + \mu)}{2} R e^{-a_3^l \frac{R(\lambda + \mu)}{2}} \right] \quad (3.15)$$

où a_i^l sont les coefficients du potentiel modèle.

Puis, l'expression de $V(r_a)$ est dérivée par rapport à λ et μ , en remarquant que dans le cas de $V(r_a)$:

$$\frac{\partial V(r_a)}{\partial \lambda} = \left[\left(\frac{R(Z_a - \eta_a)}{(\lambda + \mu)} e^{-\frac{a_1^l R(\lambda + \mu)}{2}} \right) \left(\frac{8}{R(\lambda + \mu)} + a_1^l \right) + \frac{8\eta_a}{(\lambda + \mu)^2} + \frac{R^2}{2} a_2^l a_3^l e^{-\frac{a_3^l R(\lambda + \mu)}{2}} \right] \quad (3.16)$$

Or $\frac{\partial V(r_a)}{\partial \lambda} = \frac{\partial V(r_a)}{\partial \mu}$, d'où :

$$\frac{\partial V(r_a)}{\partial r_a} = \frac{2}{R} \frac{\partial V(r_a)}{\partial \lambda} \quad (3.17)$$

L'expression complète de $t(r_a)$ est :

$$t(r_a) = \frac{1}{c^2(\lambda + \mu)} \left[\left(\frac{2(Z_a - \eta_a)}{R(\lambda + \mu)} e^{-\frac{a_1^l R(\lambda + \mu)}{2}} \right) \left(\frac{8}{R(\lambda + \mu)} + a_1^l \right) + \frac{16\eta_a}{R^2(\lambda + \mu)^2} + a_2^l a_3^l e^{-\frac{a_3^l R(\lambda + \mu)}{2}} \right] \left[1 - \frac{V(r_a)}{2c^2} \right]^{-2} \quad (3.18)$$

3.2.2.2 Expression de $\vec{L} \cdot \vec{S}$ en fonction du moment cinétique total J

Le moment angulaire total des électrons \vec{J} résulte du couplage des moments angulaires orbital \vec{L} et de spin \vec{S} . Il se définit par la somme vectorielle de ces deux moments selon l'équation :

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (3.19)$$

où $|l - s| \leq j \leq |l + s|$.

Dans le cas présent, nous n'avons qu'un seul électron de valence et le spin $s = \frac{1}{2}$, d'où :

$$\left| l - \frac{1}{2} \right| \leq j \leq \left| l + \frac{1}{2} \right| \quad (3.20)$$

Le nombre quantique magnétique total m_j peut prendre $(2j + 1)$ valeurs telles que $m_j = -j, -j + 1, \dots, j$.

L'expression du terme $\vec{L} \cdot \vec{S}$ s'obtient en utilisant la composition des différents moments cinétiques total, orbital et de Spin. Comme :

$$J^2 = (\vec{L} + \vec{S})^2 = L^2 + 2\vec{L} \cdot \vec{S} + S^2 \quad (3.21)$$

on obtient :

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{J^2 - L^2 - S^2}{2} \quad (3.22)$$

3.2.2.3 Expression finale du potentiel d'interaction Spin-Orbite $V_{SO}(r_a)$

Le potentiel d'interaction Spin-Orbite se réexprime selon la relation suivante :

$$V_{SO}(r_a) = \frac{J^2 - L^2 - S^2}{2} t(r_a) \quad (3.23)$$

En remplaçant $t(r_a)$ par son expression complète, $V_{SO}(r_a)$ s'exprime :

$$V_{SO}(r_a) = \frac{J^2 - L^2 - S^2}{2c^2(\lambda + \mu)} \left[\left(\frac{2(Z_a - \eta_a)}{R(\lambda + \mu)} e^{-\frac{\alpha_1 R(\lambda + \mu)}{2}} \right) \left(\frac{8}{R(\lambda + \mu)} + a_1^l \right) + \frac{16\eta_a}{R^2(\lambda + \mu)^2} + a_2^l a_3^l e^{-\frac{\alpha_3 R(\lambda + \mu)}{2}} \right] \left[1 - \frac{V(r_a)}{2c^2} \right]^{-2} \quad (3.24)$$

L'expression de $V_{SO}(r_a)$ ainsi obtenue, l'équation de Schrödinger tenant compte du couplage Spin-Orbite peut être résolue.

3.3 Equation de Schrödinger incluant le couplage Spin-Orbite

3.3.1 Expression de la fonction d'onde $\Phi(\lambda, \mu, \phi, s)$

La fonction d'onde moléculaire $\Phi(\lambda, \mu, \phi, s)$ est développée sur les deux centres A^+ et B , l'ion alcalin et l'atome d'Hélium et s'exprime à partir de la fonction d'onde sans Spin-Orbite $\psi(\lambda, \mu, \phi)$ selon l'expression le produit tensoriel suivant :

$$\Phi(\lambda, \mu, \phi, s) = \psi(\lambda, \mu, \phi) \otimes |j, m_j\rangle \quad (3.25)$$

où $j = l + s$ est le nombre quantique du moment orbital total et $m_j = m_l + m_s$ et le nombre quantique du moment magnétique total. Dans cette étude, un seul électron de valence est considéré, le nombre de spin m_s vaut donc $-\frac{1}{2}$ ou $\frac{1}{2}$.

De la même manière qu'en l'absence de couplage Spin-Orbite chaque niveau atomique nl sera représenté par un couple de coefficients (n, ζ) et les fonctions de bases utilisées sont des fonctions de Slater généralisées $f_{[\varepsilon]}^{SO}(\lambda, \mu, \phi, s)$:

$$f_{[\varepsilon]}^{SO}(\lambda, \mu, \phi, s) = [(\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2)]^{|m|/2} \lambda^p \mu^q \exp\left(\left[-\frac{R\zeta}{2}(\lambda + \varepsilon\mu)\right]\right) \exp(im\phi) \otimes |j, m_j\rangle \quad (3.26)$$

La fonction d'onde $\Phi(\lambda, \mu, \phi, s)$ peut se réexprimer à partir des fonctions $f_{[\varepsilon]}^{SO}$ selon :

$$\Phi(\lambda, \mu, \phi, s) = \sum_{k=1}^{n_{couple}} \sum_{i=1}^2 \sum_{g=1}^{N_k} c_{ig} [f_{[i]}^{SO}(\lambda, \mu, \phi, s)]_{[g]} \quad (3.27)$$

3.3.2 Résolution de l'équation de Schrödinger avec interaction Spin-Orbite

Les calculs sont effectués comme dans la première étude sans Spin-Orbite. Aussi, l'équation matricielle à résoudre s'écrit :

$$H_{total} X^{SO} = E^{SO} S^{SO} X^{SO} \quad (3.28)$$

où E^{SO} est l'énergie totale qui contient la partie due à l'interaction Spin-orbite. Ici, X^{SO} est un vecteur propre qui représente le développement de la fonction d'onde $\Phi(\lambda, \mu, \phi, s)$ sur la base formée par les fonctions elliptiques de Slater $f_{[i]}^{SO}$. La non-orthogonalité des fonctions de Slater est décrite par l'intermédiaire de la matrice de recouvrement (avec Spin-Orbite) S^{SO} . Les éléments de matrice H_{ig}^{SO} et S_{ig}^{SO} sont définis par les expressions suivantes :

$$H_{ig}^{SO} = \left\langle [f_{[\varepsilon]}^{SO}(\lambda, \mu, \phi, s)]_{[i]} | H | [f_{[\varepsilon]}^{SO}(\lambda, \mu, \phi, s)]_{[g]} \right\rangle \quad (3.29)$$

$$S_{ig}^{SO} = \left\langle [f_{[\varepsilon]}^{SO}(\lambda, \mu, \phi, s)]_{[i]} | [f_{[\varepsilon]}^{SO}(\lambda, \mu, \phi, s)]_{[g]} \right\rangle \quad (3.30)$$

Les calculs des éléments de matrice sont en partie semblables à ceux présentés dans le chapitre 1 (utilisation de la méthode de Gauss-Legendre, calcul analytique) et nécessite d'effectuer un changement de base ($|s, m_s\rangle \rightarrow |j, m_j\rangle$ et $|j, m_j\rangle \rightarrow |s, m_s\rangle$) et l'utilisation des coefficients de Clebsch-Gordan . Ainsi, le calcul des éléments de matrice du potentiel $V^{SO}(r_a)$ se réduit à :

$$\left[\frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2} \right] \left\langle [f_{[\varepsilon]}^{SO}(\lambda, \mu)]_{[i]} | t(r_a) [f_{[\varepsilon]}^{SO}(\lambda, \mu)]_{[g]} \right\rangle \quad (3.31)$$

L'interaction Spin-Orbite permet de séparer les niveaux énergies en autant de sous-niveaux qu'il y a de valeur de j . En introduisant le nombre quantique moléculaire $\Omega = \Lambda + \Sigma$ où le nombre quantique moléculaire de Spin Σ vaut $\frac{1}{2}$, nous avons :

- $j = 1/2$ pour les états moléculaires $\Omega = \frac{1}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Sigma^+$
- $j = 1/2, 3/2$ pour les états moléculaires $\Omega = \frac{3}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Pi$
- $j = 3/2, 5/2$ pour les états moléculaires $\Omega = \frac{5}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Delta$
- $j = 5/2, 7/2$ pour les états moléculaires $\Omega = \frac{7}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Phi$

3.4 Description des atomes alcalins et définition des bases de fonctions

Comme en l'absence de couplage Spin-Orbite, les différents atomes alcalins seront décrits dans des conditions de calcul moléculaire. Pour y parvenir l'équation de Schrödinger atomique sera résolue et les valeurs de couples de coefficients (n, ζ) nécessaires à la descriptions de ces atomes seront définis.

3.4.1 Résolution de l'équation de Schrödinger atomique dans le cadre d'un calcul moléculaire

Afin de décrire le niveau fondamental et les états excités des molécules LiHe, NaHe et RbHe en considérant l'interaction Spin-Orbite, la nouvelle équation de Schrödinger (3.11) est résolue.

Nous nous sommes imposés de reproduire les spectres expérimentaux pour chaque valeur du moment orbital total j [116, 117] du Lithium, du Sodium et du Rubidium pour les cinq premières asymptotes des symétries $\Omega = \frac{1}{2}$, $\Omega = \frac{3}{2}$, $\Omega = \frac{5}{2}$ et $\Omega = \frac{7}{2}$. Dans ce qui suit, nous nous proposons de calculer toutes les courbes d'énergie potentielle de tous ces états Ω pour les trois molécules.

Afin de déterminer les valeurs des énergies E_{at}^{SO} des différents états du Lithium atomiques de Li($2s_{1/2}$) à Li($4d_{5/2}$), du Sodium de Na($3s_{1/2}$) à Na($7s_{1/2}$) et du Rubidium de Rb($5s_{1/2}$) à Rb($7p_{3/2}$) nous avons résolu l'équation de Schrödinger atomique :

$$[T_e + V(r_a) + V_{SO}(r_a)] \Phi_{at}^{SO} = E_{at}^{SO} \Phi_{at}^{SO} \quad (3.32)$$

Les fonctions d'onde Φ_{at}^{SO} des états atomiques avec interaction Spin-Orbite s'expriment selon l'équation :

$$\Phi_{at}^{SO} = \sum_{k=1}^{n_{couple}} \sum_{i=1}^2 \sum_{g=1}^{N_k} c_{ig} [f_{[i]}^{SO}(\lambda, \mu, \phi, s)]_{[g]} \quad (3.33)$$

Les énergies ainsi obtenues pour les différents atomes alcalins Lithium, Sodium et Rubidium sont comparées aux énergies atomiques pour chaque valeur de j des tables de Moore [116, 117] prenant en compte l'interaction Spin-Orbite du Lithium, du Sodium et du Rubidium.

3.4.2 Optimisation des bases de fonctions de Slater et des paramètres du potentiel modèle des différents alcalins avec le couplage Spin-Orbite

Les bases doivent répondre aux deux mêmes objectifs qu'en l'absence de couplage Spin-Orbite que nous nous sommes imposés dans la recherche des bases des différents alcalins, soient :

- La base doit être stable en fonction de la variation de la distance internucléaire R .
- Les écarts entre les énergies calculées et les énergies expérimentales (pour chaque valeur de j) [116, 117] doivent être faibles (inférieurs à $0,50 \text{ cm}^{-1}$ pour le premier état de chaque symétrie et inférieurs à 10 cm^{-1} pour l'ensemble des états étudiés par symétrie).

Ainsi, pour les trois alcalins étudiés nous sommes partis des bases déterminées lors de la précédente étude en l'absence de couplage Spin-Orbite et nous avons modifié les valeurs de ces couples de coefficients afin de reproduire les énergies atomiques E_{at}^{SO} expérimentales.

3.4.2.1 Optimisation des coefficients du potentiel modèle

L'optimisation de la base est réalisée de la même manière que dans le chapitre 1. Premièrement, la base est optimisée sans prendre en compte la polarisation atomique. Nous avons introduit des vecteurs de base supplémentaires et nous avons cherché à améliorer la précision obtenue lors des calculs de la première partie. Une fois la base définie (optimisée et stabilisée), la polarisation atomique est ensuite introduite. Les coefficients du potentiel modèle α_k^l et les rayons de coupure ρ^l sont à leur tour ajustés sur le premier niveau atomique de l'alcalin de chaque symétrie parente ($^2\Sigma^+$, $^2\Pi$, $^2\Delta$ et $^2\Phi$). Les valeurs optimisées des coefficients α_k^l du potentiel modèle et des rayons de coupure ρ^l pour le Lithium, le Sodium et le Rubidium sont reportées dans le tableau suivant :

Atome	l	j	α_1^l	α_2^l	α_3^l	$\rho^l (a_0)$
<i>Lithium</i>	0	$1/2$	7,896050	5,160732	3,900160	3,70
	1	$1/2, 3/2$	7,896050	5,160732	3,895780	3,70
	2	$3/2, 5/2$	7,896050	5,160732	3,200160	4,10
	3	$5/2, 7/2$	7,896050	5,160500	3,230160	3,00
<i>Sodium</i>	0	$1/2$	8,895000	2,524172	2,700780	4,99
	1	$1/2, 3/2$	8,875635	2,524172	2,746080	5,06
	2	$3/2, 5/2$	9,285900	2,524172	2,762500	5,18
	3	$5/2, 7/2$	9,295900	2,629513	2,762500	5,22
<i>Rubidium</i>	0	$1/2$	3,338120	0,178744	1,367390	9,40
	1	$1/2, 3/2$	3,342630	0,178744	1,367390	9,59
	2	$3/2, 5/2$	3,370129	0,184750	1,377050	9,60
	3	$5/2, 7/2$	2,395129	0,456650	1,377050	9,60

TABLE 3.1 – Valeurs optimisées des coefficients α_i^l du potentiel modèle et des rayons de coupure atomiques avec Spin-Orbite.

Pour les différents atomes alcalins étudiés pour une symétrie donnée, les valeurs des coefficients α_i^l du potentiel modèle sont indépendantes de la valeur du moment cinétique total j .

3.4.2.2 Symétrie moléculaire $\Omega = \frac{1}{2}$

• Pour les états moléculaires $\Omega = \frac{1}{2}$ parents de la symétrie moléculaire $^2\Sigma^+$, la base représentant le Lithium est constituée de 13 couples de coefficients (n, ζ) . Cette base est formée de $n_{vect}^\Sigma(Li)_{j=\frac{1}{2}} = 146$ vecteurs elliptiques. Les différents couples de coefficients (n, ζ) sont reportés dans le tableau ci-après.

n	2	3	3	3	3	3	4	4	5	5	6	6	6
ζ	2,23	0,63	0,51	0,38	0,34	0,33	0,28	0,25	0,22	0,20	0,18	0,17	0,15

TABLE 3.2 – Base du Lithium pour les états moléculaires $\Omega = \frac{1}{2}$ parents de la symétrie moléculaire $^2\Sigma^+$.

Afin de tester la qualité de cette base, nous avons mené ces calculs pour des distances interatomiques R variant de $10 a_0$ à $50 a_0$. Le tableau ci-après, contient les différents tests réalisés en déterminant les valeurs absolues des écarts entre les énergies calculées et les énergies expérimentales [116,117] où $\Delta E^{SO}(cm^{-1}) = |E_{exp}^{SO}(cm^{-1}) - E_{cal}^{SO}(cm^{-1})|$.

niveau atomique	$E_{exp}^{SO}(cm^{-1})$	$E_{cal}^{SO}(cm^{-1})$			$\Delta E^{SO}(cm^{-1})$		
		$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=50 a_0$	$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=50 a_0$
2s ($j = 1/2$)	-43487,19	-43487,59	-43487,59	-43487,59	0,40	0,40	0,40
2p ($j = 1/2$)	-28583,53	-28583,57	-28583,57	-28583,66	0,04	0,04	0,13
3s ($j = 1/2$)	-16281,07	-16281,65	-16281,65	-16281,65	0,58	0,58	0,58
3p ($j = 1/2$)	-12561,81	-12567,17	-12567,14	-12567,06	5,36	5,33	5,25
3d ($j = 1/2$)	-12204,11	-12205,43	-12205,43	-12205,43	1,32	1,32	1,32
4s ($j = 1/2$)	-8475,13	-8476,48	-8476,48	-8476,48	1,35	1,35	1,35
4p ($j = 1/2$)	-7017,64	-7019,39	-7019,39	-7019,40	1,75	1,75	1,76
4d ($j = 1/2$)	-6863,81	-6867,19	-6867,19	-6867,13	3,38	3,38	3,32

TABLE 3.3 – Valeurs absolues des écarts par rapport aux énergies expérimentales pour $R = 10, 20$ et $50 a_0$ pour le Lithium.

• Pour les états moléculaires $\Omega = \frac{1}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Pi$, une base de 13 couples de coefficients (n, ζ) a été nécessaire pour représenter le Lithium. Cette base est formée de $n_{vect}^{\Pi}(Li)_{j=\frac{1}{2}} = 79$ vecteurs elliptiques.

Le tableau suivant rassemble les valeurs des couples de coefficients (n, ζ) constituant cette base.

n	2	3	3	3	3	3	4	4	5	5	6	6	6
ζ	2,23	0,63	0,51	0,38	0,34	0,33	0,28	0,25	0,22	0,20	0,18	0,17	0,15

TABLE 3.4 – Base du Lithium pour les états moléculaires $\Omega = \frac{1}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Pi$

Ci-après $\Delta E^{SO}(cm^{-1})$:

niveau atomique	$E_{exp}(cm^{-1})$	$E_{cal}(cm^{-1})$			$\Delta E^{SO}(cm^{-1})$		
		$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=50 a_0$	$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=50 a_0$
2p ($j = 1/2$)	-28583,53	-28583,54	-28583,54	-28583,54	0,01	0,01	0,01
3p ($j = 1/2$)	-12561,81	-12564,49	-12564,49	-12561,81	2,68	2,68	2,68
3d ($j = 1/2$)	-12204,11	-12204,23	-12204,23	-12204,11	0,12	0,12	0,12
4p ($j = 1/2$)	-7017,64	-7020,14	-7020,14	-7017,64	2,50	2,50	2,50
4d ($j = 1/2$)	-6863,81	-6864,33	-6864,33	-6863,81	0,52	0,52	0,52

TABLE 3.5 – Valeurs absolues des écarts par rapport aux énergies expérimentales pour $R = 10, 20$ et $50 a_0$ pour le Lithium.

• Pour les états moléculaires $\Omega = \frac{1}{2}$ parents de la symétrie moléculaire ${}^2\Sigma^+$, nous avons utilisé 22 couples de coefficients (n, ζ) pour décrire le Sodium. Cette base est formée de $n_{vect}^\Sigma(Na)_{j=\frac{1}{2}} = 321$ vecteurs elliptiques. Le tableau suivant regroupe ces 22 couples.

n	1	2	3	3	8	5	5	4	4	4	4	4	4	5
ζ	8,99	2,37	0,61	0,51	0,47	0,46	0,45	0,43	0,42	0,36	0,34	0,33	0,32	0,27

n	4	4	6	5	7	6	6	5
ζ	0,25	0,24	0,22	0,20	0,19	0,18	0,17	0,15

TABLE 3.6 – Base du Sodium pour les états moléculaires $\Omega = \frac{1}{2}$ parents de la symétrie moléculaire ${}^2\Sigma^+$

Ces 22 couples (n, ζ) sont les mêmes que lors de l'absence de couplage Spin-Orbite, leurs valeurs ne sont donc pas affectées par la prise en compte de ce couplage.

Le tableau suivant regroupe les tests de stabilité des énergies en fonction des distances interatomiques pour le Sodium.

niveau atomique	$E_{exp}(cm^{-1})$	$E_{cal}(cm^{-1})$			$\Delta E^{SO}(cm^{-1})$		
		$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=50 a_0$	$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=50 a_0$
3s ($j = 1/2$)	-41449,65	-41449,80	-41449,80	-41450,08	0,15	0,15	0,43
3p ($j = 1/2$)	-24493,47	-24493,50	-24493,50	-24493,50	0,03	0,03	0,03
4s ($j = 1/2$)	-15709,79	-15711,19	-15711,19	-15711,19	1,40	1,40	1,40
3d ($j = 1/2$)	-12276,80	-12277,99	-12277,99	-12277,99	1,19	1,19	1,19
4p ($j = 1/2$)	-11182,77	-11182,97	-11182,97	-11183,02	0,20	0,20	0,25
5s ($j = 1/2$)	-8248,95	-8250,43	-8250,43	-8250,42	1,47	1,47	1,47
4d ($j = 1/2$)	-6900,90	-6901,62	-6901,62	-6901,62	0,72	0,72	0,72
4f ($j = 1/2$)	-6861,05	-6873,01	-6873,01	-6873,01	11,96	11,96	11,96
5p ($j = 1/2$)	-6409,38	-6411,16	-6411,16	-6411,16	1,78	1,78	1,78
6s ($j = 1/2$)	-5077,00	-5079,18	-5079,18	-5079,70	2,17	2,17	2,70
5d ($j = 1/2$)	-4412,87	-4413,67	-4413,67	-4413,68	0,81	0,81	0,81
5f ($j = 1/2$)	-4392,05	-4394,51	-4394,57	-4394,57	2,46	2,52	2,52
5g ($j = 1/2$)	-4389,45	-4390,73	-4390,57	-4390,57	1,28	1,12	1,12
6p ($j = 1/2$)	-4153,14	-4155,15	-4155,15	-4155,15	2,01	2,01	2,01
7s ($j = 1/2$)	-3437,58	-3438,45	-3438,45	-3438,45	0,87	0,87	0,87

TABLE 3.7 – Valeurs absolues des écarts par rapport aux énergies expérimentales pour $R = 10, 20$ et $50 a_0$ pour le Sodium.

• Pour les états moléculaires $\Omega = \frac{1}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Pi$, une base de 23 couples de coefficients (n, ζ) (tableau 3.8) a été nécessaire pour représenter le Sodium. Elle est formée de $n_{vect}^{\Pi}(Na)_{j=\frac{1}{2}} = 196$ vecteurs elliptiques.

n	1	2	3	3	8	5	5	4	4	4	4	4	4	4
ζ	8,99	2,37	0,61	0,51	0,47	0,46	0,45	0,43	0,42	0,38	0,36	0,34	0,33	0,32

n	5	4	4	6	5	7	6	6	5
ζ	0,27	0,25	0,24	0,22	0,20	0,19	0,18	0,17	0,15

TABLE 3.8 – Base du Sodium les états moléculaires $\Omega = \frac{1}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Pi$.

Le tableau ci-dessous rassemble les tests de stabilité de cette base :

niveau atomique	$E_{exp}(cm^{-1})$	$E_{cal}(cm^{-1})$			$\Delta E^{SO}(cm^{-1})$		
		$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=50 a_0$	$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=50 a_0$
$3p (j = 1/2)$	-24493,47	-24493,52	-24493,56	-24493,56	0,05	0,09	0,09
$3d (j = 1/2)$	-12276,80	-12279,07	-12279,13	-12279,13	2,27	2,33	2,33
$4p (j = 1/2)$	-11182,77	-11186,43	-11186,43	-11186,43	3,66	3,66	3,66
$4d (j = 1/2)$	-6900,90	-6901,05	-6901,05	-6901,71	0,15	0,15	0,81
$4f (j = 1/2)$	-6861,05	-6861,11	-6861,11	-6861,11	0,06	0,06	0,06
$5p (j = 1/2)$	-6409,38	-6410,90	-6410,90	-6410,90	1,52	1,52	1,52
$5d (j = 1/2)$	-4412,87	-4415,56	-4415,65	-4415,86	2,69	2,78	2,99
$5f (j = 1/2)$	-4392,05	-4396,79	-4396,79	-4396,79	4,74	4,74	4,74
$5g (j = 1/2)$	-4389,45	-4391,03	-4391,03	-4391,03	1,58	1,58	1,58
$6p (j = 1/2)$	-4153,14	-4153,91	-4153,91	-4153,91	0,77	0,77	0,77

TABLE 3.9 – Valeurs absolues des écarts par rapport aux énergies expérimentales pour $R = 10, 20$ et $50 a_0$ pour le Sodium.

• Nous avons déterminé 28 couples de coefficients (n, ζ) pour décrire le Rubidium pour les états moléculaires $\Omega = \frac{1}{2}$ parents de la symétrie moléculaire ${}^2\Sigma^+$ (tableau (3.10)). Cette base est constituée de $n_{vect}^{\Sigma}(Rb)_{j=\frac{1}{2}} = 495$ vecteurs elliptiques.

n	3	4	3	3	3	3	5	5	5	6	4	7	3	2
ζ	12,66	11,01	9,33	6,80	3,91	2,59	1,88	1,15	0,80	0,63	0,55	0,44	0,36	0,35

n	5	5	7	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
ζ	0,30	0,26	0,25	0,20	0,18	0,16	0,14	0,12	0,10	0,09	0,08	0,06	0,04	0,03

TABLE 3.10 – Base du Rubidium pour les états moléculaires $\Omega = \frac{1}{2}$ parents de la symétrie moléculaire ${}^2\Sigma^+$.

Le tableau suivant regroupe les tests de stabilité des énergies en fonction des distances interatomiques pour l'atome de Rubidium.

niveau atomique	$E_{exp}(cm^{-1})$	$E_{cal}(cm^{-1})$			$\Delta E^{SO}(cm^{-1})$		
		$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=50 a_0$	$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=50 a_0$
$5s (j = 1/2)$	-33691,02	-33691,04	-33691,04	-33691,04	0,02	0,02	0,02
$5p (j = 1/2)$	-21112,06	-21112,08	-21112,08	-21112,08	0,02	0,02	0,02
$4d (j = 1/2)$	-14336,01	-14338,06	-14338,07	-14338,08	2,05	2,06	2,07
$6s (j = 1/2)$	-13557,42	-13557,58	-13557,58	-13557,58	0,16	0,16	0,16
$6p (j = 1/2)$	-9975,83	-9980,13	-9980,2	-9980,31	4,30	4,37	4,48
$5d (j = 1/2)$	-7990,46	-7993,49	-7993,4	-7993,38	3,03	2,94	2,92
$7s (j = 1/2)$	-7379,56	-7380,66	-7380,66	-7380,66	1,10	1,10	1,10
$4f (j = 1/2)$	-6899,04	-6905,40	-6905,40	-6905,40	6,36	6,36	6,36
$7p (j = 1/2)$	-5805,97	-5827,85	-5827,85	-5827,81	21,88	21,88	21,84

TABLE 3.11 – Valeurs absolues des écarts par rapport aux énergies expérimentales pour $R = 10, 20$ et $50 a_0$ pour le Rubidium.

• La base du Rubidium pour les états moléculaires $\Omega = \frac{1}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Pi$ est constituée de 28 couples de coefficients (n, ζ) (tableau (3.12)). $n_{vect}^{\Pi}(Rb)_{j=\frac{1}{2}} = 301$ vecteurs elliptiques sont utilisés pour former cette base.

n	3	4	3	3	3	3	5	5	5	6	4	7	3	2
ζ	12,66	11,01	9,33	6,80	3,91	2,59	1,88	1,15	0,80	0,63	0,55	0,44	0,36	0,35

n	5	5	7	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
ζ	0,30	0,26	0,25	0,20	0,18	0,16	0,14	0,12	0,10	0,09	0,08	0,06	0,04	0,03

TABLE 3.12 – Base du Rubidium pour les états moléculaires $\Omega = \frac{1}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Pi$.

Les tests de stabilité de cette base sont reportées dans le tableau suivant :

niveau atomique	$E_{exp}(cm^{-1})$	$E_{cal}(cm^{-1})$			$\Delta E^{SO}(cm^{-1})$		
		$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=50 a_0$	$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=50 a_0$
5p ($j = 1/2$)	-21112,06	-21112,09	-21112,09	-21112,09	0,03	0,03	0,03
4d ($j = 1/2$)	-14336,01	-14336,57	-14336,57	-14336,57	0,56	0,56	0,56
6p ($j = 1/2$)	-9975,83	-9977,77	-9977,77	-9977,77	1,94	1,94	1,94
5d ($j = 1/2$)	-7990,46	-7992,98	-7993,05	-7993,12	2,52	2,59	2,66
4f ($j = 1/2$)	-6899,04	-6901,37	-6901,37	-6901,23	2,33	2,33	2,19
7p ($j = 1/2$)	-5805,97	-5812,29	-5812,29	-5812,29	6,32	6,32	6,32

TABLE 3.13 – Valeurs absolues des écarts par rapport aux énergies expérimentales pour $R = 10, 20$ et $50 a_0$ pour le Rubidium.

Pour le Lithium et le Rubidium, les mêmes couples de coefficients (n, ζ) propres à chacun des deux alcalins ont été utilisés pour les symétries moléculaires ${}^2\Sigma^+$ et ${}^2\Pi$ avec $j = \frac{1}{2}$. Cette remarque ne peut pas être faite pour les bases du Sodium.

3.4.2.3 Symétrie moléculaire $\Omega = \frac{3}{2}$

• 13 couples de coefficients (n, ζ) sont nécessaires pour représenter la base du Lithium pour les états moléculaires $\Omega = \frac{3}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Pi$ (tableau (3.14)). Elle est formée de $n_{vect}^{\Pi}(Li)_{j=\frac{3}{2}} = 79$ vecteurs elliptiques.

n	2	3	3	3	3	3	4	4	5	5	6	6	6
ζ	2,23	0,63	0,51	0,38	0,34	0,33	0,28	0,25	0,22	0,20	0,18	0,17	0,15

TABLE 3.14 – Base du Lithium pour les états moléculaires $\Omega = \frac{3}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Pi$.

Les tests de stabilité de cette base sont reportées dans le tableau suivant :

niveau atomique	$E_{exp}(cm^{-1})$	$E_{cal}(cm^{-1})$			$\Delta E^{SO}(cm^{-1})$		
		$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=50 a_0$	$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=50 a_0$
2p ($j = 3/2$)	-28583,19	-28583,20	-28583,20	-28583,20	0,01	0,01	0,01
3p ($j = 3/2$)	-12561,81	-12561,85	-12561,85	-12561,85	0,04	0,04	0,04
3d ($j = 3/2$)	-12204,07	-12204,20	-12204,20	-12204,18	0,13	0,13	0,11
4p ($j = 3/2$)	-7017,64	-7018,47	-7018,47	-7018,47	0,83	0,83	0,83
4d ($j = 3/2$)	-6863,79	-6864,12	-6864,12	-6864,14	0,33	0,33	0,35

TABLE 3.15 – Valeurs absolues des écarts par rapport aux énergies expérimentales pour $R = 10, 20$ et $50 a_0$ pour le Lithium.

• Pour les états moléculaires $\Omega = \frac{3}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Delta$, la base du Lithium est décrite par 13 couples de coefficients (n, ζ) (tableau (3.16)). Elle est composée de $n_{vect}^{\Delta}(Li)_{j=\frac{3}{2}} = 38$ vecteurs elliptiques.

n	2	3	3	3	3	3	4	4	5	5	6	6	6
ζ	2,23	0,63	0,51	0,38	0,34	0,33	0,28	0,25	0,22	0,20	0,18	0,17	0,15

TABLE 3.16 – Base du Lithium pour les états moléculaires $\Omega = \frac{3}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Delta$.

Le tableau suivant regroupe les résultats des différents tests de stabilité de cette base.

niveau atomique	$E_{exp}(cm^{-1})$	$E_{cal}(cm^{-1})$			$\Delta E^{SO}(cm^{-1})$		
		$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=50 a_0$	$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=50 a_0$
$3d (j = 3/2)$	-12204,07	-12204,08	-12204,08	-12204,08	0,01	0,01	0,01
$4d (j = 3/2)$	-6863,79	-6863,81	-6863,81	-6863,81	0,02	0,02	0,02

TABLE 3.17 – Valeurs absolues des écarts par rapport aux énergies expérimentales pour $R = 10, 20$ et $50 a_0$ pour le Lithium.

• La base du Sodium est représentée par 23 couples de coefficients (n, ζ) (tableau (3.18)) pour les états moléculaires $\Omega = \frac{3}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Pi$. Elle se décompose de $n_{vect}^{\Pi}(Na)_{j=\frac{3}{2}} = 196$ vecteurs elliptiques.

n	1	2	3	3	8	5	5	4	4	4	4	4	4	4	5
ζ	8,99	2,37	0,61	0,51	0,47	0,46	0,45	0,43	0,42	0,38	0,36	0,34	0,33	0,32	0,27

n	4	4	6	5	7	6	6	5
ζ	0,25	0,24	0,22	0,20	0,19	0,18	0,17	0,15

TABLE 3.18 – Base du Sodium pour les états moléculaires $\Omega = \frac{3}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Pi$.

Le tableau suivant regroupe les résultats des différents tests de stabilité de cette base.

niveau atomique	$E_{exp}(cm^{-1})$	$E_{cal}(cm^{-1})$			$\Delta E^{SO}(cm^{-1})$		
		$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=50 a_0$	$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=50 a_0$
$3p (j = 3/2)$	-24471,27	-24471,48	-24471,44	-24471,42	0,21	0,17	0,15
$3d (j = 3/2)$	-12276,75	-12277,22	-12277,22	-12277,22	0,47	0,47	0,47
$4p (j = 3/2)$	-11177,14	-11177,18	-11177,18	-11177,18	0,04	0,04	0,04
$4d (j = 3/2)$	-6900,86	-6903,49	-6903,49	-6903,49	2,63	2,63	2,63
$4f (j = 3/2)$	-6861,05	-6861,57	-6862,03	-6862,18	0,52	0,98	1,13
$5p (j = 3/2)$	-6406,86	-6407,01	-6407,01	-6407,01	0,15	0,15	0,15
$5d (j = 3/2)$	-4412,85	-4418,66	-4418,66	-4418,66	5,81	5,81	5,81
$5f (j = 3/2)$	-4392,05	-4394,42	-4394,42	-4394,42	2,37	2,37	2,37
$5g (j = 3/2)$	-4389,45	-4390,47	-4391,60	-4390,47	1,02	2,15	2,15
$6p (j = 3/2)$	-4151,89	-4152,04	-4152,04	-4152,07	0,15	0,15	0,18

TABLE 3.19 – Valeurs absolues des écarts par rapport aux énergies expérimentales pour $R = 10, 20$ et $50 a_0$ pour le Sodium.

• La base du sodium est décrite par 23 couples de coefficients (n, ζ) pour les états moléculaires $\Omega = \frac{3}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Delta$ (tableau Base du Sodium pour les états moléculaires $\Omega = \frac{3}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Delta$). Cette base se compose de $n_{vect}^\Delta(Na)_{j=\frac{3}{2}} = 102$ vecteurs elliptiques.

n	1	2	3	3	8	5	5	4	4	4	4	4	4	4	5
ζ	8,99	2,37	0,61	0,51	0,47	0,46	0,45	0,43	0,42	0,38	0,36	0,34	0,33	0,32	0,27

n	4	4	6	5	7	6	6	5
ζ	0,25	0,24	0,22	0,20	0,19	0,18	0,17	0,15

TABLE 3.20 – Base du Sodium pour les états moléculaires $\Omega = \frac{3}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Delta$.

Les tests de stabilité de la base du Sodium sont rassemblés dans ce tableau :

niveau atomique	$E_{exp}(cm^{-1})$	$E_{cal}(cm^{-1})$			$\Delta E^{SO}(cm^{-1})$		
		$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=100 a_0$	$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=100 a_0$
3d ($j = 3/2$)	-12276,75	-12276,97	-12276,97	-12276,75	0,22	0,22	0,30
4d ($j = 3/2$)	-6900,86	-6901,45	-6901,45	-6901,45	0,59	0,59	0,59
4f ($j = 3/2$)	-6861,05	-6862,06	-6862,06	-6862,16	1,01	1,01	1,11
5d ($j = 3/2$)	-4412,85	-4412,86	-4412,87	-4412,87	0,01	0,03	0,03
5f ($j = 3/2$)	-4392,05	-4392,21	-4392,21	-4392,21	0,16	0,16	0,16
5g ($j = 3/2$)	-4389,45	-4390,11	-4390,10	-4390,08	0,66	0,65	0,63

TABLE 3.21 – Valeurs absolues des écarts par rapport aux énergies expérimentales pour $R = 10, 20$ et $100 a_0$ pour le Sodium.

• $n_{vect}^{\Pi}(Rb)_{j=\frac{3}{2}} = 301$ vecteurs elliptiques forment la base du Rubidium (tableau (3.22)) constituée de 28 couples de coefficients (n, ζ) pour les états moléculaires $\Omega = \frac{3}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Pi$.

n	3	4	3	3	3	3	5	5	5	6	4	7	3	2
ζ	12,66	11,01	9,33	6,80	3,91	2,59	1,88	1,15	0,80	0,63	0,55	0,44	0,36	0,35
n	5	5	7	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
ζ	0,30	0,26	0,25	0,20	0,18	0,16	0,14	0,12	0,10	0,09	0,08	0,06	0,04	0,03

TABLE 3.22 – Base du Rubidium pour les états moléculaires $\Omega = \frac{3}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Pi$.

Les tests de stabilité de cette base sont reportés dans le tableau suivant.

niveau atomique	$E_{exp}(cm^{-1})$	$E_{cal}(cm^{-1})$			$\Delta E^{SO}(cm^{-1})$		
		$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=50 a_0$	$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=50 a_0$
5p ($j = 3/2$)	-20874,46	-20874,51	-20874,51	-20874,51	0,05	0,05	0,05
4d ($j = 3/2$)	-14335,57	-14336,15	-14336,15	-14336,15	0,58	0,58	0,58
6p ($j = 3/2$)	-9898,33	-9900,20	-9900,20	-9900,18	1,87	1,87	1,85
5d ($j = 3/2$)	-7987,50	-7990,07	-7990,11	-7990,17	2,57	2,61	2,67
4f ($j = 3/2$)	-6899,04	-6901,39	-6901,36	-6901,32	2,35	2,32	2,28
7p ($j = 3/2$)	-5820,88	-5827,22	-5827,22	-5827,22	6,34	6,34	6,34

TABLE 3.23 – Valeurs absolues des écarts par rapport aux énergies expérimentales pour $R = 10, 20$ et $50 a_0$ pour le Rubidium.

• La base du Rubidium pour les états moléculaires $\Omega = \frac{3}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Delta$ est décrite par 31 couples de coefficients (n, ζ) (tableau(3.24)). Cette dernière est formée de $n_{vect}^\Delta(Rb)_{j=\frac{3}{2}} = 138$ vecteurs elliptiques.

n	2	2	3	3	3	3	4	4	3	3	4	4	5	4	4	4
ζ	12,66	11,01	9,33	6,80	3,91	2,59	1,88	1,15	1,03	0,92	0,80	0,68	0,55	0,44	0,39	0,36
n	5	6	6	6	6	5	6	6	6	6	6	6	6	6	6	
ζ	0,30	0,26	0,25	0,24	0,20	0,18	0,16	0,14	0,12	0,10	0,09	0,08	0,06	0,04	0,03	

TABLE 3.24 – Base du Rubidium pour les états moléculaires $\Omega = \frac{3}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Delta$.

Les tests de stabilité de la base du Rubidium sont rassemblés dans le tableau suivant.

niveau atomique	$E_{exp}(cm^{-1})$	$E_{cal}(cm^{-1})$			$\Delta E^{SO}(cm^{-1})$		
		$R=10$ a_0	$R=20$ a_0	$R=50$ a_0	$R=10$ a_0	$R=20$ a_0	$R=50$ a_0
$4d (j = 3/2)$	-14336,01	-14337,26	-14337,31	-14337,31	1,25	1,30	1,30
$5d (j = 3/2)$	-7990,46	-7992,53	-7992,53	-7992,53	2,07	2,07	2,07
$4f (j = 3/2)$	-6899,04	-6902,15	-6902,15	-6902,17	3,11	3,11	3,13

TABLE 3.25 – Valeurs absolues des écarts par rapport aux énergies expérimentales pour $R = 10, 20$ et $50 a_0$ pour le Rubidium.

3.4.2.4 Symétrie moléculaire $\Omega = \frac{5}{2}$

• Pour les états moléculaires $\Omega = \frac{5}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Delta$, la base du Lithium (tableau (3.26)) est constituée de 13 couples de coefficients (n, ζ) et de $n_{vect}^\Delta(Li)_{j=\frac{5}{2}} = 38$ vecteurs elliptiques.

n	2	3	3	3	3	3	4	4	5	5	6	6	6
ζ	2,23	0,63	0,51	0,38	0,34	0,33	0,28	0,25	0,22	0,20	0,18	0,17	0,15

TABLE 3.26 – Base du Lithium pour les états moléculaires $\Omega = \frac{5}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Delta$.

Les tests de stabilité de la base du Lithium sont rassemblés dans le tableau suivant.

niveau atomique	$E_{exp}(cm^{-1})$	$E_{cal}(cm^{-1})$			$\Delta E^{SO}(cm^{-1})$		
		$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=50 a_0$	$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=50 a_0$
$3d (j = 5/2)$	-12204,07	-12204,08	-12204,08	-12204,19	0,01	0,01	0,12
$4d (j = 5/2)$	-6863,83	-6863,96	-6863,96	-6863,96	0,13	0,13	0,13

TABLE 3.27 – Valeurs absolues des écarts par rapport aux énergies expérimentales pour $R = 10, 20$ et $50 a_0$ pour le Lithium.

• La base du Lithium (tableau (3.28)) pour les états moléculaires $\Omega = \frac{5}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Phi$ est formée de 13 couples de coefficients (n, ζ) et de $n_{vect}^\Phi(Li)_{j=\frac{5}{2}} = 23$ vecteurs elliptiques.

n	2	3	3	3	3	3	4	4	5	5	6	6	6
ζ	2,23	0,63	0,51	0,38	0,34	0,33	0,28	0,25	0,22	0,20	0,18	0,17	0,15

TABLE 3.28 – Base du Lithium pour les états moléculaires $\Omega = \frac{5}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Phi$.

Les tests sont regroupés dans le tableau suivant :

niveau atomique	$E_{exp}(cm^{-1})$	$E_{cal}(cm^{-1})$			$\Delta E^{SO}(cm^{-1})$		
		$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=50 a_0$	$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=50 a_0$
$4f (j = 5/2)$	-6856,99	-6857,46	-6857,46	-6857,46	0,47	0,47	0,47

TABLE 3.29 – Valeurs absolues des écarts par rapport aux énergies expérimentales pour $R = 10, 20$ et $50 a_0$ pour le Lithium.

• 23 couples de coefficients (n, ζ) sont nécessaires pour représenter le Sodium pour les états moléculaires $\Omega = \frac{5}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Delta$ (tableau Base du Sodium pour les états moléculaires $\Omega = \frac{5}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Delta$). Cette base se compose de $n_{vect}^\Delta(Na)_{j=\frac{5}{2}} = 102$ vecteurs elliptiques.

n	1	2	3	3	8	5	5	4	4	4	4	4	4	4	5
ζ	8,99	2,37	0,61	0,51	0,47	0,46	0,45	0,43	0,42	0,38	0,36	0,34	0,33	0,32	0,27

n	4	4	6	5	7	6	6	5
ζ	0,25	0,24	0,22	0,20	0,19	0,18	0,17	0,15

TABLE 3.30 – Base du Sodium pour les états moléculaires $\Omega = \frac{5}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Delta$.

niveau atomique	$E_{exp}(cm^{-1})$	$E_{cal}(cm^{-1})$			$\Delta E^{SO}(cm^{-1})$		
		$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=50 a_0$	$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=50 a_0$
3d ($j = 5/2$)	-12276,80	-12277,01	-12277,01	-12277,05	0,21	0,21	0,25
4d ($j = 5/2$)	-6900,90	-6900,96	-6900,96	-6900,96	0,06	0,06	0,06
4f ($j = 5/2$)	-6861,05	-6862,02	-6862,02	-6862,02	0,97	0,97	0,97
5d ($j = 5/2$)	-4412,87	-4413,09	-4413,09	-4413,09	0,22	0,22	0,22
5f ($j = 5/2$)	-4392,05	-4392,21	-4392,21	-4392,21	0,16	0,16	0,16
5g ($j = 5/2$)	-4389,45	-4390,06	-4390,06	-4390,48	0,61	0,61	1,03

TABLE 3.31 – Valeurs absolues des écarts par rapport aux énergies expérimentales pour $R = 10, 20$ et $50 a_0$ pour le Sodium.

• Pour les états moléculaires $\Omega = \frac{5}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Phi$, 21 couples de coefficients (n, ζ) sont nécessaires pour décrire de Sodium (tableau Base du Sodium pour les états moléculaires $\Omega = \frac{5}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Delta$), ce qui correspond à une base de $n_{vect}^{\Phi}(Na)_{j=\frac{5}{2}} = 55$ vecteurs elliptiques.

Les tests de stabilité reportés dans le tableau suivant.

niveau atomique	$E_{exp}(cm^{-1})$	$E_{cal}(cm^{-1})$			$\Delta E^{SO}(cm^{-1})$		
		$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=50 a_0$	$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=50 a_0$
4f ($j = 5/2$)	-6861,05	-6861,23	-6861,20	-6861,17	0,18	0,15	0,12
5f ($j = 5/2$)	-4392,05	-4392,68	-4392,68	-4392,70	0,63	0,63	0,65
5g ($j = 5/2$)	-4389,45	-4390,44	-4390,47	-4390,47	0,99	1,02	1,02

TABLE 3.32 – Valeurs absolues des écarts par rapport aux énergies expérimentales pour $R = 10, 20$ et $50 a_0$ pour le Sodium.

• La base du Rubidium pour les états moléculaires $\Omega = \frac{5}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Delta$ est représentée par 31 couples de coefficients (n, ζ) (tableau(3.33)) et de $n_{vect}^{\Delta}(Rb)_{j=\frac{5}{2}} = 138$ vecteurs elliptiques.

n	2	2	3	3	3	3	4	4	3	3	4	4	5	4	4	4
ζ	12,66	11,01	9,33	6,80	3,91	2,59	1,88	1,15	1,03	0,92	0,80	0,68	0,55	0,44	0,39	0,36
n	5	6	6	6	6	5	6	6	6	6	6	6	6	6		
ζ	0,30	0,26	0,25	0,24	0,20	0,18	0,16	0,14	0,12	0,10	0,09	0,08	0,06	0,04	0,03	

TABLE 3.33 – Base du Rubidium pour les états moléculaires $\Omega = \frac{5}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Delta$.

Les tests de stabilité de cette base sont reportés dans le tableau ci-après.

niveau atomique	$E_{exp}(cm^{-1})$	$E_{cal}(cm^{-1})$			$\Delta E^{SO}(cm^{-1})$		
		$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=50 a_0$	$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=50 a_0$
$4d (j = 5/2)$	-14335,57	-14336,05	-14336,09	-14336,09	0,48	0,42	0,42
$5d (j = 5/2)$	-7987,50	-7989,51	-7989,51	-7989,51	2,01	2,01	2,01
$4f (j = 5/2)$	-6899,04	-6902,30	-6902,31	-6902,30	3,26	3,27	3,26

TABLE 3.34 – Valeurs absolues des écarts par rapport aux énergies expérimentales pour $R = 10, 20$ et $50 a_0$ pour le Rubidium.

• La base du Rubidium est décrite par 29 couples de coefficients (n, ζ) (tableau (3.35)) pour les états moléculaires $\Omega = \frac{5}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Phi$. Elle est constituée de $n_{vect}^\Phi(Rb)_{j=\frac{5}{2}} = 63$ vecteurs elliptiques.

n	2	2	3	3	3	3	4	4	3	3	4	4	5	3	2	2
ζ	12,66	11,01	9,33	6,80	3,91	2,59	1,88	1,15	1,03	0,92	0,80	0,68	0,55	0,44	0,39	0,36

n	4	5	5	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
ζ	0,30	0,25	0,20	0,18	0,16	0,14	0,12	0,10	0,09	0,08	0,06	0,04	0,03

TABLE 3.35 – Base du Rubidium pour les états moléculaires $\Omega = \frac{5}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Phi$.

Le tableau suivant regroupe les tests de validité de cette base.

niveau atomique	$E_{exp}(cm^{-1})$	$E_{cal}(cm^{-1})$			$\Delta E^{SO}(cm^{-1})$		
		$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=50 a_0$	$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=50 a_0$
$4f (j = 5/2)$	-6898,43	-6898,10	-6898,10	-6898,10	0,30	0,30	0,30

TABLE 3.36 – Valeurs absolues des écarts par rapport aux énergies expérimentales pour $R = 10, 20$ et $50 a_0$ pour le Rubidium.

3.4.2.5 Symétrie moléculaire $\Omega = \frac{7}{2}$

• Pour les états moléculaires $\Omega = \frac{7}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Phi$, la base du Lithium (tableau (3.37)) se compose de 13 couples de coefficients (n, ζ) et de $n_{vect}^\Phi(Li)_{j=\frac{7}{2}} = 23$ vecteurs elliptiques.

n	2	3	3	3	3	3	4	4	5	5	6	6	6
ζ	2,23	0,63	0,51	0,38	0,34	0,33	0,28	0,25	0,22	0,20	0,18	0,17	0,15

TABLE 3.37 – Base du Lithium pour les états moléculaires $\Omega = \frac{7}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Phi$.

Les tests sont regroupés dans le tableau suivant :

niveau atomique	$E_{exp}(cm^{-1})$	$E_{cal}(cm^{-1})$			$\Delta E^{SO}(cm^{-1})$		
		$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=50 a_0$	$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=50 a_0$
$4f (j = 7/2)$	-6856,99	-6857,26	-6857,26	-6857,26	0,27	0,27	0,27

TABLE 3.38 – Valeurs absolues des écarts par rapport aux énergies expérimentales pour $R = 10, 20$ et $50 a_0$ pour le Lithium.

• Pour les états moléculaires $\Omega = \frac{7}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Phi$, 21 couples de coefficients (n, ζ) et $n_{vect}^\Phi(Na)_{j=\frac{7}{2}} = 55$ vecteurs elliptiques sont nécessaires pour décrire le Sodium (tableau (3.39)) .

n	1	2	8	5	5	4	4	4	4	4	4	4	5
ζ	8,99	2,37	0,47	0,46	0,45	0,43	0,42	0,38	0,36	0,34	0,33	0,32	0,27

n	4	4	6	5	7	6	6	5
ζ	0,25	0,24	0,22	0,20	0,19	0,18	0,17	0,15

TABLE 3.39 – Base du Sodium pour les états moléculaires $\Omega = \frac{7}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Phi$.

Les tests de cette base sont reportés dans le tableau suivant.

niveau atomique	$E_{exp}(cm^{-1})$	$E_{cal}(cm^{-1})$			$\Delta E^{SO}(cm^{-1})$		
		$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=50 a_0$	$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=50 a_0$
$4f (j = 7/2)$	-6861,05	-6861,25	-6861,19	-6861,21	0,20	0,14	0,16
$5f (j = 7/2)$	-4392,05	-4392,66	-4392,66	-4392,66	0,61	0,61	0,61
$5g (j = 7/2)$	-4389,45	-4390,49	-4390,49	-4390,49	1,04	1,04	1,04

TABLE 3.40 – Valeurs absolues des écarts par rapport aux énergies expérimentales pour $R = 10, 20$ et $50 a_0$ pour le Sodium.

• L'utilisation de 29 couples de coefficients (n, ζ) permet de décrire la base du Rubidium (tableau (3.41)) pour les états moléculaires $\Omega = \frac{7}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Phi$. Elle est formée de $n_{vect}^\Phi(Rb)_{j=\frac{7}{2}} = 63$ vecteurs elliptiques.

n	2	2	3	3	3	3	4	4	3	3	4	4	5	3	2	2
ζ	12,66	11,01	9,33	6,80	3,91	2,59	1,88	1,15	1,03	0,92	0,80	0,68	0,55	0,44	0,39	0,36

n	4	5	5	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
ζ	0,30	0,25	0,20	0,18	0,16	0,14	0,12	0,10	0,09	0,08	0,06	0,04	0,03

TABLE 3.41 – Base du Rubidium pour les états moléculaires $\Omega = \frac{7}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Phi$.

Le tableau suivant rassemble les tests pour cette base du Rubidium.

niveau atomique	$E_{exp}(cm^{-1})$	$E_{cal}(cm^{-1})$			$\Delta E^{SO}(cm^{-1})$		
		$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=50 a_0$	$R=10 a_0$	$R=20 a_0$	$R=50 a_0$
$4f(j = 7/2)$	-6898,43	-6898,02	-6898,02	-6898,02	0,31	0,31	0,31

TABLE 3.42 – Valeurs absolues des écarts par rapport aux énergies expérimentales pour $R = 10, 20$ et $50 a_0$ pour le Rubidium.

Pour les symétries moléculaires étudiés $\Omega = \frac{1}{2}$, $\Omega = \frac{3}{2}$, $\Omega = \frac{5}{2}$ et $\Omega = \frac{7}{2}$, les deux objectifs que nous nous étions imposés dans la recherche des bases des différents alcalins sont réalisés, les bases sont stables en fonction de la variation de la distance internucléaire R , et les écarts entre les énergies calculées et les énergies expérimentales sont faibles (inférieurs à $0,50 cm^{-1}$ pour le premier état de chaque symétrie et inférieurs à $10 cm^{-1}$ pour l'ensemble des états étudiés par symétrie) pour le Lithium, le Sodium et le Rubidium. Toutefois, pour les états $Na(4f(j = \frac{1}{2}))$ et $Rb(7p(j = \frac{1}{2}))$, les écarts demeurent supérieurs à ces valeurs. Ni l'ajout de couples (n, ζ) , ni la modification des paramètres du potentiel modèle ne nous ont permis d'améliorer ces écarts.

De plus, quelque soit l'alcalin étudié et pour une même symétrie moléculaire, les valeurs des coefficients (n, ζ) sont inchangées lorsque j varie selon les deux valeurs possibles par symétrie.

Avec ces bases nous pouvons réaliser des calculs moléculaires en considérant l'interaction Spin-Orbite pour des distances interatomiques R comprises entre 2 et $50 a_0$ pour de nombreux états excités 24Ω pour LiHe, 50Ω pour NaHe et 29Ω pour RbHe.

3.5 Conclusion

Pour les états moléculaires étudiés $\Omega = \frac{1}{2}$, $\Omega = \frac{3}{2}$, $\Omega = \frac{5}{2}$ et $\Omega = \frac{7}{2}$, les bases incluant l'effet de l'interaction Spin-Orbite pour les molécules LiHe, NaHe et RbHe pour des états se

dissociant respectivement entre $\text{Li}(2s_{1/2})+\text{He}$ à $\text{Li}(4d_{5/2})+\text{He}$, $\text{Na}(3s_{1/2})+\text{He}$ à $\text{Na}(7s_{1/2})+\text{He}$ et $\text{Rb}(5s_{1/2})+\text{He}$ à $\text{Rb}(7p_{3/2})+\text{He}$ ont été déterminées. La précision sur les énergies de dissociation pour l'ensemble des différents états de chaque symétrie (Ω) est reportée dans le tableau suivant à $50 a_0$.

Molécule	$\Delta E_{moyen}^{SO} (cm^{-1})$			
	$\Omega = \frac{1}{2}$	$\Omega = \frac{3}{2}$	$\Omega = \frac{5}{2}$	$\Omega = \frac{7}{2}$
LiHe	1,76	0,26	0,30	0,27
NaHe	1,95	1,51	0,45	0,61
RbHe	4,33	2,17	1,50	0,31

TABLE 3.43 – Ecarts énergétiques moyens à $R = 50 a_0$ observés pour chaque symétrie Ω .

La précision des niveaux atomiques avec Spin-Orbite, nous permet d'envisager une bonne description des courbes d'énergie potentielle pour les états se dissociant vers les 8 premières asymptotes des 3 exciplexes considérés. Les résultats sont présentés dans le chapitre 4.

Chapitre 4

Résultats et discussion avec Spin-Orbite

Nous avons déterminé les courbes d'énergie potentielle de tous les états moléculaires Ω corrélés aux asymptotes de $Li(2s_{1/2})+He$ à $Li(4d_{5/2})+He$, de $Na(3s_{1/2})+He$ à $Na(7s_{1/2})+He$ et de $Rb(5s_{1/2})+He$ à $Rb(7p_{3/2})+He$ pour un large domaine de distances internucléaires ($2a_0 \leq R \leq 50a_0$).

Pour les trois exciplexes LiHe, NaHe et RbHe, les courbes d'énergie potentielle et les constantes spectroscopiques associées à l'état fondamental et aux états excités $\Omega = \frac{1}{2}$, $\Omega = \frac{3}{2}$, $\Omega = \frac{5}{2}$ et $\Omega = \frac{7}{2}$ seront présentées ci-après et seront comparées aux données de la littérature.

Pour les états dont les courbes présentent un puits de potentiel, nous avons déterminé les constantes spectroscopiques pour chaque exciplexe (R_e , D_e et T_e).

L'ensemble des données numériques relatif aux courbes d'énergie potentielle est reporté dans une base de données disponible sur demande.

4.1 Résultats pour LiHe

4.1.1 Etat fondamental

Aucune étude théorique ou expérimentale n'a été réalisée sur l'état fondamental de LiHe en tenant compte de l'interaction Spin-Orbite. Les résultats obtenus dans le cadre de ce travail sont reportés sur le graphique suivant :

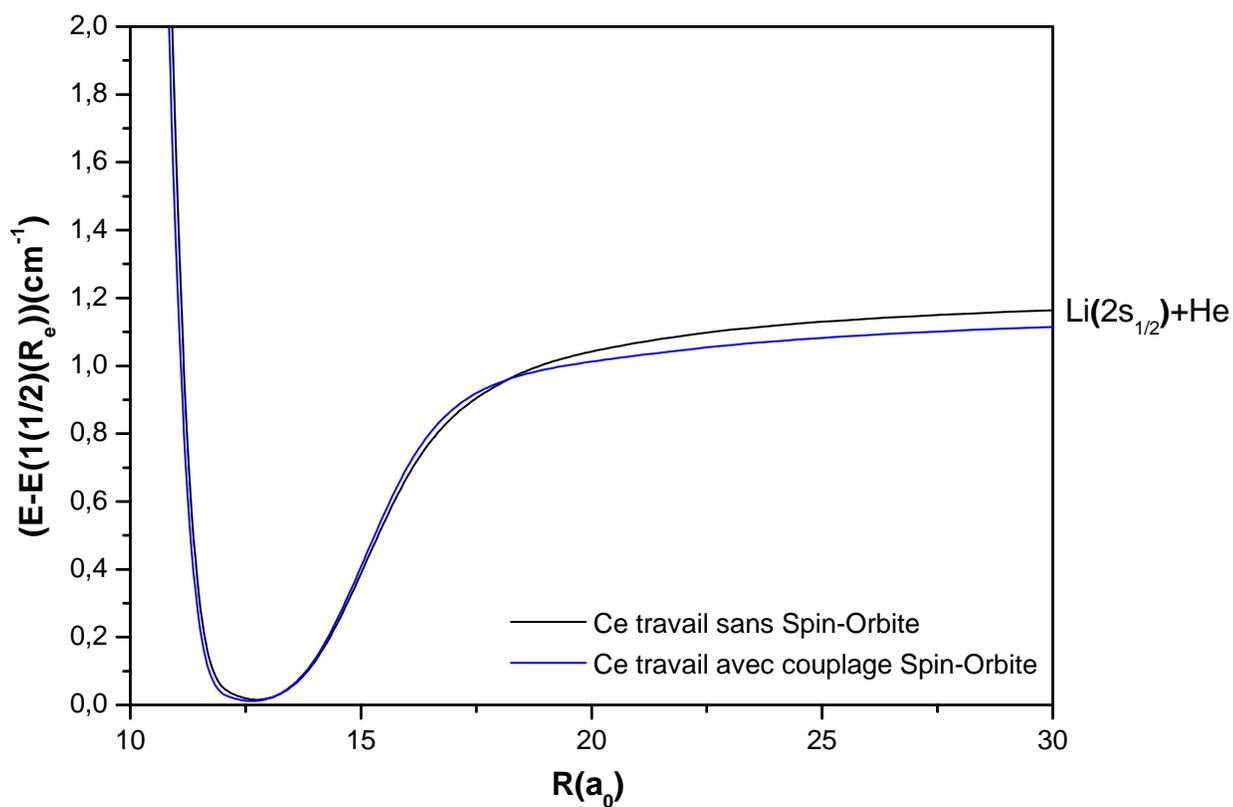


FIGURE 4.1 – Comparaison des courbes d'énergie potentielle de l'état fondamental de LiHe avec et sans Spin-Orbite.

Pour représenter ces deux courbes sur le même graphique l'énergie de référence est celle du niveau fondamental avec Spin-Orbite. L'influence du Spin-Orbite est faible pour cet état,

les courbes présente une allure identique. Dans le cas de l'état fondamental, on s'attendrait à avoir une influence de l'effet Spin-Orbite qui soit nulle (car le moment cinétique orbital vaut zéro). Cependant, un léger décalage de $0,06\text{cm}^{-1}$ est observé pour les études avec et sans Spin-Orbite pour une distance de $30 a_0$. En effet, pour l'étude sans couplage Spin-Orbite, les bases et les potentiels sont ajustés sur l'énergie moyennée selon les différentes valeurs de j alors que les énergies considérées ne sont pas moyennées et sont celles qui correspondent à chaque valeur de j lorsque le Spin-Orbite est considéré.

Les valeurs des constantes spectroscopiques R_e et D_e déterminées dans le cadre de ce travail sont reportées dans le tableau ci-dessous :

$n(\Omega = \frac{1}{2})$	ETAT MOLÉCULAIRE PARENT	Etude	$R_e(a_0)$	$D_e(\text{cm}^{-1})$
1	$1^2\Sigma^+(Li(2s) + He)$	Expérience Dehmer <i>et al.</i> (1972) [3]	11,40	1,14
		Ce travail avec Spin-Orbite	11,40	1,17
		Ce travail sans Spin-Orbite	11,67	1,22

TABLE 4.1 – Constantes spectroscopiques de l'état moléculaire fondamental de LiHe.

Par rapport à la première étude, la valeur de la position d'équilibre R_e déterminée avec Spin-Orbite est plus faible mais elle est identique à la valeur expérimentale obtenue par Dehmer *et al.* [3]. L'énergie de dissociation D_e est inférieure à la valeur déterminée dans la première partie et elle est en meilleur accord avec la valeur expérimentale de Dehmer *et al.* [3].

4.1.2 Etats excités

4.1.2.1 Les états de symétrie moléculaire $\Omega = \frac{1}{2}$

Les courbes d'énergie potentielle associées aux états $\Omega = \frac{1}{2}$ parents de la symétrie $^2\Sigma^+$ sont représentées sur le graphique suivant :

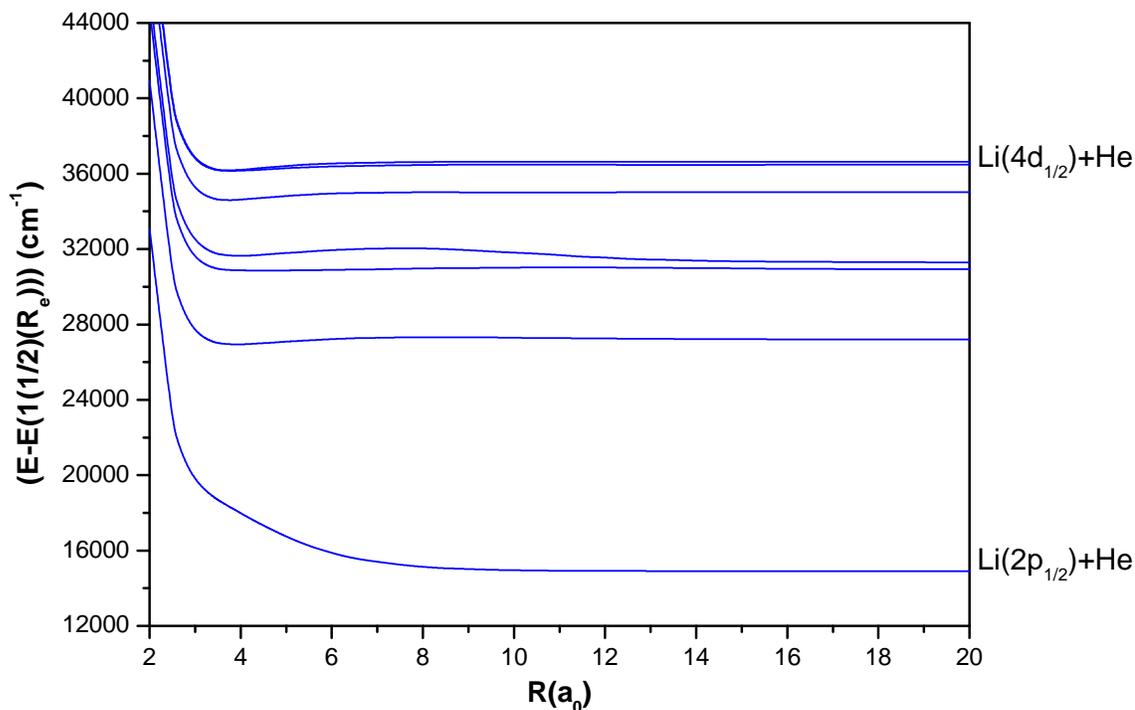


Figure 4.2: Courbes d'énergie potentielle des états $\Omega = \frac{1}{2}$ parents de la symétrie $^2\Sigma^+$ de LiHe.

Ces courbes présentent des puits d'énergie potentielle et des barrières de potentiel et certaines d'entre elles sont répulsives. Les valeurs des constantes spectroscopiques R_e , D_e et T_e associées aux minima sont reportées dans le tableau suivant :

$n(\Omega = \frac{1}{2})$	ETAT MOLÉCULAIRE PARENT	$R_e(a_0)$	$D_e(cm^{-1})$	$T_e(cm^{-1})$
2	$2^2\Sigma^+(Li(2p) + He)$	14,32	2,82	14905
3	$3^2\Sigma^+(Li(3s) + He)$	3,90	260	27207
4	$4^2\Sigma^+(Li(3p) + He)$	7,30	72	30932
5	$5^2\Sigma^+(Li(3d) + He)$	4,00	412	31286
6	$6^2\Sigma^+(Li(4s) + He)$	3,78	407	35012
7	$7^2\Sigma^+(Li(4p) + He)$	3,84	309	36469
8	$8^2\Sigma^+(Li(4d) + He)$	3,73	448	36628

TABLE 4.2 – Constantes spectroscopiques des états moléculaires $\frac{1}{2}$ de LiHe parents de la symétrie $^2\Sigma^+$.

Les valeurs des constantes spectroscopiques R_e , D_e et T_e des états $^2\Sigma^+$ déterminées sans Spin-Orbite (chapitre 2) sont semblables à celles des états $\Omega = \frac{1}{2}$ parents de la symétrie $^2\Sigma^+$. Des différences sont observées entre l'état $2(\frac{1}{2})$ et son état parent $2^2\Sigma^+(Li(2p) + He)$, le rayon d'équilibre vaut 14,32 a_0 avec Spin-Orbite et 17,36 a_0 sans. L'énergie de dissociation vaut 2,82 cm^{-1} avec Spin-orbite et 1,11 cm^{-1} sans Spin Orbite.

Pour la molécule LiHe les seules données disponibles dans la littérature sont les courbes d'énergie potentielles de Pascale *et al.* [1] avec Spin-Orbite. De plus, aucune donnée numérique des résultats de Pascale *et al.* [1] n'est disponible. Nous avons donc tenté d'extraire des données numériques des courbes présentes dans cet article. La comparaison effectuée ici n'a donc qu'un caractère purement qualitatif.

$n(\Omega = \frac{1}{2})$	ETAT MOLÉCULAIRE PARENT	$R_e(a_0)$		$D_e(cm^{-1})$	
		Ce travail	Pascale <i>et al.</i> [1]	Ce travail	Pascale <i>et al.</i> [1]
4	$4^2\Sigma^+(Li(3p) + He)$	7,30	11,96	73	46

TABLE 4.3 – Comparasion des constantes spectroscopiques de l'état $4(\frac{1}{2})$.

Des différences sont observées entre les données déterminées dans le cadre de ce travail et celles déduites des courbes de Pascale *et al.* [1] ($\Delta R_e = 4,66 a_0$ et $\Delta D_e = 27 cm^{-1}$).

Certaines courbes d'énergie potentielle associées aux états $\Omega = \frac{1}{2}$ parents de la symétrie $^2\Sigma^+$ présentent des barrières de potentiel :

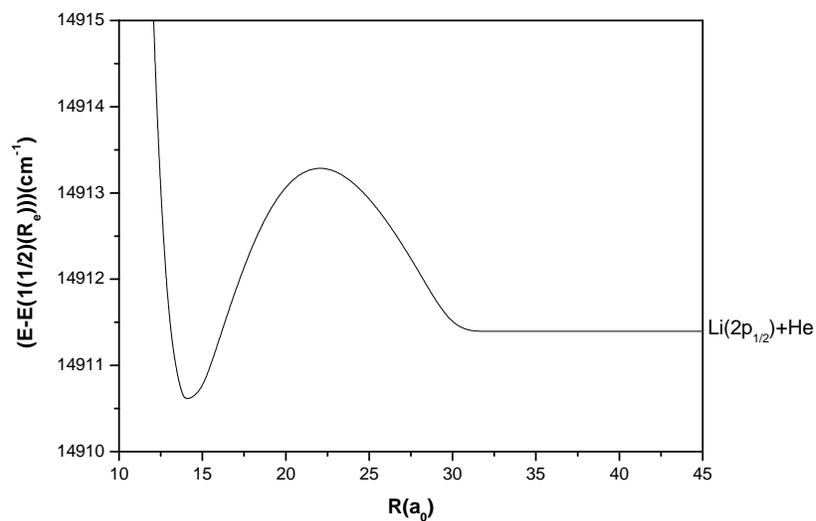


FIGURE 4.3 – (a) Barrière de potentiel pour les états $(\frac{1}{2})$ parents de la symétrie ${}^2\Sigma^+$ pour LiHe .

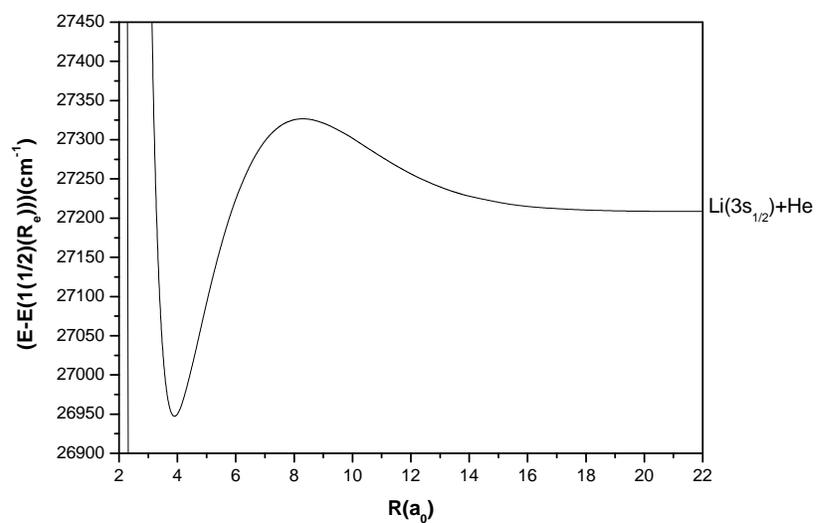


FIGURE 4.4 – (b) : Barrière de potentiel pour les états $(\frac{1}{2})$ parents de la symétrie ${}^2\Sigma^+$ pour LiHe .

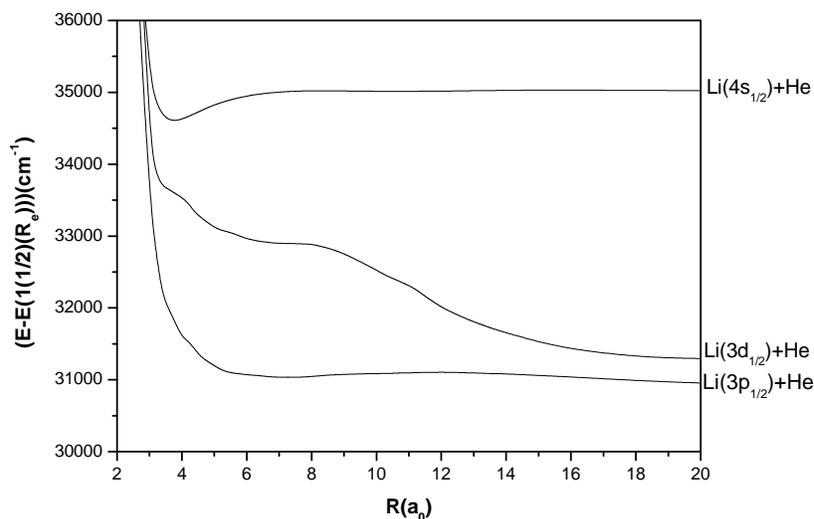


FIGURE 4.5 – (c) : Barrières de potentiel pour les états $(\frac{1}{2})$ parents de la symétrie ${}^2\Sigma^+$ pour LiHe.

Les positions et les hauteurs de ces barrières sont reportées dans le tableau suivant :

$n(\Omega = \frac{1}{2})$	ETAT MOLÉCULAIRE PARENT	Position (a_0)	Hauteur (cm^{-1})
2	$2^2\Sigma^+(Li(2p) + He)$	21,78	2,72
3	$3^2\Sigma^+(Li(3s) + He)$	8,26	117,23
4	$4^2\Sigma^+(Li(3p) + He)$	12,35	172,73
6	$6^2\Sigma^+(Li(4s) + He)$	8,26	7,34
6	$6^2\Sigma^+(Li(4s) + He)$	15,83	10,90
7	$7^2\Sigma^+(Li(4p) + He)$	9,99	13,56
7	$7^2\Sigma^+(Li(4p) + He)$	19,89	16,59
8	$8^2\Sigma^+(Li(4d) + He)$	9,77	12,80

TABLE 4.4 – Barrières de potentiel pour les états moléculaires $(\frac{1}{2})$ parents de la symétrie ${}^2\Sigma^+$ de LiHe.

Les états excités $3(\frac{1}{2})$ et $4(\frac{1}{2})$ présentent des barrières de potentiel de hauteurs supérieures à 100 cm^{-1} . Au contraire, les trois états $2(\frac{1}{2})$, $6(\frac{1}{2})$ et $8(\frac{1}{2})$ présentent des barrières de hauteurs très faibles ($\sim 10\text{ cm}^{-1}$). Les hauteurs de barrières de potentiel observées pour les autres états varient de 11 à 17 cm^{-1} .

Les courbes d'énergie potentielle associées aux états $\Omega = \frac{1}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Pi$ sont représentées sur le graphique suivant :

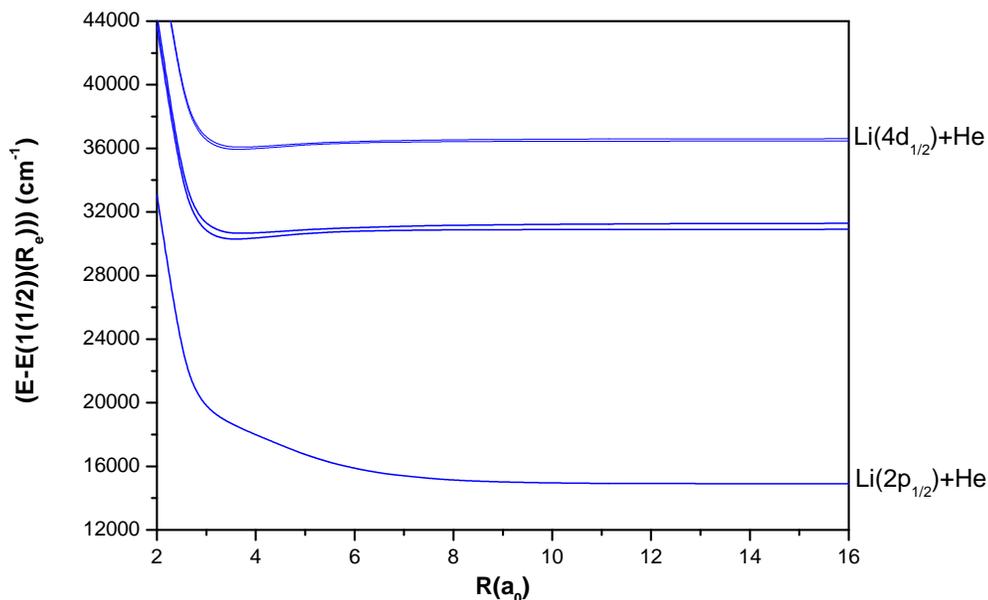


Figure 4.6: Courbes d'énergie potentielle des états $\Omega = \frac{1}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Pi$ de LiHe.

Les valeurs des constantes spectroscopiques R_e , D_e et T_e associées à ces états sont rassemblées dans le tableau ci-après :

$n(\Omega = \frac{1}{2})$	ETAT MOLÉCULAIRE PARENTS	$R_e(a_0)$	$D_e(cm^{-1})$	$T_e(cm^{-1})$
1	$1^2\Pi(Li(2p) + He)$	14,32	2,82	14905
2	$2^2\Pi(Li(3p) + He)$	7,30	72	30933
3	$3^2\Pi(Li(3d) + He)$	4,00	412	31286
4	$4^2\Pi(Li(4p) + He)$	3,69	389	36470
5	$5^2\Pi(Li(4d) + He)$	3,67	501	36624

TABLE 4.5 – Constantes spectroscopiques des états ($\frac{1}{2}$) de LiHe parents de la symétrie ${}^2\Pi$.

La valeur de la constante spectroscopique D_e de l'état $3(\frac{1}{2})$ parent de la symétrie ${}^2\Pi$ diffère fortement de celle de l'état $1^2\Pi(Li(3d) + He)$ ($D_e = 633 cm^{-1}$). Un écart énergétique

$\Delta E = 221 \text{ cm}^{-1}$ est observé. La prise en compte du couplage Spin-Orbite a une grande influence sur l'état $3(\frac{1}{2})$ parent de la symétrie ${}^2\Pi$.

4.1.2.2 Les états de symétrie moléculaire $\Omega = \frac{3}{2}$

Les courbes d'énergie potentielle associées aux états $\Omega = \frac{3}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Pi$ sont représentées sur le graphique ci-après :

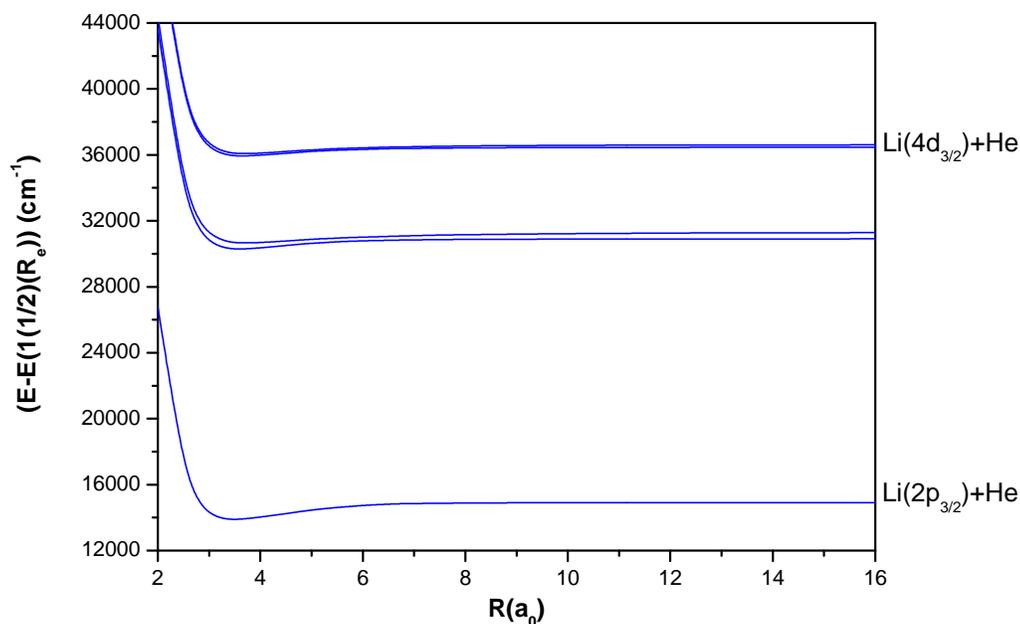


Figure 4.7: Courbes d'énergie potentielle des états $\Omega = \frac{3}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Pi$ de LiHe.

Les valeurs des constantes spectroscopiques R_e , D_e et T_e associées à ces états sont reportées dans le tableau suivant.

$n(\Omega = \frac{3}{2})$	ETAT MOLÉCULAIRE	$R_e(a_0)$	$D_e(cm^{-1})$	$T_e(cm^{-1})$
1	$1^2\Pi(Li(2p) + He)$	3,52	1013	14905
2	$2^2\Pi(Li(3p) + He)$	3,52	621	30924
3	$3^2\Pi(Li(3d) + He)$	3,60	522	31284
4	$4^2\Pi(Li(4p) + He)$	3,53	516	36473
5	$5^2\Pi(Li(4d) + He)$	3,54	520	36625

TABLE 4.6 – Constantes spectroscopiques des états ($\frac{3}{2}$) de LiHe parents de la symétrie ${}^2\Pi$.

La valeur de la constante spectroscopique D_e de l'état $3(\frac{3}{2})$ parent de la symétrie $^2\Pi$ diffère fortement de celle de l'état $1^2\Pi(Li(3d) + He)$ ($D_e = 633 \text{ cm}^{-1}$). Un écart énergétique $\Delta E = 111 \text{ cm}^{-1}$ est observé. La prise en compte du couplage Spin-Orbite a une grande influence sur l'état $3(\frac{3}{2})$ parent de la symétrie $^2\Pi$.

Sur le graphique suivant sont représentées les courbes d'énergie potentielle associées aux états $\Omega = \frac{3}{2}$ parents de la symétrie $^2\Delta$:

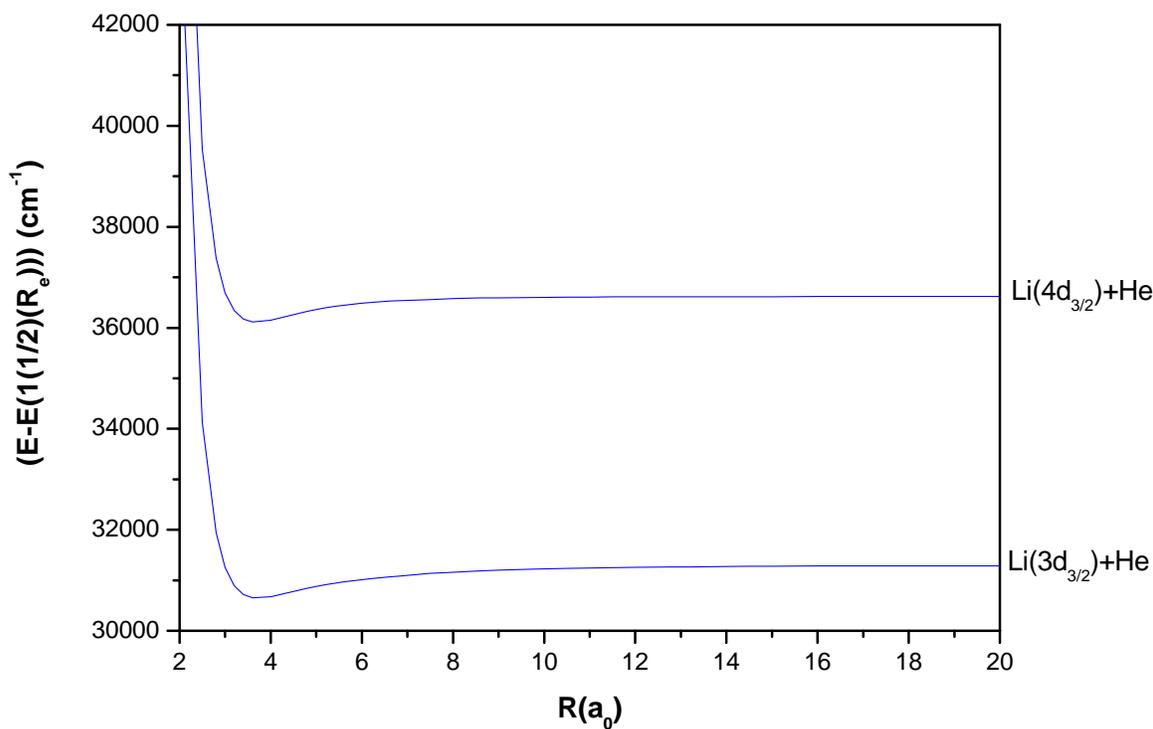


Figure 4.8: Courbes d'énergie potentielle des états $\Omega = \frac{3}{2}$ parents de la symétrie $^2\Delta$ de LiHe.

Les valeurs des constantes spectroscopiques R_e , D_e et T_e associées aux états $\Omega = \frac{3}{2}$ parents de la symétrie $^2\Delta$ sont reportées dans le tableau suivant :

$n(\Omega = \frac{3}{2})$	ETAT MOLÉCULAIRE PARENT	$R_e(a_0)$	$D_e(cm^{-1})$	$T_e(cm^{-1})$
1	$1^2\Delta(Li(3d) + He)$	3,60	516	31284
2	$2^2\Delta(Li(4d) + He)$	3,64	511	36625

TABLE 4.7 – Constantes spectroscopiques des états $(\frac{3}{2})$ de LiHe parents de la symétrie $^2\Delta$.

La valeur de la constante spectroscopique D_e de l'état $1(\frac{3}{2})$ parent de la symétrie $^2\Delta$ diffère fortement de celle de l'état $1^2\Delta(Li(3d) + He)$ ($D_e = 569 cm^{-1}$). Un écart énergétique $\Delta E = 53 cm^{-1}$ est observé. L'état $1(\frac{3}{2})$ parent de la symétrie $^2\Delta$ est très influencé par la prise en compte du couplage Spin-Orbite.

4.1.2.3 Les états de symétrie moléculaire $\Omega = \frac{5}{2}$

Les courbes d'énergie potentielle associées aux états $\Omega = \frac{5}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Delta$ sont représentées sur le graphique ci-après :

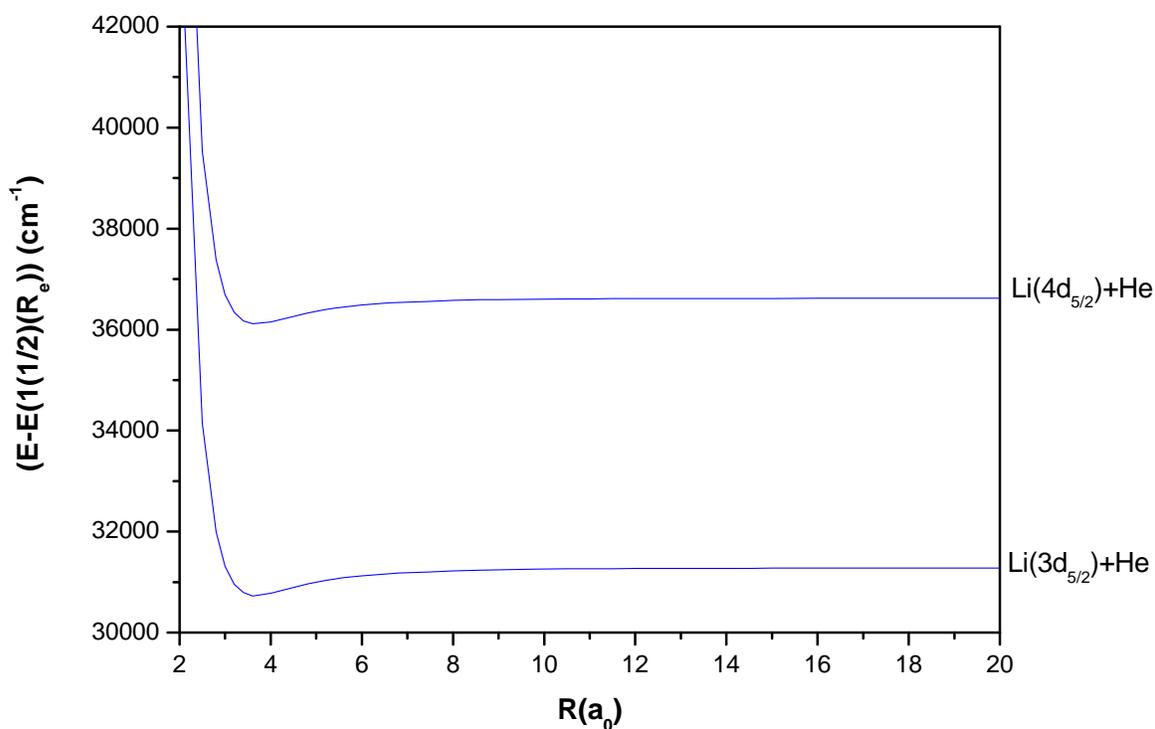


Figure 4.9: Courbes d'énergie potentielle des états $\Omega = \frac{5}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Delta$ de LiHe.

Les valeurs des constantes spectroscopiques R_e , D_e et T_e associées à ces états sont reportées dans le tableau suivant.

$n(\Omega = \frac{5}{2})$	ÉTAT MOLÉCULAIRE PARENT	$R_e(a_0)$	$D_e(cm^{-1})$	$T_e(cm^{-1})$
1	${}^1{}^2\Delta(Li(3d) + He)$	3,64	445	31284
2	${}^2{}^2\Delta(Li(4d) + He)$	3,74	501	36625

TABLE 4.8 – Constantes spectroscopiques des états ($\frac{5}{2}$) de LiHe parents de la symétrie ${}^2\Delta$.

La valeur de la constante spectroscopique D_e de l'état $1(\frac{5}{2})$ parent de la symétrie ${}^2\Delta$, diffère fortement de celles de l'état $1{}^2\Delta(\text{Li}(3d) + \text{He})$ ($D_e = 569 \text{ cm}^{-1}$). Un écart énergétique $\Delta E = 124 \text{ cm}^{-1}$ est ainsi observé. L'état $1(\frac{5}{2})$ parent de la symétrie ${}^2\Delta$, est très influencé par la prise en compte du couplage Spin-Orbite.

Bien qu'aucune valeur numérique n'est donnée dans l'étude Pascale *et al.* [1], la comparaison des courbes d'énergie potentielle déterminées dans le cadre de ce travail avec les courbes obtenues par Pascale *et al.* [1], nous conforte dans la validité de nos résultats car ces courbes présentent des allures similaires.

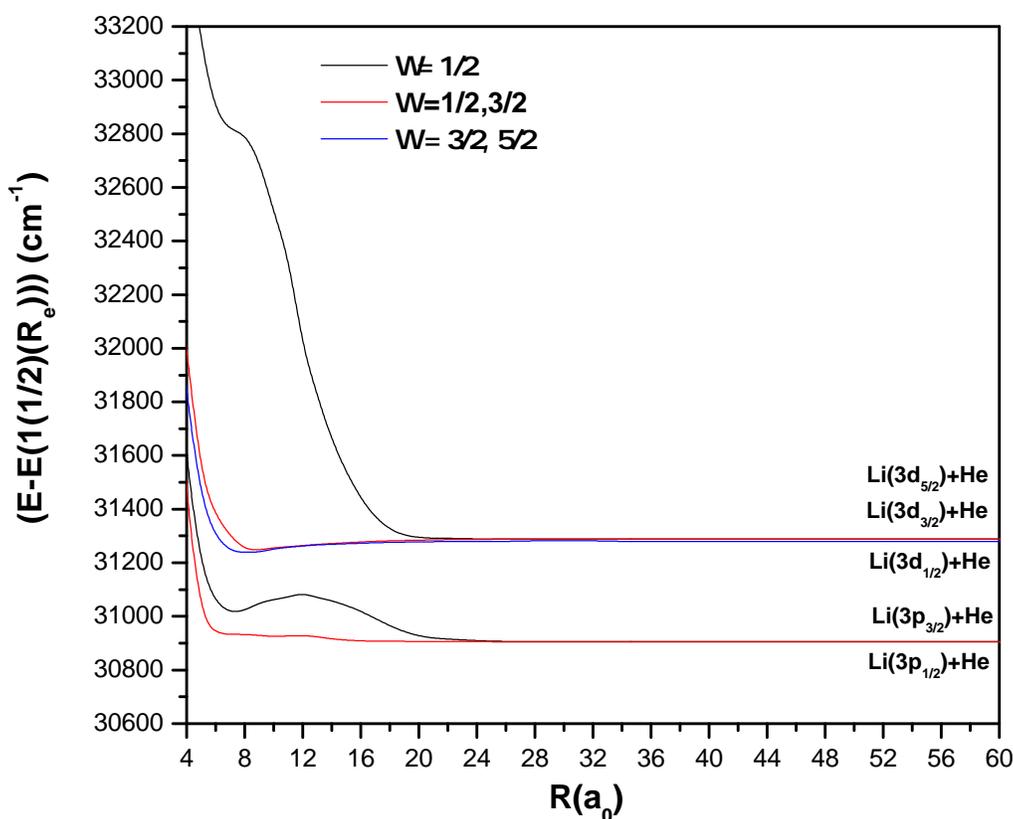


FIGURE 4.10 – (a) Comparasion des courbes d'énergie potentielle de LiHe : Ce travail

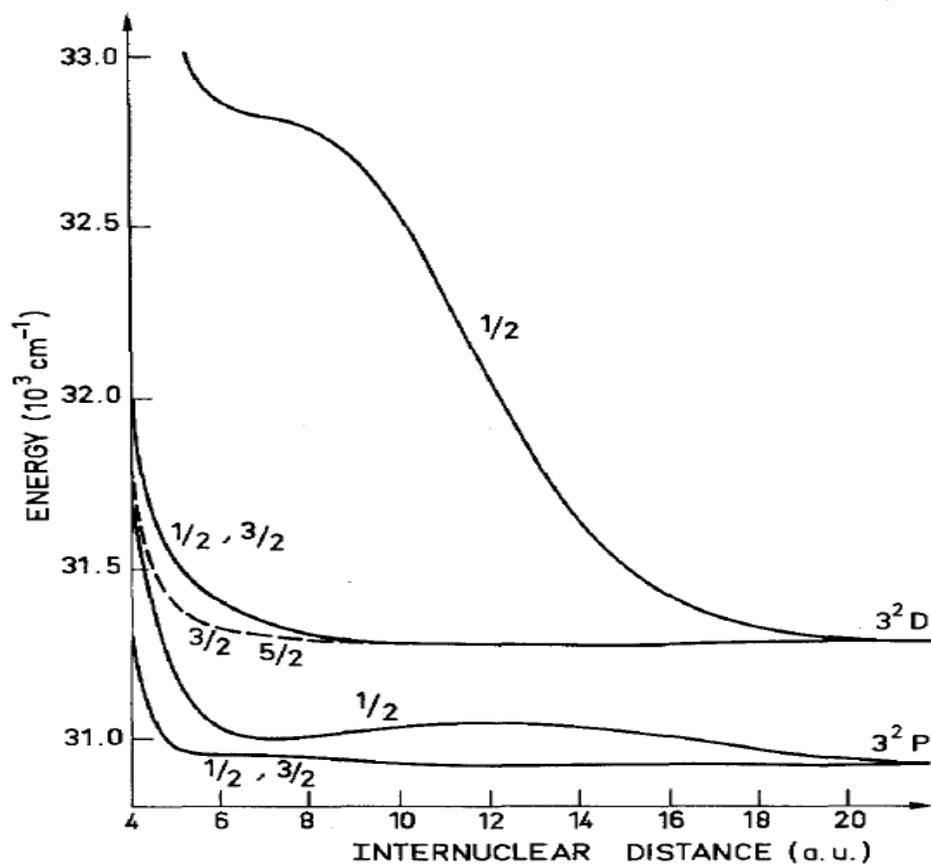


FIGURE 4.11 – (b) Comparation des courbes d'énergie potentielle de LiHe : Pascale *et al.* [1]

Sur le graphique suivant sont représentées les courbes d'énergie potentielle associées aux états $\Omega = \frac{5}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Phi$:

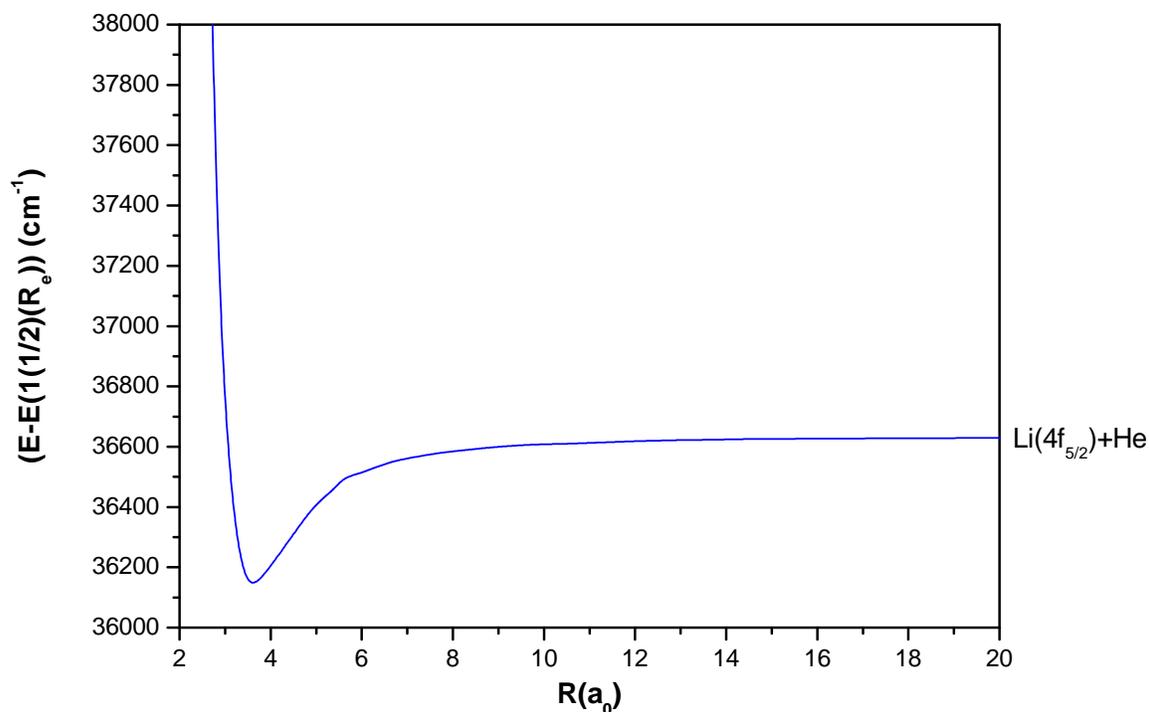


Figure 4.12: Courbes d'énergie potentielle des états $\Omega = \frac{5}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Phi$ de LiHe.

Les valeurs des constantes spectroscopiques R_e , D_e et T_e associées à ces courbes sont rassemblées dans le tableau ci-après :

$n(\Omega = \frac{5}{2})$	ÉTAT MOLÉCULAIRE PARENT	$R_e(a_0)$	$D_e(cm^{-1})$	$T_e(cm^{-1})$
1	$1\ {}^2\Phi(Li(4f) + He)$	3,68	503	36630

TABLE 4.9 – Constantes spectroscopiques des états ($\frac{5}{2}$) de LiHe parents de la symétrie ${}^2\Phi$.

Les valeurs des constantes spectroscopiques R_e , D_e et T_e de cet état sont en bon accord avec celles de l'état $1\ {}^2\Phi(li(4f) + He)$ (respectivement $3,69a_0$, $508\ cm^{-1}$ et $36632\ cm^{-1}$).

4.1.2.4 Les états de symétrie moléculaire $\Omega = \frac{7}{2}$

Les courbes d'énergie potentielle associées aux états $\Omega = \frac{7}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Phi$ sont représentées sur le graphique ci-après :

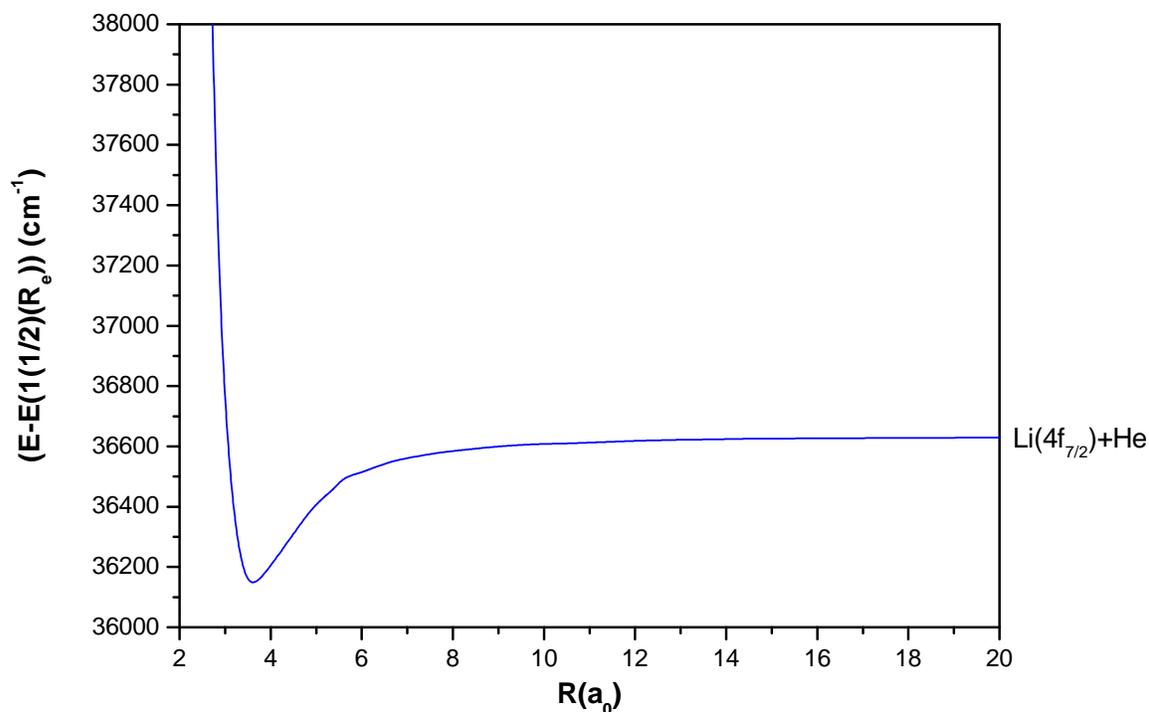


Figure 4.13: Courbes d'énergie potentielle des états $\Omega = \frac{7}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Phi$ de LiHe.

Le tableau suivant regroupe les valeurs des constantes spectroscopiques R_e , D_e et T_e associées à ces états.

$n(\Omega = \frac{7}{2})$	ÉTAT MOLÉCULAIRE PARENT	$R_e(a_0)$	$D_e(cm^{-1})$	$T_e(cm^{-1})$
1	$1^2\Phi(Li(4f) + He)$	3,70	501	36630

TABLE 4.10 – Constantes spectroscopiques des états excités de LiHe parents de la symétrie ${}^2\Phi$.

Les valeurs des constantes spectroscopiques R_e , D_e et T_e de cet état sont en bon accord avec celles de l'état $1^2\Phi(li(4f) + He)$ (respectivement $3,69a_0$, 508 cm^{-1} et 36632 cm^{-1}).

4.1.2.5 Conclusion

Pour l'exciplexe LiHe, tous les états $(\frac{1}{2})$, $(\frac{3}{2})$, $(\frac{5}{2})$ et $(\frac{7}{2})$ à l'exception des états $1(\frac{1}{2})$, $2(\frac{1}{2})$, $4(\frac{1}{2})$ et $5(\frac{1}{2})$ présentent des puits d'énergie potentielle très profonds ($D_e > 300 \text{ cm}^{-1}$). Ces puits présentent une profondeur du même ordre de grandeur qu'il s'agisse d'un état $(\frac{1}{2})$, $(\frac{3}{2})$, $(\frac{5}{2})$ ou encore $(\frac{7}{2})$. De plus, tous ces puits profonds sont situés à de très faibles distances interatomiques ($3,52 a_0 < R_e < 3,84 a_0$). Les valeurs des positions d'équilibre, les énergies de dissociation ainsi que les énergies d'excitation diffèrent de la première étude réalisée sans tenir compte du couplage Spin-Orbite.

4.2 Résultats pour NaHe

4.2.1 Etat fondamental

Aucune étude théorique ou expérimentale n'a été réalisée sur l'état fondamental de NaHe en tenant compte de l'interaction Spin-Orbite. Les résultats obtenus dans le cadre de ce travail sont reportés sur le graphique suivant.

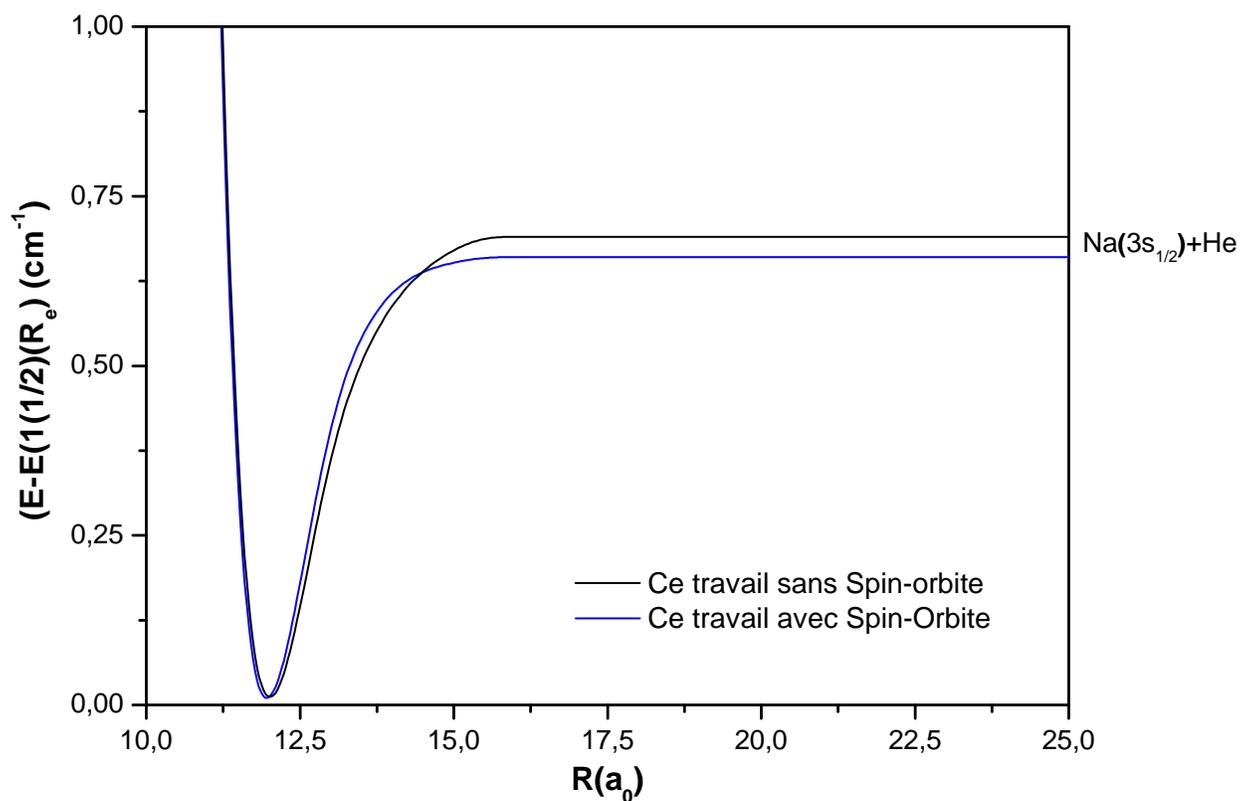


FIGURE 4.14 – Comparaison des courbes d'énergie potentielle de l'état fondamental de NaHe avec et sans Spin-Orbite.

Les allures des courbes avec et sans Spin-Orbite sont très similaires, l'état fondamental est donc peu influencé par la prise en compte de ce couplage. L'écart observé entre ces

deux courbes pour une distance de $25 a_0$ est de $0,05 \text{ cm}^{-1}$. Les bases avec et sans Spin-Orbite ne sont pas les mêmes car lors des ajustements des potentiels les énergies atomiques sont moyennées lorsque le couplage Spin-Orbite n'est pas pris en compte. Les valeurs des constantes spectroscopiques R_e et D_e déterminées dans cette étude sont reportées dans le tableau ci-dessous :

$n(\Omega = \frac{1}{2})$	ETAT MOLÉCULAIRE PARENT	Etude	$R_e(a_0)$	$D_e(\text{cm}^{-1})$
1	$1^2\Sigma^+(Na(3s) + He)$	Ce travail avec Spin-Orbite	12,20	0,68
		Ce travail sans Spin-Orbite	12,32	0,69

TABLE 4.11 – Constantes spectroscopiques de l'état moléculaire fondamental de NaHe.

La position d'équilibre ainsi que l'énergie de dissociation déterminées avec Spin-Orbite sont plus faible que lorsque ce couplage n'avait pas été pris en compte.

4.2.2 Etats excités

Pour l'exciplexe NaHe, aucune étude expérimentale ou théorique tenant compte du couplage Spin-Orbite n'est recensée dans la littérature, aucune comparasion des valeurs des constantes spectroscopiques déterminées dans le cadre de ce travail ne peut être effectuée.

4.2.2.1 Les états de symétrie moléculaire $\Omega = \frac{1}{2}$

Les courbes d'énergie potentielle associées aux états $\Omega = \frac{1}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Sigma^+$ sont représentées sur le graphique suivant :

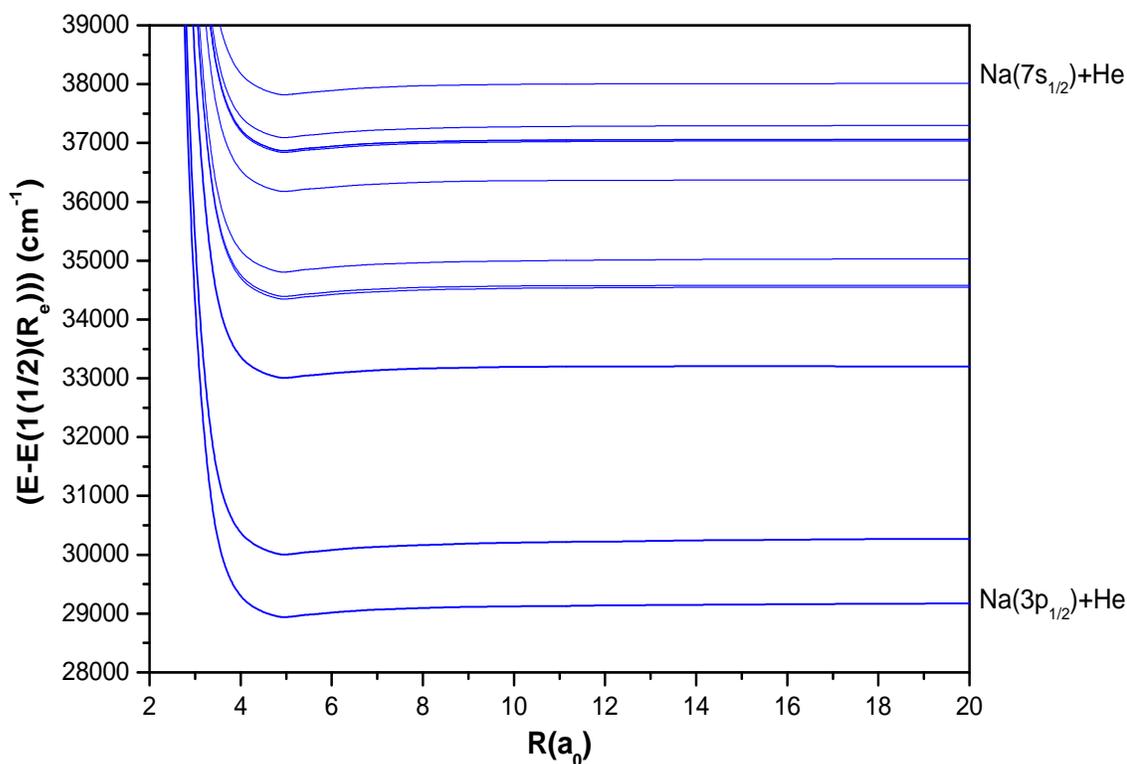


Figure 4.15: Courbes d'énergie potentielle des états $\Omega = \frac{1}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Sigma^+$ de NaHe.

Ces courbes présentent des allures similaires à celles des états parents déterminées dans le chapitre 2. Les valeurs des constantes spectroscopiques R_e , D_e et T_e associées à ces courbes sont rassemblées dans le tableau ci-après :

$n(\Omega = \frac{1}{2})$	ETAT MOLÉCULAIRE PARENT	$R_e(a_0)$	$D_e(cm^{-1})$	$T_e(cm^{-1})$
2	$2^2\Sigma^+(Na(3p) + He)$	18,80	0,24	16968
3	$3^2\Sigma^+(Na(4s) + He)$	4,71	223	25742
4	$4^2\Sigma^+(Na(3d) + He)$	4,75	239	29174
5	$5^2\Sigma^+(Na(4p) + He)$	4,78	271	30271
6	$6^2\Sigma^+(Na(5s) + He)$	4,79	201	33203
7	$7^2\Sigma^+(Na(4d) + He)$	4,79	206	34550
8	$8^2\Sigma^+(Na(4f) + He)$	4,80	201	34589
9	$9^2\Sigma^+(Na(5p) + He)$	4,75	229	35029
10	$10^2\Sigma^+(Na(6s) + He)$	4,78	202	36373
11	$11^2\Sigma^+(Na(5d) + He)$	4,78	203	37038
12	$12^2\Sigma^+(Na(5f) + He)$	4,77	196	37058
13	$13^2\Sigma^+(Na(5g) + He)$	4,80	198	37062
14	$14^2\Sigma^+(Na(6p) + He)$	4,75	210	37298
15	$15^2\Sigma^+(Na(7s) + He)$	4,77	200	38012

TABLE 4.12 – Constantes spectroscopiques des états $(\frac{1}{2})$ de NaHe parents de la symétrie $^2\Sigma^+$.

Les courbes d'énergie potentielle associées aux états $\Omega = \frac{1}{2}$ parents de la symétrie $^2\Pi$ sont représentées sur le graphique suivant.

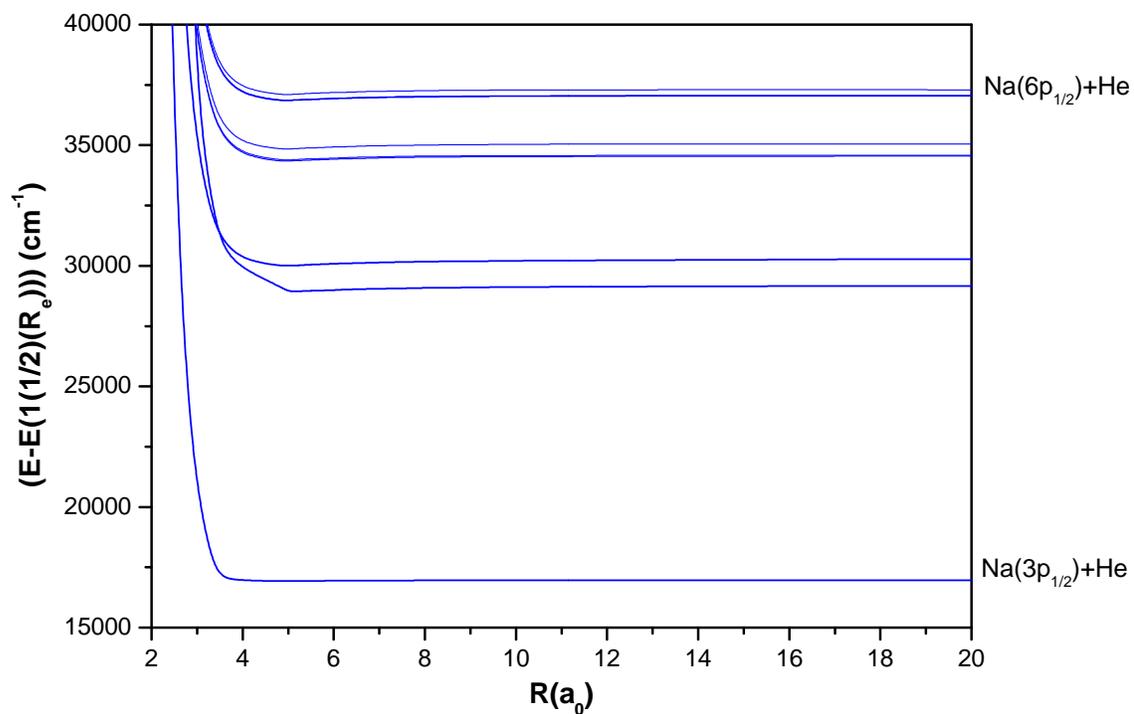


Figure 4.16: Courbes d'énergie potentielle des états $\Omega = \frac{1}{2}$ parents de la symétrie $^2\Pi$ de NaHe.

Les valeurs des constantes spectroscopiques R_e , D_e et T_e associées à ces courbes sont rassemblées dans le tableau suivant :

$n(\Omega = \frac{1}{2})$	ETAT MOLÉCULAIRE	$R_e(a_0)$	$D_e(cm^{-1})$	$T_e(cm^{-1})$
1	$1^2\Pi(Na(3p) + He)$	4,50	469	16967
2	$2^2\Pi(Na(3d) + He)$	4,73	234	29174
3	$3^2\Pi(Na(4p) + He)$	4,72	211	30263
4	$4^2\Pi(Na(4d) + He)$	4,76	210	34549
5	$5^2\Pi(Na(4f) + He)$	4,78	201	34588
6	$6^2\Pi(Na(5p) + He)$	4,74	202	35043
7	$7^2\Pi(Na(5d) + He)$	4,77	198	37037
8	$8^2\Pi(Na(5f) + He)$	4,78	199	37058
9	$9^2\Pi(Na(5g) + He)$	4,79	198	37062
10	$10^2\Pi(Na(6p) + He)$	4,77	200	37298

TABLE 4.13 – Constantes spectroscopiques des états ($\frac{1}{2}$) de NaHe parents de la symétrie $^2\Pi$.

Pour les états ($\Omega = \frac{1}{2}$) avec les états $2^2\Sigma^+ Na(3p) + He$, $1^2\Pi(Na(3p) + He)$, $4^2\Sigma^+(Na(3d) + He)$, $2^2\Pi(Na(3d) + He)$, $5^2\Sigma^+(Na(4p) + He)$, $3^2\Pi(Na(4p) + He)$, $7^2\Sigma^+(Na(4d) + He)$, $4^2\Pi(Na(4d) + He)$, $8^2\Sigma^+(Na(4f) + He)$ et $5^2\Pi(Na(4f) + He)$, un bon accord est observé au niveau des valeurs des constantes spectroscopiques R_e , D_e et T_e , les écarts moyens de ces constantes avec celles déterminées dans la première étude sont très faibles, respectivement $\Delta R_e^{moyen} = 0,02 a_0$, $D_e^{moyen} = 2 cm^{-1}$ et $T_e^{moyen} = 4 cm^{-1}$.

4.2.2.2 Les états de symétrie moléculaire $\Omega = \frac{3}{2}$

Les courbes d'énergie potentielle associées aux états $\Omega = \frac{3}{2}$ parents de la symétrie $^2\Pi$ sont représentées sur le graphique ci-après :

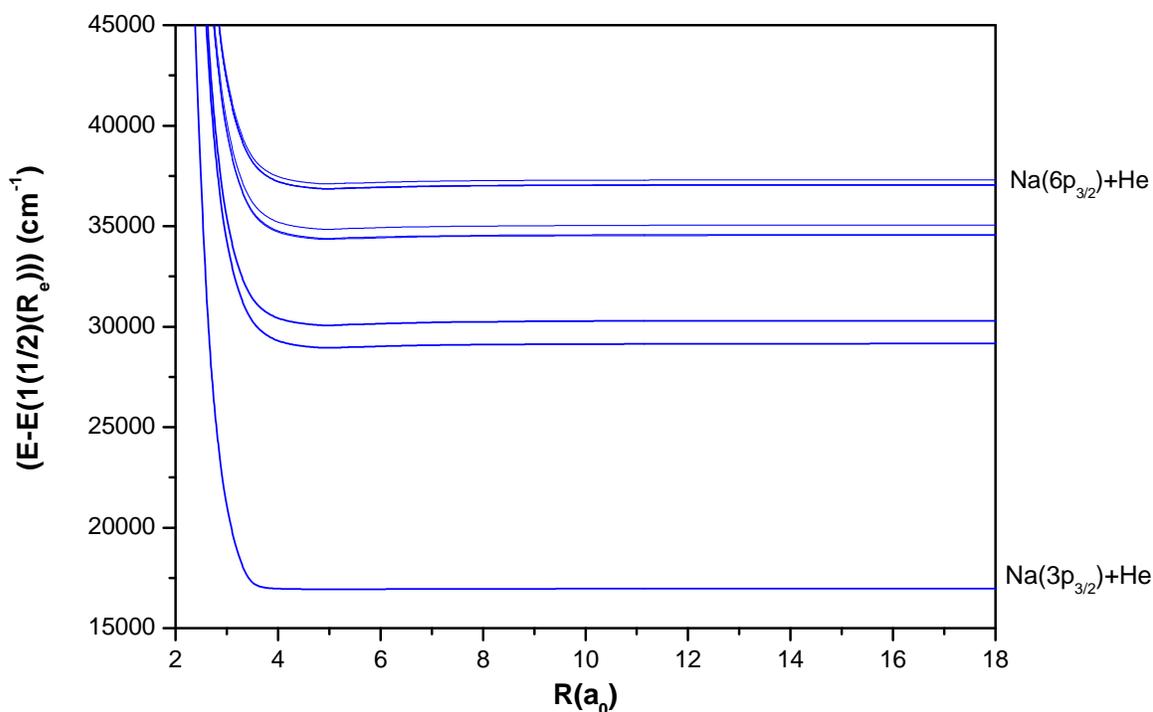


Figure 4.17: Courbes d'énergie potentielle des états $\Omega = \frac{3}{2}$ parents de la symétrie $^2\Pi$ de NaHe.

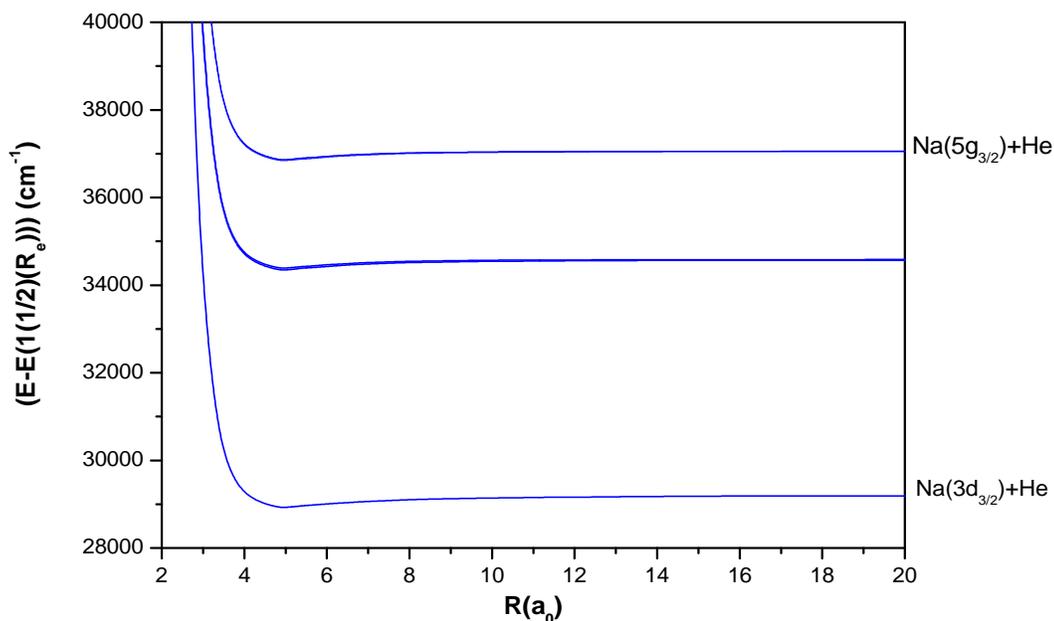
La prise en compte du Spin-Orbite ne modifie pas l'allure générale des courbes d'énergie potentielle des états $\Omega = \frac{3}{2}$ par rapport aux courbes de la symétrie $^2\Pi$.

Les valeurs des constantes spectroscopiques R_e , D_e et T_e associées à ces courbes sont rassemblées dans le tableau suivant :

$n(\Omega = \frac{3}{2})$	ETAT MOLÉCULAIRE	$R_e(a_0)$	$D_e(cm^{-1})$	$T_e(cm^{-1})$
1	$1^2\Pi(Na(3p) + He)$	4,49	478	16114
2	$2^2\Pi(Na(3d) + He)$	4,69	233	29182
3	$3^2\Pi(Na(4p) + He)$	4,70	213	30280
4	$4^2\Pi(Na(4d) + He)$	4,76	212	34550
5	$5^2\Pi(Na(4f) + He)$	4,78	201	34591
6	$6^2\Pi(Na(5p) + He)$	4,74	203	35043
7	$7^2\Pi(Na(5d) + He)$	4,76	197	37037
8	$8^2\Pi(Na(5f) + He)$	4,77	199	37058
9	$9^2\Pi(Na(5g) + He)$	4,79	198	37063
10	$10^2\Pi(Na(6p) + He)$	4,77	201	37298

TABLE 4.14 – Constantes spectroscopiques des états ($\frac{3}{2}$) de NaHe parents de la symétrie $^2\Pi$.

Sur le graphique suivant sont représentées les courbes d'énergie potentielle associées aux états $\Omega = \frac{3}{2}$ parents de la symétrie $^2\Delta$:

Figure 4.18: Courbes d'énergie potentielle des états $\Omega = \frac{3}{2}$ parents de la symétrie $^2\Delta$ de NaHe.

Les valeurs des constantes spectroscopiques R_e , D_e et T_e associées à ces courbes sont rassemblées dans le tableau ci-après :

$n(\Omega = \frac{3}{2})$	ETAT MOLÉCULAIRE	$R_e(a_0)$	$D_e(cm^{-1})$	$T_e(cm^{-1})$
1	$1^2\Delta(Na(3d) + He)$	4,84	248	29174
2	$2^2\Delta(Na(4d) + He)$	4,82	203	34549
3	$3^2\Delta(Na(4f) + He)$	4,81	204	34589
4	$4^2\Delta(Na(5d) + He)$	4,83	201	34589
5	$5^2\Delta(Na(5f) + He)$	4,82	199	37059
6	$6^2\Delta(Na(5g) + He)$	4,82	198	37062

TABLE 4.15 – Constantes spectroscopiques des états ($\frac{3}{2}$) de NaHe parents de la symétrie $^2\Delta$.

Pour l'ensemble des états $\Omega = \frac{3}{2}$, les écarts moyens des constantes spectroscopiques avec Spin-Orbite ($\Delta R_e^{moyen} = 0,03 a_0$, $\Delta D_e^{moyen} = 4 cm^{-1}$ et $\Delta T_e^{moyen} = 3 cm^{-1}$) avec les constantes sans Spin-Orbite sont très faibles. Les constantes spectroscopiques R_e , D_e et T_e sont donc en très bon accord entre elles des états ($\Omega = \frac{3}{2}$) avec celles des états $2^2\Pi(Na(3d)$, $1^2\Delta(Na(3d) + He)$, $4^2\Pi(Na(4d) + He)$, $2^2\Delta(Na(4d) + He)$, $5^2\Pi(Na(4f) + He)$, $3^2\Delta(Na(4f) + He)$, $7^2\Pi(Na(5d) + He)$, $4^2\Delta(Na(5d) + He)$, $8^2\Pi(Na(5f) + He)$ et $5^2\Delta(Na(5) + He)$ déterminées sans Spin-Orbite.

4.2.2.3 Les états de symétrie moléculaire $\Omega = \frac{5}{2}$

Les courbes d'énergie potentielle associées aux états $\Omega = \frac{5}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Delta$ sont représentées sur le graphique ci-après :

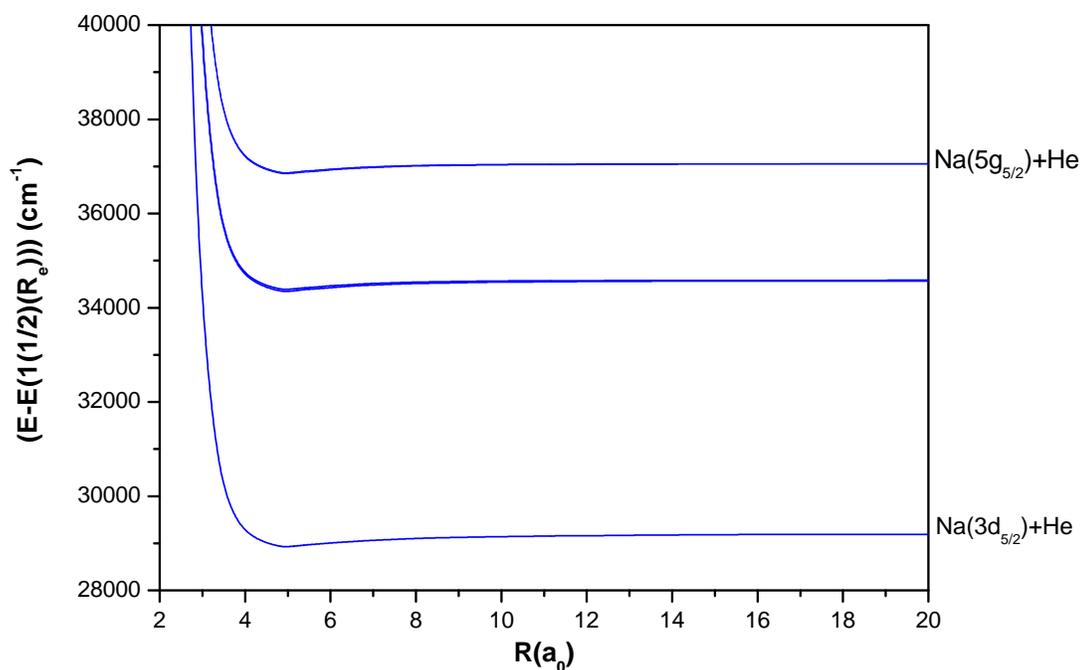


Figure 4.19: Courbes d'énergie potentielle des états $\Omega = \frac{5}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Delta$ de NaHe.

Les valeurs des constantes spectroscopiques R_e , D_e et T_e associées à ces courbes sont rassemblées dans le tableau suivant :

$n(\Omega = \frac{3}{2})$	ETAT MOLÉCULAIRE	$R_e(a_0)$	$D_e(cm^{-1})$	$T_e(cm^{-1})$
1	$1^2\Delta (Na(3d) + He)$	4,83	249	29174
2	$2^2\Delta (Na(4d) + He)$	4,82	204	34550
3	$3^2\Delta (Na(4f) + He)$	4,82	205	34589
4	$4^2\Delta (Na(5d) + He)$	4,83	200	34589
5	$5^2\Delta (Na(5f) + He)$	4,82	199	37059
6	$6^2\Delta (Na(5g) + He)$	4,81	199	37062

TABLE 4.16 – Constantes spectroscopiques des états ($\frac{3}{2}$) de NaHe parents de la symétrie $^2\Delta$.

Sur le graphique suivant sont représentées les courbes d'énergie potentielle associées aux états $\Omega = \frac{5}{2}$ parents de la symétrie $^2\Phi$:

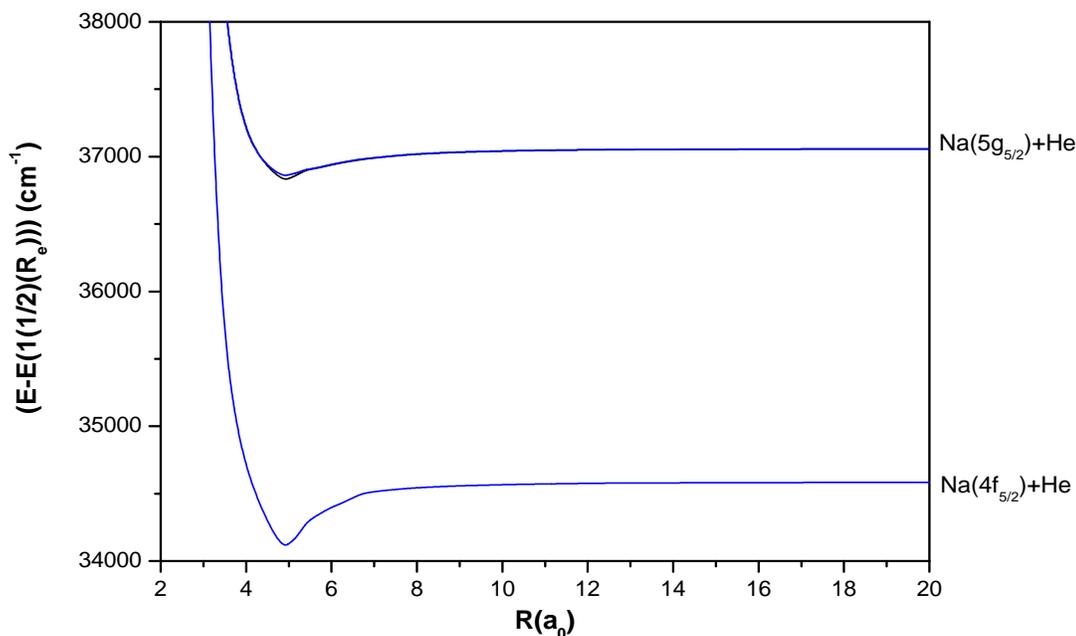


Figure 4.20: Courbes d'énergie potentielle des états $\Omega = \frac{5}{2}$ parents de la symétrie $^2\Phi$ de NaHe.

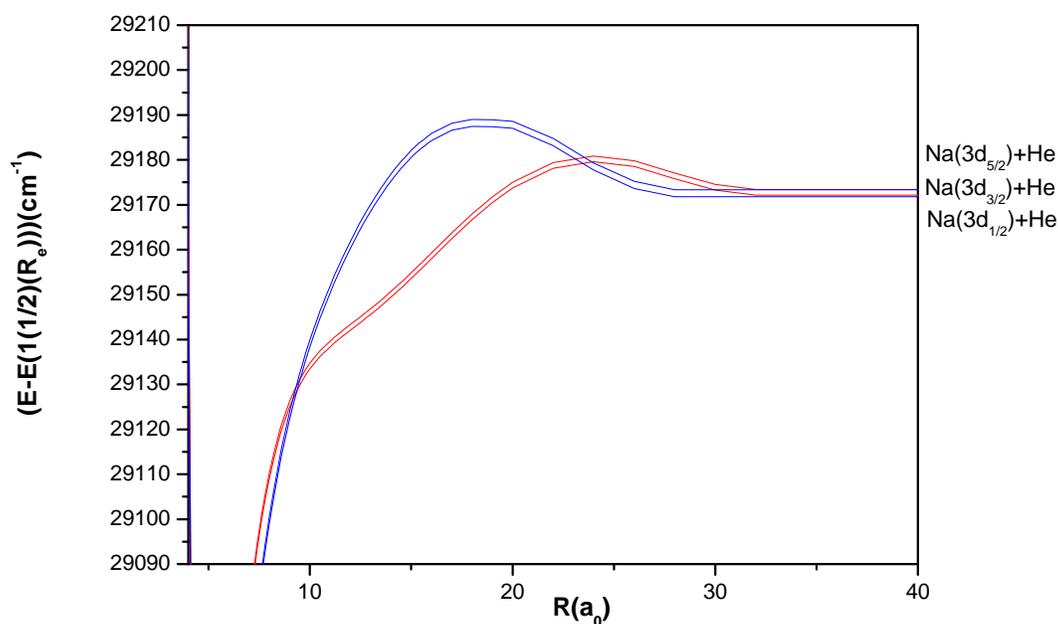
Les valeurs des constantes spectroscopiques R_e , D_e et T_e associées à ces courbes sont rassemblées dans le tableau ci-après :

$n(\Omega = \frac{5}{2})$	ETAT MOLÉCULAIRE	$R_e(a_0)$	$D_e(cm^{-1})$	$T_e(cm^{-1})$
1	$1^2\Phi(Na(4f) + He)$	4,86	479	34589
2	$2^2\Phi(Na(5f) + He)$	4,85	229	37058
3	$3^2\Phi(Na(5g) + He)$	4,46	221	37061

TABLE 4.17 – Constantes spectroscopiques des états $(\frac{5}{2})$ de NaHe parents de la symétrie $2^2\Phi$.

Pour les états parents $3(\frac{3}{2})$ avec $1(\frac{5}{2})$, $5(\frac{3}{2})$ avec $2(\frac{5}{2})$ et $6(\frac{3}{2})$ avec $3(\frac{5}{2})$, les constantes spectroscopiques R_e , D_e et T_e sont en très bon accord entre elles.

Certaines courbes d'énergie potentielle des états $\Omega = \frac{1}{2}, \Omega = \frac{3}{2}$ et $\Omega = \frac{5}{2}$ présentent des barrières de potentiel. De grandes similitudes existant entre ces barrières, celles-ci sont regroupées sur les mêmes graphiques.

FIGURE 4.21 – (a) Barrières de potentiel des états $\Omega = \frac{1}{2}, \Omega = \frac{3}{2}$ et $\Omega = \frac{5}{2}$ de NaHe.

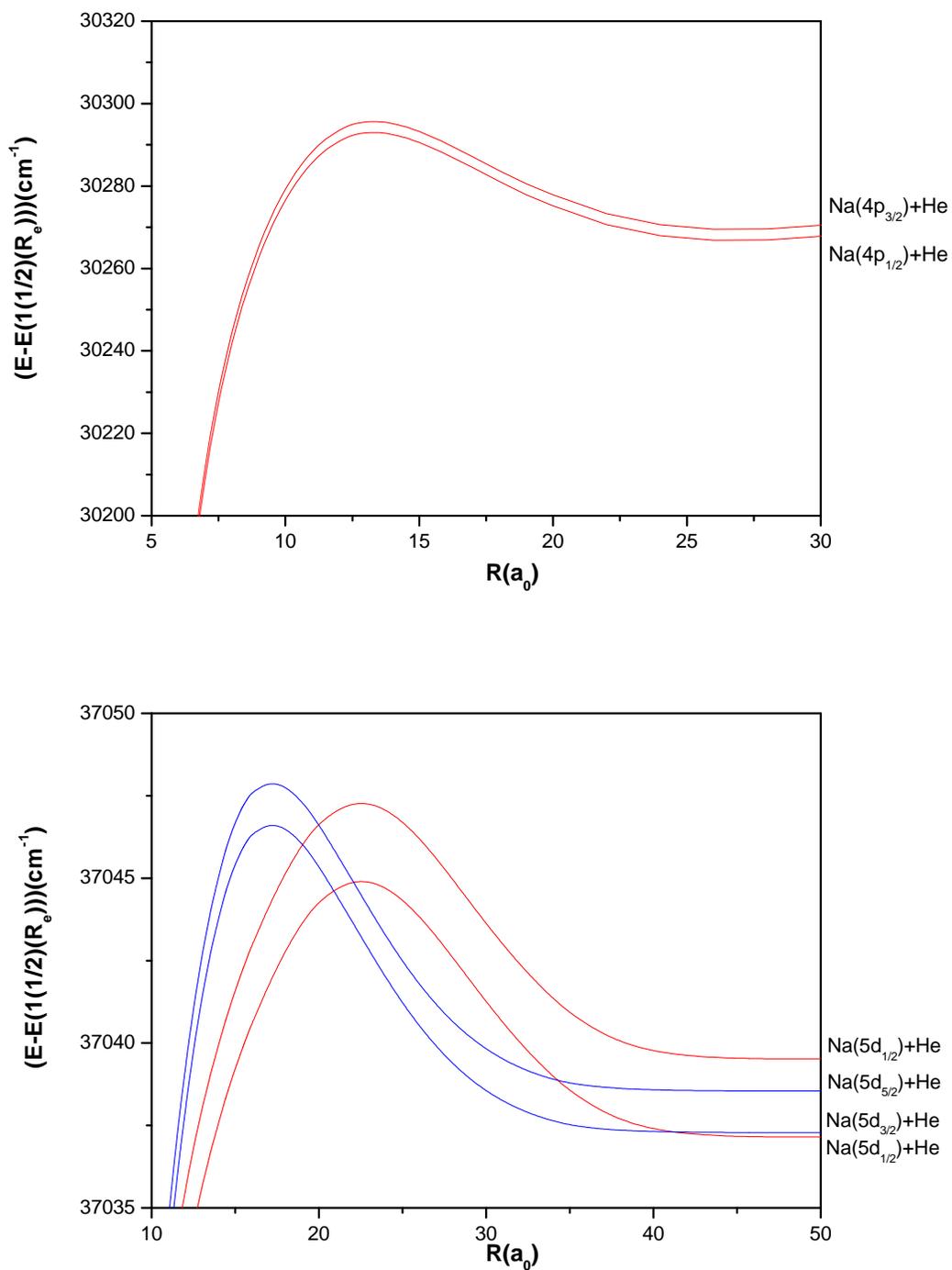


FIGURE 4.22 – (b) et (c) : Barrières de potentiel des états $\Omega = \frac{1}{2}, \Omega = \frac{3}{2}$ et $\Omega = \frac{5}{2}$ de NaHe.

Les positions et les hauteurs de ces différentes barrières sont reportées dans le tableau suivant :

$n(\Omega)$	ETAT MOLÉCULAIRE PARENT	Position (a_0)	Hauteur (cm^{-1})
$2(\frac{1}{2})$	$2^2\Pi(Na(3d) + He)$	24,11	7,40
$2(\frac{3}{2})$	$2^2\Pi(Na(3d) + He)$	24,10	7,41
$3(\frac{1}{2})$	$3^2\Pi(Na(4p) + He)$	13,22	25,01
$3(\frac{3}{2})$	$3^2\Pi(Na(4p) + He)$	13,22	24,99
$6(\frac{1}{2})$	$6^2\Pi(Na(5p) + He)$	13,71	5,97
$6(\frac{3}{2})$	$6^2\Pi(Na(5p) + He)$	13,71	5,97
$1(\frac{3}{2})$	$1^2\Delta(Na(3d) + He)$	15,69	18,39
$1(\frac{5}{2})$	$1^2\Delta(Na(3d) + He)$	15,69	18,39
$2(\frac{3}{2})$	$2^2\Delta(Na(4d) + He)$	17,21	20,20
$2(\frac{5}{2})$	$2^2\Delta(Na(4d) + He)$	17,20	20,20
$4(\frac{3}{2})$	$4^2\Delta(Na(5d) + He)$	17,10	9,41
$4(\frac{5}{2})$	$4^2\Delta(Na(5d) + He)$	17,09	9,41

TABLE 4.18 – Barrières de potentiel des états $\Omega = \frac{1}{2}$, $\Omega = \frac{3}{2}$ et $\Omega = \frac{5}{2}$ de NaHe.

Les hauteurs et les positions des barrières de potentiel observées sont invariantes avec la valeur du moment angulaire total j . Les mêmes barrières sont observées en l'absence de Spin-Orbite. De plus, les écarts par rapport aux valeurs sans Spin-Orbite n'excèdent pas $2a_0$ pour les positions des barrières et $2cm^{-1}$ pour leurs hauteurs.

4.2.2.4 Les états de symétrie moléculaire $\Omega = \frac{7}{2}$

Les courbes d'énergie potentielle associées aux états $\Omega = \frac{7}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Phi$ sont représentées sur le graphique ci-après :

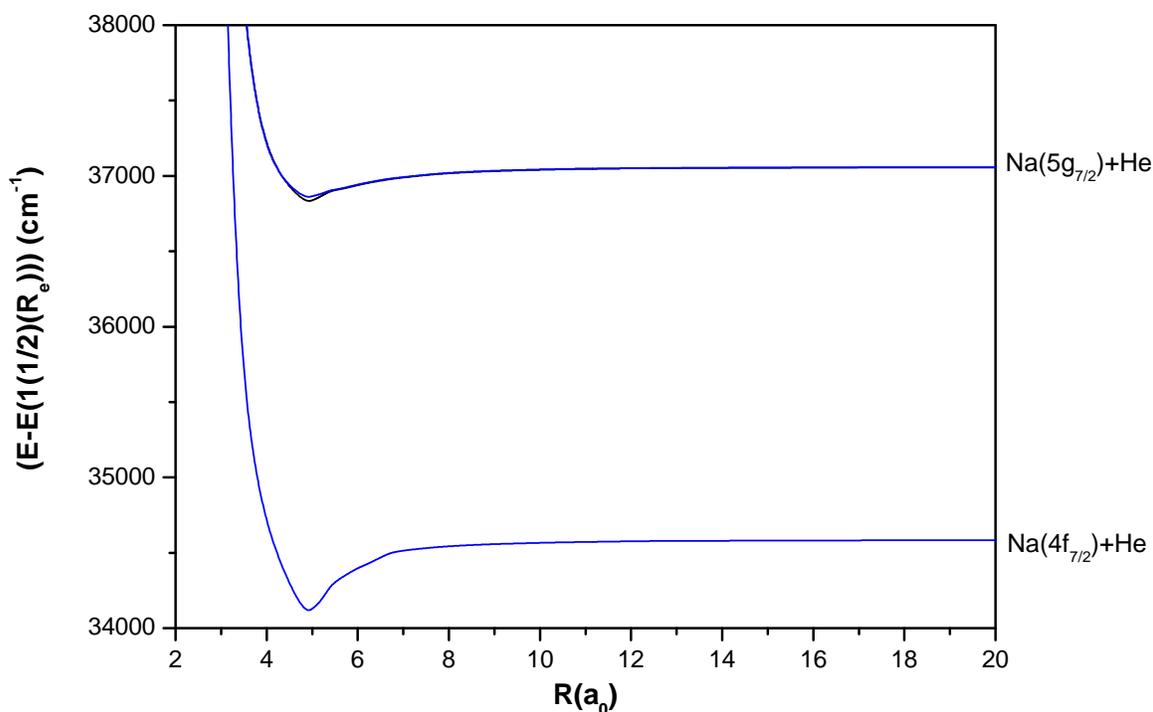


Figure 4.23: Courbes d'énergie potentielle des états $\Omega = \frac{7}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Phi$ de NaHe.

Ces courbes sont similaires à celles des états ${}^2\Phi$ déterminées lors de la première étude. Les valeurs des constantes spectroscopiques R_e , D_e et T_e associées à ces courbes sont rassemblées dans le tableau ci-après :

$n(\Omega = \frac{7}{2})$	ETAT MOLÉCULAIRE PARENT	$R_e(a_0)$	$D_e(cm^{-1})$	$T_e(cm^{-1})$
1	$1^2\Phi(Na(4f) + He)$	4,86	479	34589
2	$2^2\Phi(Na(5f) + He)$	4,85	229	37058
3	$3^2\Phi(Na(5g) + He)$	4,46	221	37061

TABLE 4.19 – Constantes spectroscopiques des états ($\frac{7}{2}$) de NaHe parents de la symétrie $^2\Phi$.

Le Spin-Orbite a très peu d'influence sur les états fortement excités de NaHe ($\Delta R_e^{moyen} = 0 a_0$, $D_e^{moyen} = 0 cm^{-1}$ et $T_e^{moyen} = 1 cm^{-1}$).

4.2.2.5 Conclusion

De la même manière que lors de la première étude, tous les états ($\frac{1}{2}$), ($\frac{3}{2}$), ($\frac{5}{2}$) et ($\frac{7}{2}$) parents des symétries $^2\Sigma^+$, $^2\Pi$, $^2\Delta$ et $^2\Phi$ à l'exception des états $1(\frac{1}{2})$ et $2(\frac{1}{2})$ présentent également des puits d'énergie potentielle très profonds ($D_e > 200 cm^{-1}$). Ces puits sont situés à de faibles distances interatomiques ($4,49 a_0 < R_e < 4,96 a_0$). Pareillement à LiHe, les valeurs des positions d'équilibre, les énergies de dissociation ainsi que les énergies d'excitation diffèrent de la première étude réalisée sans tenir compte du couplage Spin-Orbite.

4.3 Résultats pour RbHe

4.3.1 Etat fondamental

Aucune étude théorique ou expérimentale n'a été réalisée sur l'état fondamental de RbHe en tenant compte de l'interaction Spin-Orbite. Les résultats obtenus dans le cadre de ce travail sont reportés sur le graphique suivant.

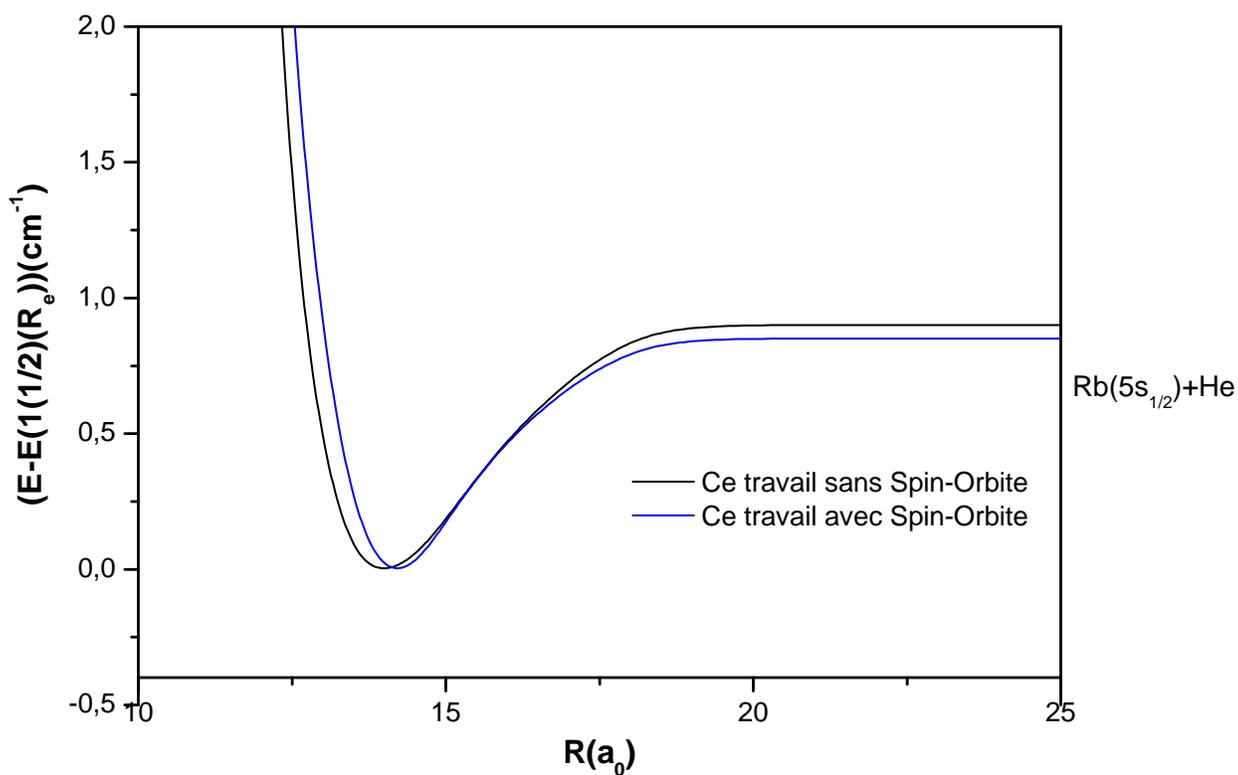


FIGURE 4.24 – Comparaison des courbes d'énergie potentielle de l'état fondamental de NaHe avec et sans Spin-Orbite.

De grandes similitudes au niveau des allures de courbes de l'état fondamental de RbHe déterminées avec et sans Spin-Orbite sont observées. Un écart de $0,04 \text{ cm}^{-1}$ est obtenu à $25 a_0$

entre ces deux courbes. Cet écart s'explique par les différences des énergies atomiques considérées lors de l'ajustement des bases et des potentiels qui sont moyennées pour chaque valeur de j lorsque le couplage Spin-Orbite n'est pas pris en compte. Les valeurs des constantes spectroscopiques R_e et D_e déterminées dans cette étude sont reportées dans le tableau ci-dessous :

$n(\Omega = \frac{1}{2})$	ETAT MOLÉCULAIRE PARENT	Etude	$R_e(a_0)$	$D_e(cm^{-1})$
1	$1^2\Sigma^+(Rb(5s) + He)$	Ce travail avec Spin-Orbite	14,80	0,88
		Ce travail sans Spin-Orbite	14,48	0,90

TABLE 4.20 – Constantes spectroscopiques de l'état moléculaire fondamental de RbHe.

Par rapport à l'étude réalisée sans couplage Spin-Orbite, la position d'équilibre est plus élevée ($R_e = 14,80 a_0$) et l'énergie de dissociation est plus faible ($D_e = 0,88 cm^{-1}$).

4.3.2 Etats excités

4.3.2.1 Les états de symétrie moléculaire $\Omega = \frac{1}{2}$

Les courbes d'énergie potentielle associées aux états $\Omega = \frac{1}{2}$ parents de la symétrie $^2\Sigma^+$ sont représentées sur le graphique suivant :

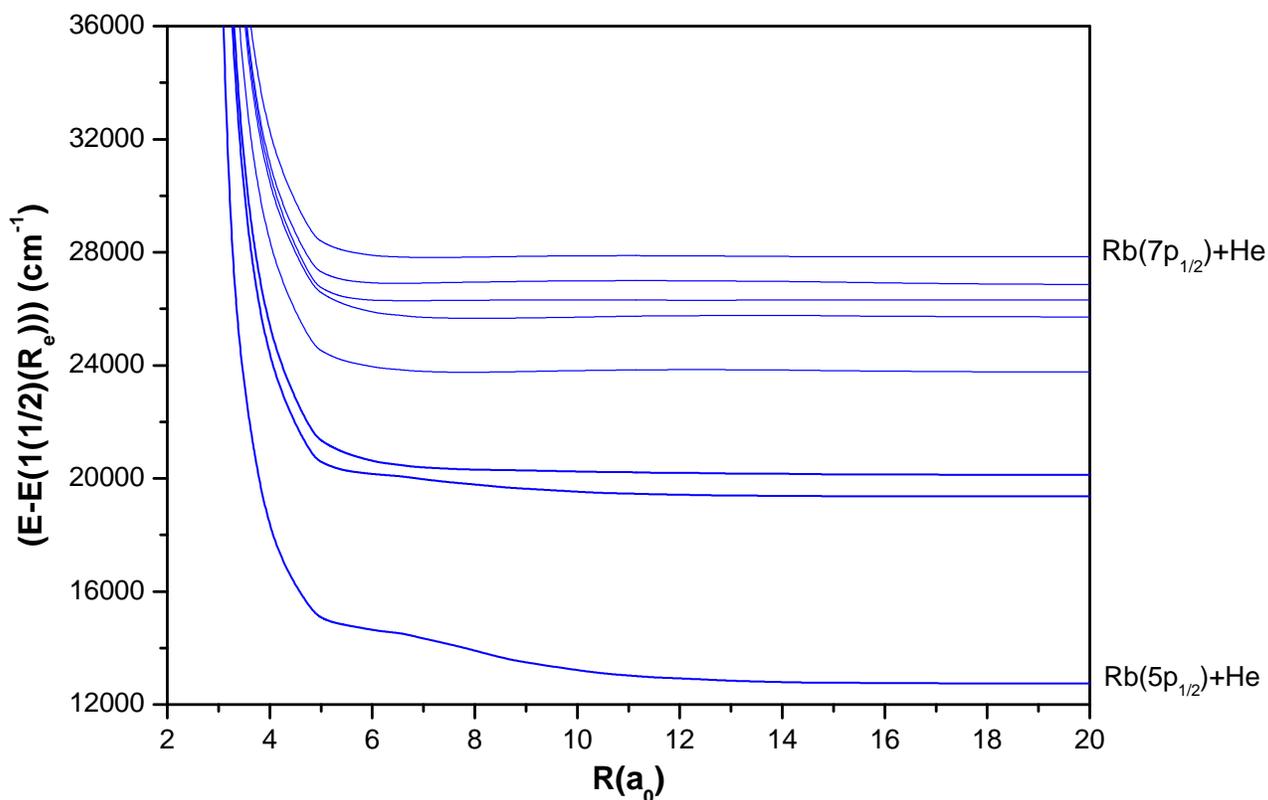


Figure 4.25: Courbes d'énergie potentielle des états $\Omega = \frac{1}{2}$ parents de la symétrie $^2\Sigma^+$ de RbHe.

Les valeurs des constantes spectroscopiques R_e , D_e et T_e associées à ces courbes sont rassemblées dans le tableau ci-après :

$n(\Omega = \frac{1}{2})$	ÉTAT MOLÉCULAIRE PARENT	$R_e(a_0)$	$D_e(cm^{-1})$	$T_e(cm^{-1})$
2	$2^2\Sigma^+(Rb(5p) + He)$			12580
3	$3^2\Sigma^+(Rb(4d) + He)$	19,89	2,24	19360
4	$4^2\Sigma^+(Rb(6s) + He)$	22,50	8,16	20135
5	$5^2\Sigma^+(Rb(6p) + He)$	7,72	14	23718
6	$6^2\Sigma^+(Rb(5d) + He)$	7,94	7,35	25703
7	$7^2\Sigma^+(Rb(7s) + He)$	6,69	22	26314
8	$8^2\Sigma^+(Rb(4f) + He)$	6,51	89	26798
9	$9^2\Sigma^+(Rb(7p) + He)$	7,18	64	27839

TABLE 4.21 – Constantes spectroscopiques des états ($\frac{1}{2}$) de RbHe parents de la symétrie $^2\Sigma^+$.

Comme pour les molécules précédentes, des barrières de potentiel sont observées et sont présentées sur les graphes ci-dessous :

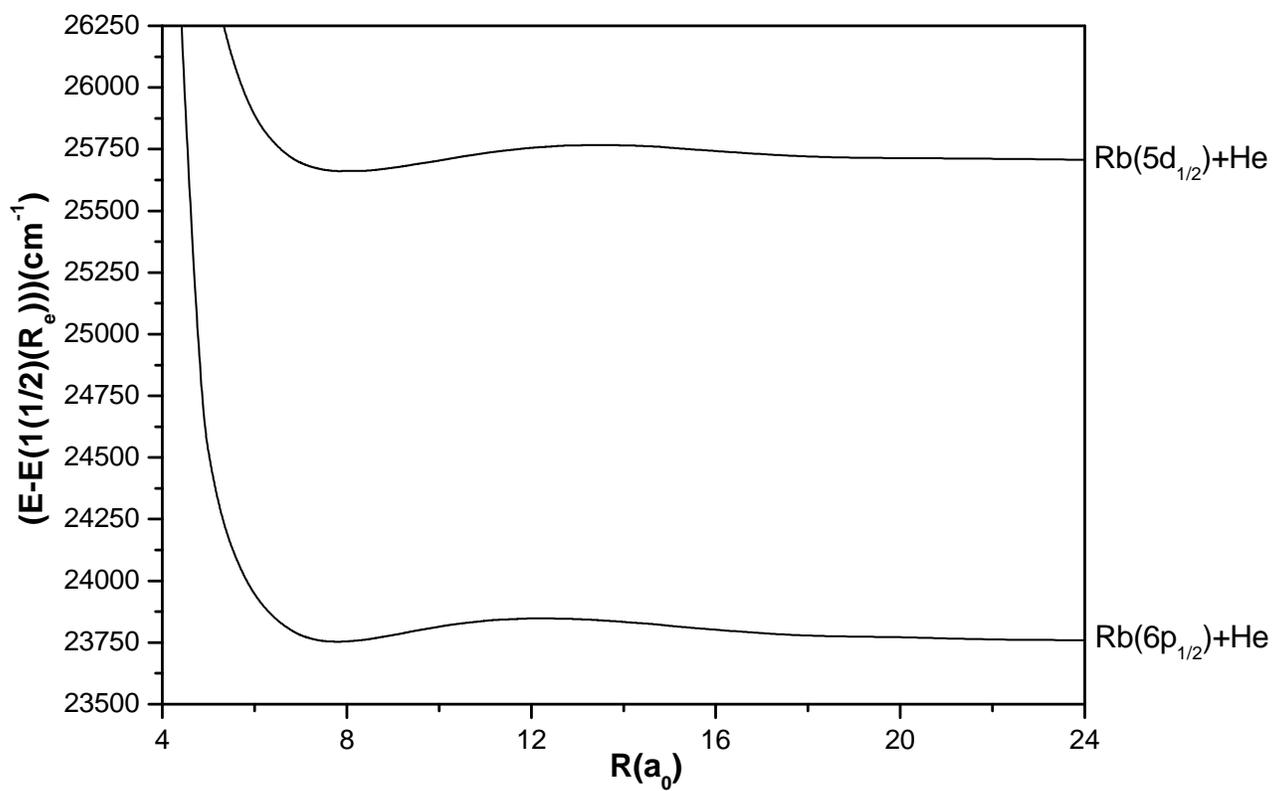
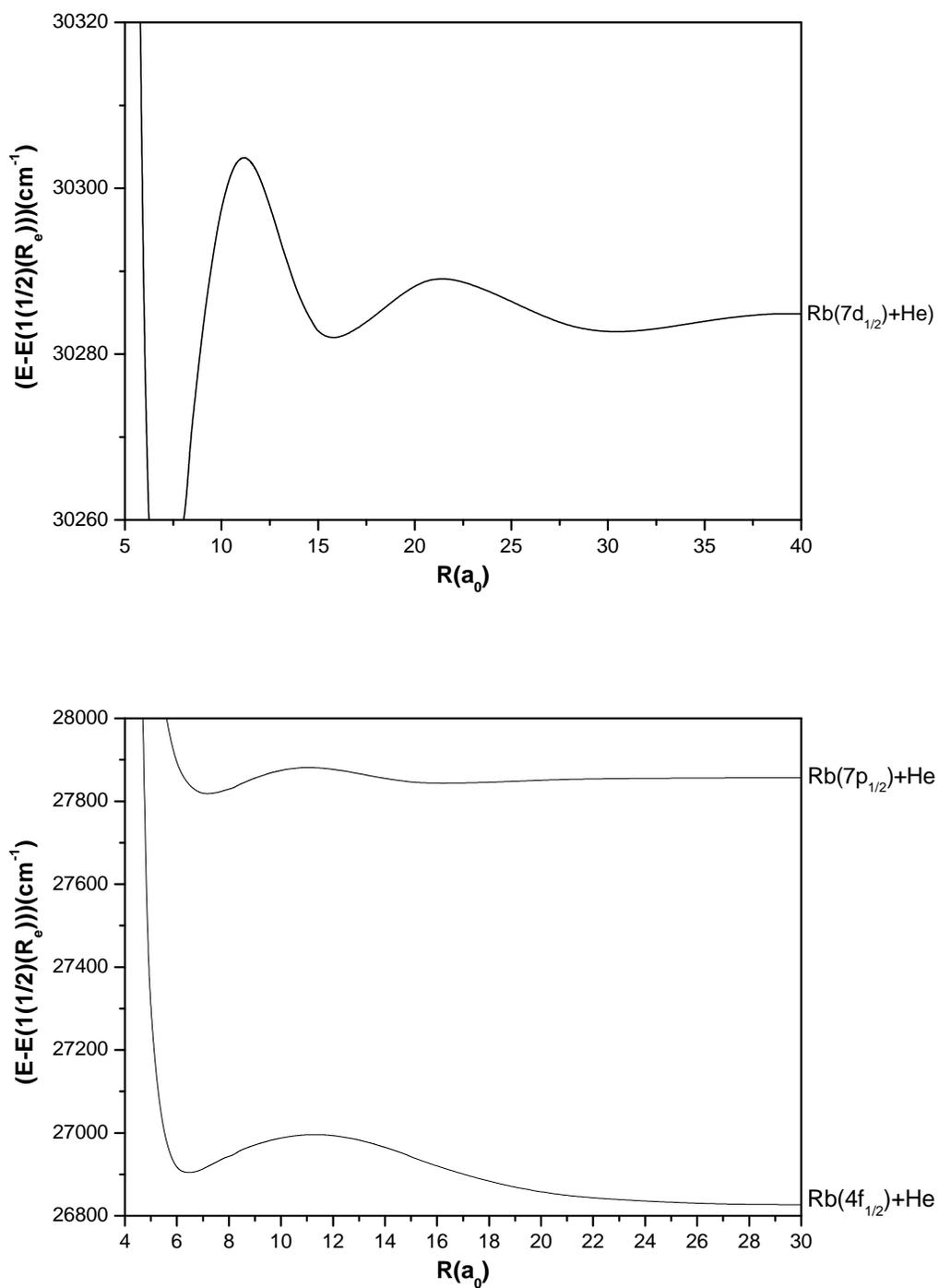


FIGURE 4.26 – (a) : Barrières de potentiel des états $\Omega = \frac{1}{2}$ de RbHe.

FIGURE 4.27 – (b) et (c) : Barrières de potentiel des états $\Omega = \frac{1}{2}$ de RbHe.

Les positions et les hauteurs des barrières observées sont rassemblées dans le tableau suivant :

$n(\Omega = \frac{1}{2})$	ETAT MOLÉCULAIRE PARENT	<i>Position</i> (a_0)	<i>Hauteur</i> (cm^{-1})
5	$5^2\Sigma^+ (Rb(6p) + He)$	11,94	102,99
6	$6^2\Sigma^+ (Rb(5d) + He)$	13,42	99,14
7	$7^2\Sigma^+ (Rb(7s) + He)$	9,52	4,50
7	$7^2\Sigma^+ (Rb(7s) + He)$	18,61	9,76
8	$8^2\Sigma^+ (Rb(4f) + He)$	11,30	168,80
9	$9^2\Sigma^+ (Rb(7p) + He)$	10,95	37,58
9	$9^2\Sigma^+ (Rb(7p) + He)$	41,88	14,63

TABLE 4.22 – Barrières de potentiel des états $\Omega = \frac{1}{2}$ de RbHe.

De nombreuses barrières de potentiel présentent des hauteurs importantes comme par exemple celles des états $5(\frac{1}{2}), 6(\frac{1}{2})$ et $8(\frac{1}{2})$ qui valent respectivement 102,99, 99,94 et 168,80 cm^{-1} . Ces états sont les mêmes que dans l'étude réalisée sans tenir compte du couplage Spin-Orbite.

Les courbes d'énergie potentielle associées aux états $\Omega = \frac{1}{2}$ parents de la symétrie $^2\Pi$ sont représentées sur le graphique suivant :

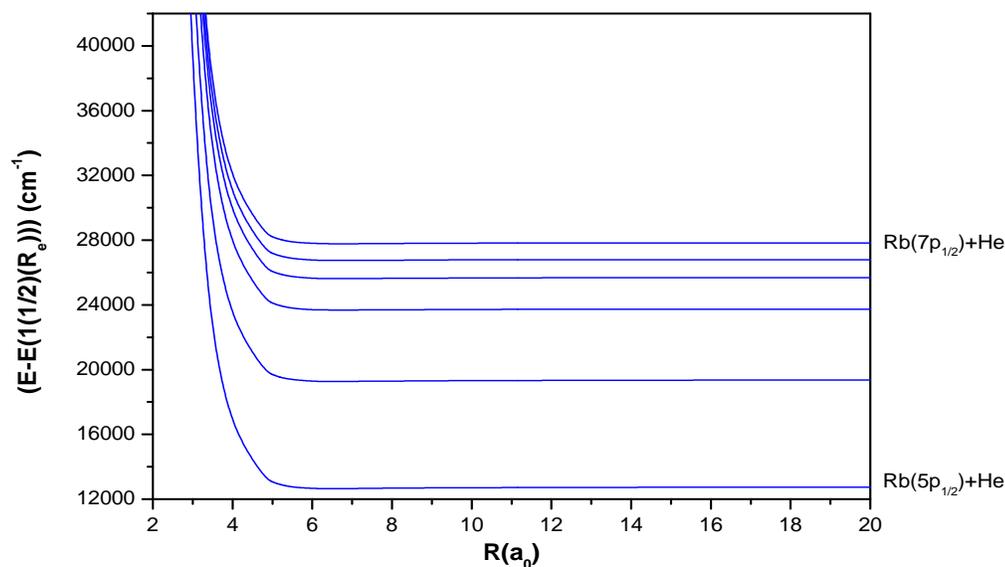


Figure 4.28: Courbes d'énergie potentielle des états $\Omega = \frac{1}{2}$ parents de la symétrie $^2\Pi$ de RbHe.

Les valeurs des constantes spectroscopiques R_e , D_e et T_e associées à ces courbes sont rassemblées dans le tableau suivant :

$n(\Omega = \frac{1}{2})$	ETAT MOLÉCULAIRE PARENT	$R_e(a_0)$	$D_e(cm^{-1})$	$T_e(cm^{-1})$
1	$1^2\Pi(Rb(5p) + He)$	6,34	149	12818
2	$2^2\Pi(Rb(4d) + He)$	6,56	89	19358
3	$3^2\Pi(Rb(6p) + He)$	6,73	69	23797
4	$4^2\Pi(Rb(5d) + He)$	6,73	62	25704
5	$5^2\Pi(Rb(4f) + He)$	6,70	60	26799
6	$6^2\Pi(Rb(7p) + He)$	6,71	57	27871

TABLE 4.23 – Constantes spectroscopiques des états ($\frac{1}{2}$) de RbHe parents de la symétrie $^2\Pi$

L'exciplexe RbHe a fait l'objet de plusieurs études expérimentales de Hirano *et al.* [76] et de Mudrich *et al.* [55] avec Spin-Orbite. Le tableau ci-après regroupe les résultats de ces études [55, 76, 134] ainsi que ceux obtenus dans le cadre de ce travail :

$n(\Omega = \frac{1}{2})$	ETAT MOLÉCULAIRE PARENT	Etude	$R_e(a_0)$	$D_e(cm^{-1})$
1	$1\ ^2\Pi(Rb(5p) + He)$	Ce travail	6,34	149
		<i>Expérience</i> Hirano <i>et al.</i> (2003) [76]	6,06	177
		<i>Expérience</i> Mudrich <i>et al.</i> (2008) [55]	6,33	181

TABLE 4.24 – Comparaison des constantes spectroscopiques de l'état $1(\frac{1}{2})$.

Peu de différences entre les résultats expérimentaux pour l'état $1(\frac{1}{2})$ sont observées. L'énergie de dissociation déterminée dans le cadre de ce travail diffère de 28 cm^{-1} avec Hirano *et al.* [76] et de 32 cm^{-1} avec Mudrich *et al.* [55] et la valeur de la position d'équilibre déterminée dans cette étude est en bon accord avec l'étude expérimentale la plus récente de Mudrich *et al.* [55].

4.3.2.2 Les états de symétrie moléculaire $\Omega = \frac{3}{2}$

Les courbes d'énergie potentielle associées aux états $\Omega = \frac{3}{2}$ parents de la symétrie $^2\Pi$ sont représentées sur le graphique ci-après :

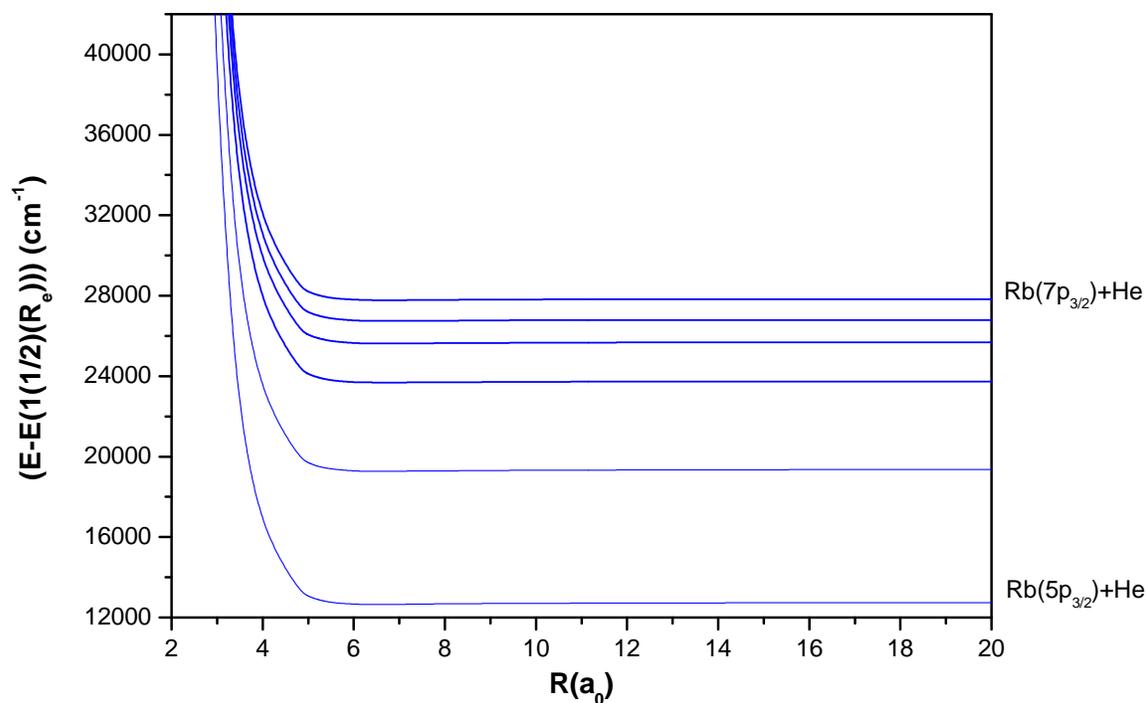


Figure 4.29: Courbes d'énergie potentielle des états $\Omega = \frac{3}{2}$ parents de la symétrie $^2\Pi$ de RbHe.

Les valeurs des constantes spectroscopiques R_e , D_e et T_e associées à ces courbes sont rassemblées dans le tableau ci-après :

$n(\Omega = \frac{3}{2})$	ETAT MOLÉCULAIRE PARENT	$R_e(a_0)$	$D_e(cm^{-1})$	$T_e(cm^{-1})$
1	$1^2\Pi(Rb(5p) + He)$	6,15	105	12580
2	$2^2\Pi(Rb(4d) + He)$	6,56	88	19359
3	$3^2\Pi(Rb(6p) + He)$	6,73	68	23718
4	$4^2\Pi(Rb(5d) + He)$	6,72	63	25704
5	$5^2\Pi(Rb(4f) + He)$	6,70	61	26793
6	$6^2\Pi(Rb(7p) + He)$	6,72	58	27838

TABLE 4.25 – Constantes spectroscopiques des états ($\frac{3}{2}$) de RbHe parents de la symétrie $^2\Pi$

En plus des travaux de Hirano *et al.* en 2003 [76], l'état $1(\frac{3}{2})$ a également été étudié expérimentalement par Brühl *et al.* qui ont introduit des atomes de Rubidium au sein de nanogouttes d'Hélium et les ont excitées par laser [134]. Dans cette étude, les courbes d'énergie potentielle de RbHe avec Spin-Orbite en utilisant leurs données expérimentales et les courbes de Pascale [4] ont été reconstruites.

Le tableau ci-après regroupe les données expérimentales [76, 134] et celles déterminées dans le cadre de ce travail.

$n(\Omega = \frac{3}{2})$	ETAT MOLECULAIRE PARENT	Etude	$R_e(a_0)$	$D_e(cm^{-1})$
1	$1^2\Pi(Rb(5p) + He)$	Ce travail	6,15	105
		<i>Expérience</i> Brühl <i>et al.</i> (2001) [134]	6,37	134
		<i>Expérience</i> Hirano <i>et al.</i> (2003) [76]	6,06	102

TABLE 4.26 – Comparaison des constantes spectroscopiques de l'état $1(\frac{3}{2})$.

Pour cet état, l'accord avec l'étude expérimentale la plus récente réalisée par Hirano *et al.* [76]. dans la détermination des positions d'équilibre et des énergies de dissociation est excellent.

Sur le graphique suivant sont représentées les courbes d'énergie potentielle associées aux états $\Omega = \frac{3}{2}$ parents de la symétrie $^2\Delta$:

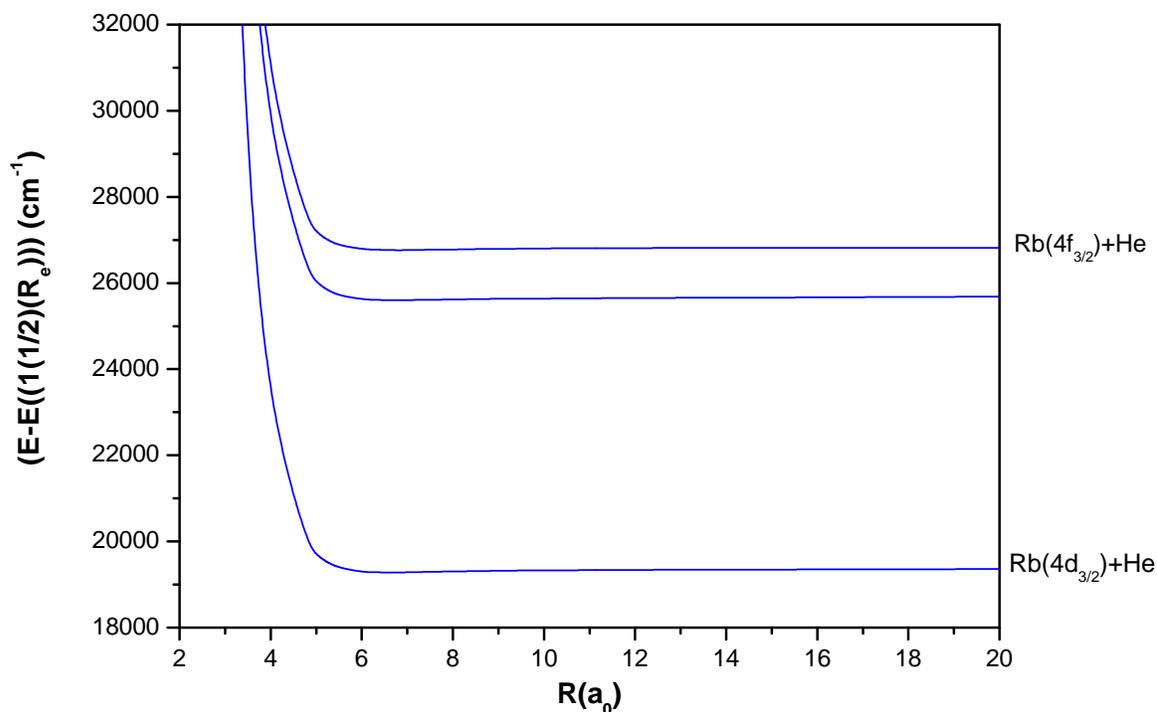


Figure 4.30: Courbes d'énergie potentielle des états $\Omega = \frac{3}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Delta$ de RbHe.

Les valeurs des constantes spectroscopiques R_e , D_e et T_e associées à ces courbes sont rassemblées dans le tableau suivant :

$n(\Omega = \frac{5}{2})$	ETAT MOLÉCULAIRE PARENT	$R_e(a_0)$	$D_e(cm^{-1})$	$T_e(cm^{-1})$
1	$1\Delta(Rb(4d) + He)$	6,59	79	19359
2	$2\Delta(Rb(5d) + He)$	6,69	95	25665
3	$3\Delta(Rb(4f) + He)$	6,72	54	26828

TABLE 4.27 – Constantes spectroscopiques des états ($\frac{5}{2}$) de RbHe parents de la symétrie ${}^2\Delta$.

Les constantes spectroscopiques R_e , D_e et T_e des états ($\frac{3}{2}$) et ($\frac{5}{2}$) avec celles des états $2^2\Pi(Rb(4d) + He)$, $1^2\Delta(Rb(4d) + He)$, $4^2\Pi(Rb(5d) + He)$, $2^2\Delta(Rb(5d) + He)$, $3^2\Delta(Rb(4f) +$

He), $5^2\Pi(Rb(4f) + He)$, $7^2\Pi(Rb(6d) + He)$, $4^2\Delta(Rb(6d) + He)$, $8^2\Pi(Rb(5f) + He)$ et $5^2\Delta(Rb(5f) + He)$ sont en très bon accord entre elles.

4.3.2.3 Les états de symétrie moléculaire $\Omega = \frac{5}{2}$

Les courbes d'énergie potentielle associées aux états $\Omega = \frac{5}{2}$ parents de la symétrie $^2\Delta$ sont représentées sur le graphique ci-après :

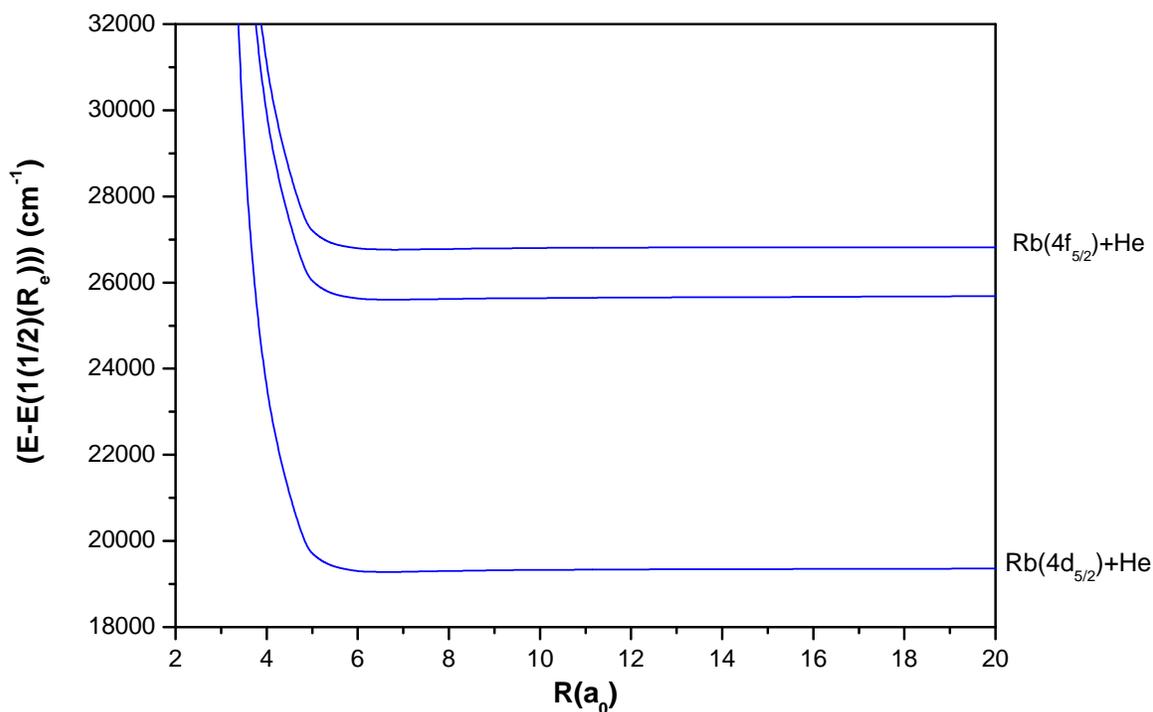


Figure 4.31: Courbes d'énergie potentielle des états $\Omega = \frac{5}{2}$ parents de la symétrie $^2\Delta$ de NaHe.

Les valeurs des constantes spectroscopiques R_e , D_e et T_e associées à ces courbes sont rassemblées dans le tableau ci-après :

$n(\Omega = \frac{5}{2})$	ETAT MOLÉCULAIRE PARENT	$R_e(a_0)$	$D_e(cm^{-1})$	$T_e(cm^{-1})$
1	$1\Delta (Rb(4d_{5/2}) + He)$	6,59	79	19359
2	$2\Delta (Rb(5d_{5/2}) + He)$	6,69	95	25665
3	$3\Delta (Rb(4f_{5/2}) + He)$	6,72	54	26828

TABLE 4.28 – Constantes spectroscopiques des états $(\frac{5}{2})$ de RbHe parents de la symétrie ${}^2\Delta$

Sur le graphique suivant sont représentées les courbes d'énergie potentielle associées aux états $\Omega = \frac{5}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Phi$:

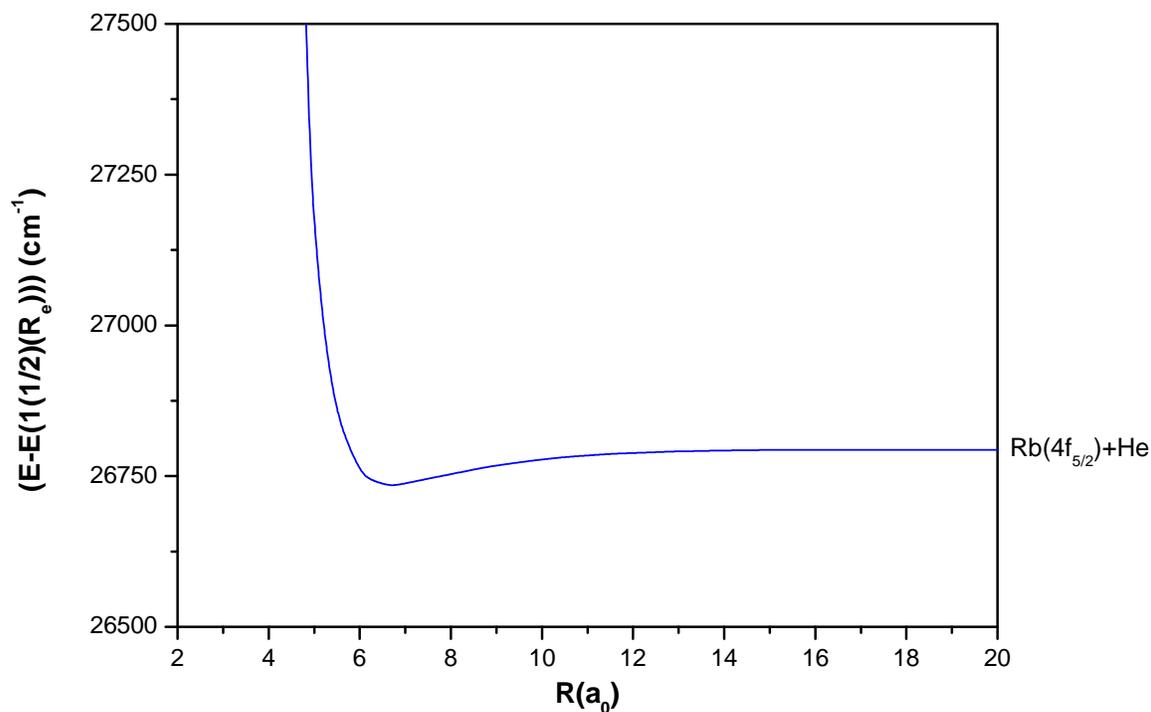


Figure 4.32: Courbes d'énergie potentielle des états $\Omega = \frac{5}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Phi$ de RbHe.

Les valeurs des constantes spectroscopiques R_e , D_e et T_e associées à ces courbes sont rassemblées dans le tableau suivant :

$n(\Omega = \frac{5}{2})$	ETAT MOLÉCULAIRE	$R_e(a_0)$	$D_e(cm^{-1})$	$T_e(cm^{-1})$
1	$1^2\Phi(Rb(4f) + He)$	6,69	59	26794

TABLE 4.29 – Constantes spectroscopiques des états $(\frac{5}{2})$ de RbHe parents de la symétrie $^2\Phi$.

L'allure de la courbe de l'état $1(\frac{5}{2})$ est similaire à celle de l'état parent $1^2\Phi(Rb(4f) + He)$ déterminée en l'absence de Spin-Orbite. Aussi, les valeurs des constantes spectroscopiques R_e , D_e et T_e de l'état $1(\frac{5}{2})$ sont en très bon accord avec celles de l'état $1^2\Phi(Rb(4f) + He)$ (respectivement $6,68a_0$, 60 cm^{-1} et 26794 cm^{-1}).

4.3.2.4 Les états de symétrie moléculaire $\Omega = \frac{7}{2}$

Les courbes d'énergie potentielle associées aux états $\Omega = \frac{7}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Phi$ sont représentées sur le graphique ci-après :

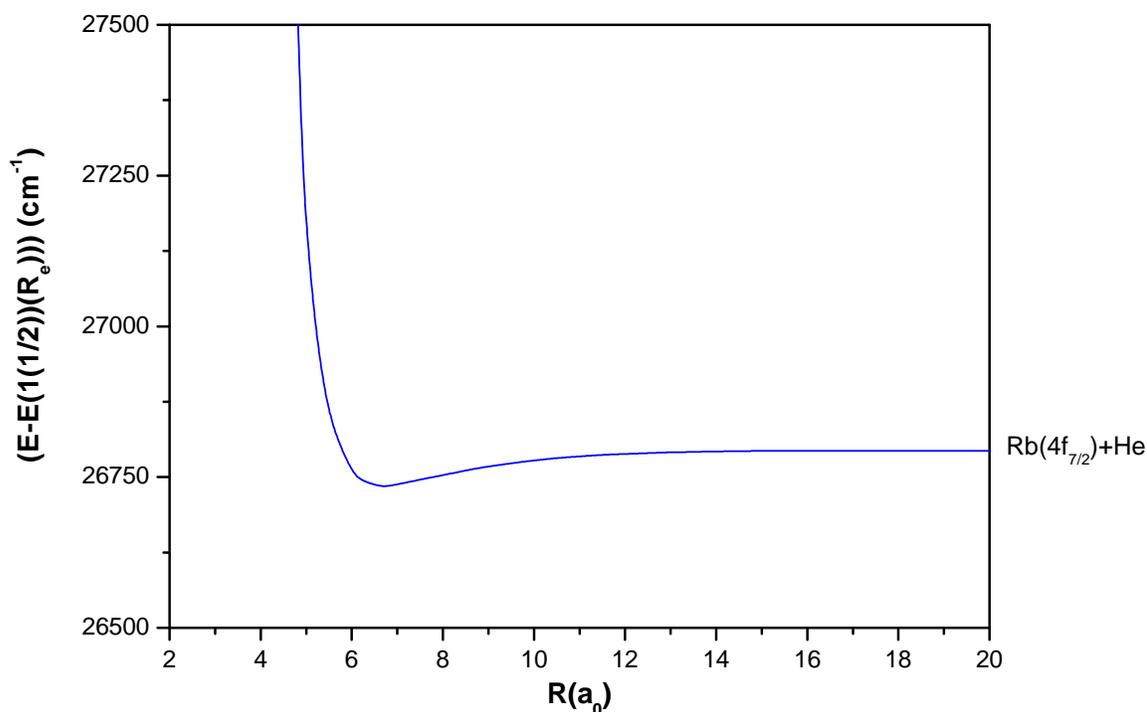


Figure 4.33: Courbes d'énergie potentielle des états $\Omega = \frac{7}{2}$ parents de la symétrie ${}^2\Phi$ de RbHe.

Ces courbes sont similaires à celles des états ${}^2\Phi$ déterminées dans la première étude. L'ensemble des valeurs des constantes spectroscopiques associées à ces courbes sont rassemblées dans le tableau ci-après :

$n(\Omega = \frac{7}{2})$	ETAT MOLÉCULAIRE PARENT	$R_e(a_0)$	$D_e(cm^{-1})$	$T_e(cm^{-1})$
1	${}^1{}^2\Phi(Rb(4f) + He)$	6,69	60	26794

TABLE 4.30 – Constantes spectroscopiques des états $(\frac{7}{2})$ de RbHe parents de la symétrie ${}^2\Phi$

Les valeurs des constantes spectroscopiques R_e , D_e et T_e de l'état $1(\frac{7}{2})$ sont en très bon accord avec celles de l'état $1^2\Phi(Rb(4f) + He)$ (respectivement $6,68a_0$, 60 cm^{-1} et 26794 cm^{-1}) et les allures de courbes sont identiques entre ces deux états.

4.3.2.5 Conclusion

Pour RbHe, les puits d'énergie potentielle sont de profondeur moyenne ($D_e > 20\text{ cm}^{-1}$) pour tous les états $(\frac{1}{2})$, $(\frac{3}{2})$, $(\frac{5}{2})$ et $(\frac{7}{2})$ exceptés les états $1(\frac{1}{2})$, $2(\frac{1}{2})$, $3(\frac{1}{2})$, $4(\frac{1}{2})$, $5(\frac{1}{2})$ et $6(\frac{1}{2})$. Ces profondeurs de puits sont inférieures à celles observées pour les molécules LiHe ($D_e > 400\text{ cm}^{-1}$) et NaHe ($D_e > 200\text{ cm}^{-1}$). Ces puits sont localisés à des distances internucléaires plus élevées que pour LiHe et NaHe soit $6,50a_0 < R_e < 7,18a_0$.

4.3.3 Comparaison des exciplexes LiHe, NaHe et RbHe

Pour les états $(\frac{1}{2})$ parents de la symétrie $^2\Sigma^+$, les valeurs moyennes des puits d'énergie potentielle des ces états, valent $376,25\text{ cm}^{-1}$ pour LiHe, de $213,77\text{ cm}^{-1}$ pour NaHe et de $51,25\text{ cm}^{-1}$ pour RbHe. La position d'équilibre R_e varie inversement avec l'énergie de dissociation à l'équilibre D_e . Ainsi, nous déterminons La position moyenne d'équilibre à l'équilibre vaut $3,79a_0$ pour LiHe, $4,77a_0$ pour NaHe et $6,84a_0$ pour RbHe.

Pour les états $(\frac{1}{2})$ et $(\frac{3}{2})$ parents de la symétrie $^2\Pi$, les puits d'énergie potentielle présentent une position moyenne d'équilibre et profondeur moyenne respectives de $3,66a_0$ et $533,60\text{ cm}^{-1}$ pour LiHe, de $4,74a_0$ et de $226,67\text{ cm}^{-1}$ pour NaHe et de $6,66a_0$ et de $67,50\text{ cm}^{-1}$ pour RbHe.

Les puits d'énergie potentielle relatifs des états $(\frac{3}{2})$ et $(\frac{5}{2})$ (parents de la symétrie $^2\Delta$) présentent respectivement une profondeur moyenne de $484,56\text{ cm}^{-1}$, de $205,56\text{ cm}^{-1}$ et de $61,80\text{ cm}^{-1}$ et une position moyenne d'équilibre de $3,72a_0$ pour LiHe de $4,82a_0$ pour NaHe et de $6,70a_0$ pour RbHe.

Pour les états $(\frac{5}{2})$ et $(\frac{7}{2})$ parents de la symétrie $^2\Phi$ la profondeur moyenne des puits d'énergie potentielle de $502,00\text{ cm}^{-1}$ est obtenue pour LiHe, de $265,00\text{ cm}^{-1}$ pour NaHe et de $60,00\text{ cm}^{-1}$ pour RbHe. La position moyenne d'équilibre vaut $3,69a_0$ pour LiHe, $4,82a_0$ pour NaHe et $6,70a_0$ pour RbHe.

Les valeurs des constantes spectroscopiques R_e , D_e et T_e des molécules LiHe, NaHe et RbHe avec Spin-Orbite ont été déterminées. La prise en compte de l'interaction Spin-Orbite modifie peu les valeurs de ces dernières. Ce sont surtout les valeurs de T_e qui sont affectées par la prise en compte de ce couplage. Toutefois les allures des courbes d'énergie potentielles sont modifiées lorsque ce couplage est pris en compte.

Afin de compléter cette étude, nous avons déterminé les moments dipolaires associés aux transitions entre les différents états étudiés.

4.4 Détermination des moments de transitions dipolaires

Les valeurs des moments dipolaires des différents exciplexes ont également été déterminées. Sur les graphiques suivants sont reportées leurs valeurs avec et sans Spin-Orbite.

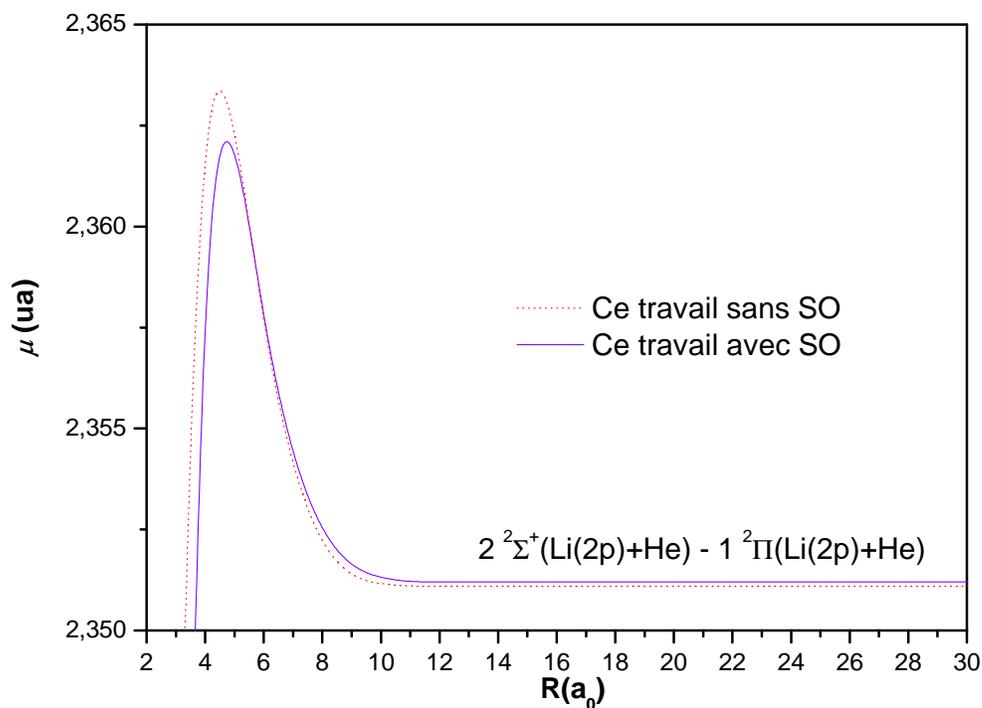


FIGURE 4.34 – Moments dipolaires associés à l'exciplexe LiHe.

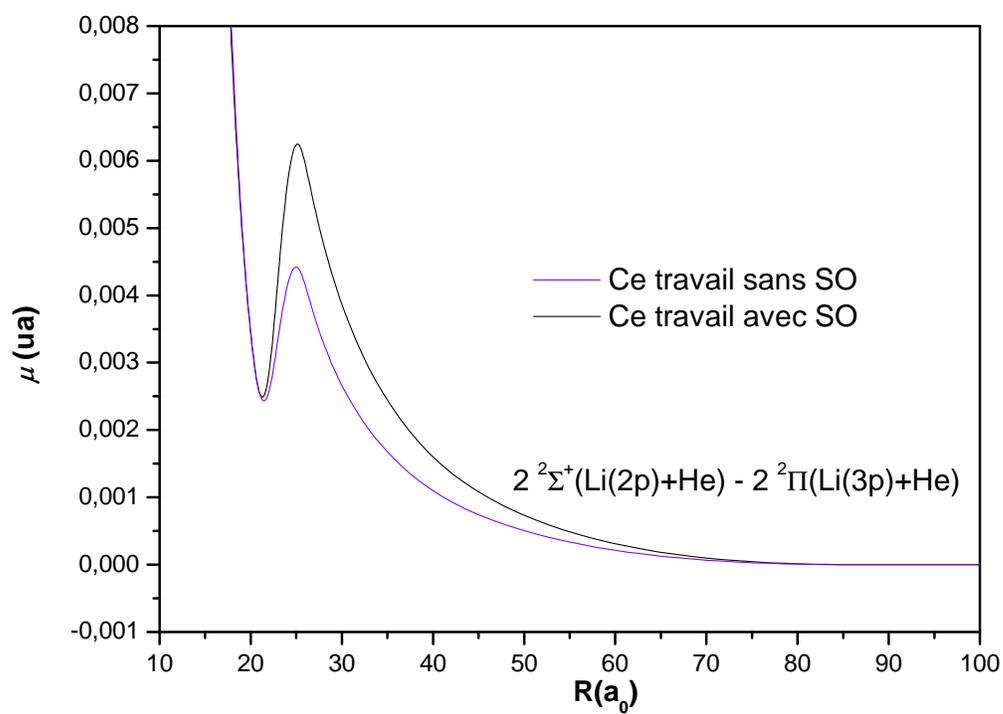


FIGURE 4.35 – Moments dipolaires associés à l'exciplexe LiHe.

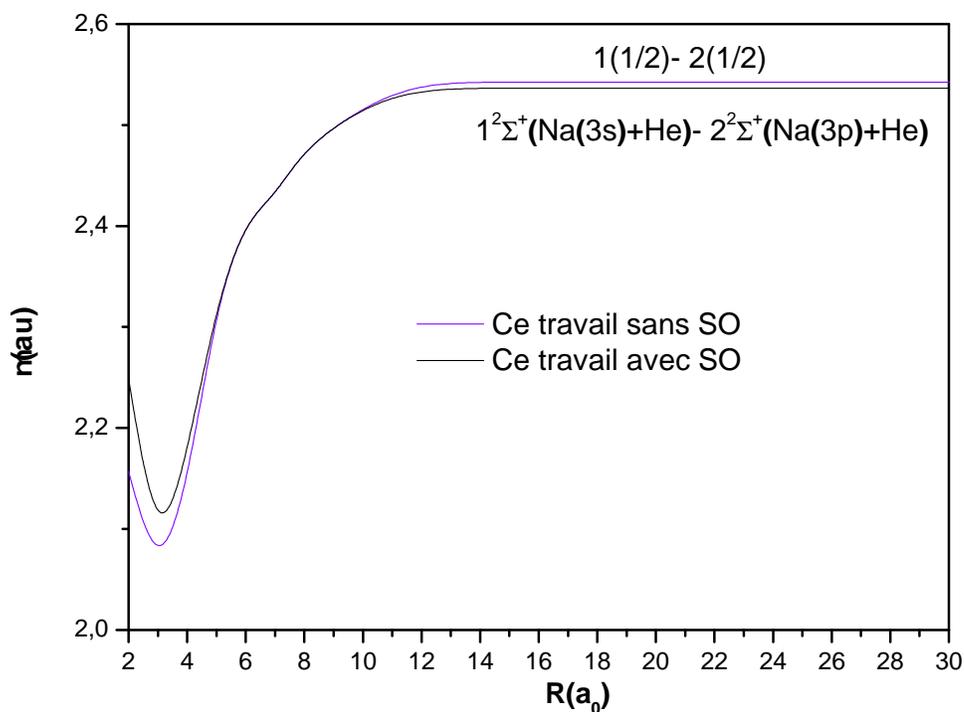


FIGURE 4.36 – Moments dipolaires associés à l'exciplexe NaHe.

Les valeurs et les courbes des moments dipolaires que nous avons déterminées sont en excellent accord avec les données de la précédente étude réalisée en l'absence de Spin-Orbite. La similitude des variations du moment dipolaire avec et sans Spin-Orbite, nous conforte quant à la validité de notre méthode de calcul prenant en compte le Spin-Orbite.

4.4.1 Conclusion

L'excellent accord obtenu dans la détermination des moments dipolaires par rapport aux valeurs de la littérature et par rapport à la première étude réalisée sans Spin-Orbite, nous permet d'être confiant dans la précision de nos calculs.

4.5 Conclusion

Dans la détermination des constantes spectroscopiques R_e , D_e et T_e des molécules Alcalin-Hélium prenant en compte le couplage Spin-Orbite, nos résultats sont en bon accord avec les rares données expérimentales et avec le peu de données théoriques disponibles. Les courbes d'énergie potentielle avec Spin-Orbite pour les trois molécules LiHe, NaHe et RbHe de tous les états moléculaires ($\Omega = \frac{1}{2}$, $\Omega = \frac{3}{2}$, $\Omega = \frac{5}{2}$ et $\Omega = \frac{7}{2}$) corrélés aux asymptotes Li($2s_{1/2}$)+He à Li($4d_{5/2}$)+He, Na($3s_{1/2}$)+He à Na($7s_{1/2}$)+He et Rb($5s_{1/2}$)+He à Rb($7p_{3/2}$)+He pour un large domaine de distances internucléaires ($2a_0 \leq R \leq 50a_0$) ainsi que les constantes spectroscopiques qui leur sont associées ont été déterminées.

Dans cette deuxième étude, des différences pour certains états (l'état fondamental et les premiers états excités) par rapport à la même étude réalisée en l'absence de couplage Spin-Orbite ont été observées. Plus l'alcalin présente un numéro atomique important plus les effets de l'interaction Spin-Orbite deviennent non négligeables, il est donc indispensable de prendre en compte cette interaction pour étudier l'exciplexe RbHe. La précision dans la détermination de la structure électronique des molécules Alcalin-Hélium a été d'avantage améliorée dans cette seconde étude.

Conclusion

Au cours de ce travail de thèse, nous avons utilisé une méthode de potentiels effectifs l -dépendants afin de déterminer la structure électronique des trois exciplexes LiHe, NaHe et RbHe pour un large domaine de distances internucléaires ($2 a_0 \leq R \leq 50 a_0$). Aussi, cette méthode s'est révélée bien adaptée pour la description et l'étude de ces systèmes avec ou sans prise en compte de l'interaction Spin-Orbite. Pour les trois molécules étudiées, l'accord avec les données expérimentales s'avère très bon pour l'état fondamental. Nous avons pu relever un manque important de données expérimentales ou théoriques dans la littérature pour les états très excités. Beaucoup de nos résultats sont donc des prédictions et nous ne pouvons pas actuellement évaluer pleinement la qualité de nos calculs. Cependant l'accord avec les rares données disponibles pour plusieurs états excités étant excellent, nous sommes confiants quant à la précision de nos prédictions.

Afin de réaliser une étude complète des exciplexes Alcalin-Hélium, la mise en place d'expérience est nécessaire. Aussi, la détermination de résultats très précis prenant compte de l'interaction Spin-Orbite effectuée durant ce travail, pourrait alors guider les expérimentateurs dans l'élaboration des futures expériences de spectroscopie sur les molécules Alcalin-Hélium. De plus, l'ensemble des résultats obtenus dans cette thèse, pourra être utilisé par la communauté des physiciens aussi bien pour l'interprétation de processus collisionnels au sein des atmosphères des naines brunes que pour l'étude de la formation de molécules dialcalines au sein de nanogouttes d'Hélium. Les atmosphères des naines brunes présentent des températures importantes ($\sim 1500 K$).

Jusqu'à présent, leur modélisation s'est effectuée sans tenir compte du couplage Spin-Orbite. Même si à ces températures le Spin-Orbite peut être négligée, les données présentées peuvent s'avérer intéressantes et contribuer à l'amélioration des résultats actuels. De même, nous espérons que ces résultats seront utilisés pour interpréter les mécanismes de formation des molécules alcalines des environnements froids tels que les nanogouttes d'Hélium.

A l'issue de ce travail, plusieurs axes de recherche visant à le compléter sont envisageables. Cette étude théorique peut être étendue aux molécules KHe et CsHe afin d'étudier le comportement général des molécules Alcalin-Hélium. De plus, dans cette thèse, nous avons considéré l'Hélium dans son état fondamental ce qui nous ramenait à traiter un problème à un seul électron de valence, une autre piste de recherche faisant suite à ce travail serait de réaliser une analogue étude en considérant cette fois l'atome d'Hélium dans un état excité. Le système à traiter serait alors un problème comportant trois électrons de valence (il faudrait alors utilisé un système composé de 9 coordonnées), l'Hamiltonien moléculaire deviendrait alors un Hamiltonien à trois électrons. D'autres pistes de recherche sont également envisageables. comme la prise en compte de l'effet Stark et de l'effet Zeeman. Il serait tout aussi possible de s'intéresser aux autres molécules Alcalin-Gaz rare en considérant un autre gaz rare que l'Hélium. Pour des gaz rares présentant des numéros atomiques importants tels que le Xénon ou le Krypton, les effets de polarisation rencontrés seraient bien plus impor-

tants que dans notre cas d'étude et il serait intéressant d'en étudier l'effet sur la structure électroniques des exciplexes ainsi formés.

L'ensemble des résultats (courbes d'énergie potentielle et moments dipolaires) ont été rassemblés dans une base de données disponible sur demande et prochainement mise en ligne sur le site du laboratoire.

Bibliographie

- [1] Pascale, J. and Vandeplanque, J. *Journal of Chemical Physics* **60**, 2278 (1974).
- [2] Ewing, G. E. *Accounts of Chemical Research* **8**, 185 (1975).
- [3] Dehmer, P. and Wharton, L. *Journal of Chemical Physics* **57**, 4821 (1972).
- [4] Pascale, J. *Physical Review A* **28**, 632 (1983).
- [5] Theodorakopoulos, G. and Ptesalakis, I. D. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics* **26**, 4367 (1993).
- [6] Kleinekathöfer, U., Tang, K. T., Toennies, J. P., and Yiu, C. L. *Chemical Physics Letters* **249**, 257 (1996).
- [7] Nakayama, A. and Yamashita, K. *Journal of Chemical Physics* **114**, 780 (2001).
- [8] Mullamphy, D. F. T., Peach, G., Venturi, V., Whittingham, I. B., and Gibson, S. J. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics* **40**, 1141 (2007).
- [9] Allouche, A. R., Alioua, K., Bouledroua, M., and Aubert-Frécon, M. *Chemical Physics* **355**, 85 (2009).
- [10] Havey, M. D., Frolking, S. E., and Wright, J. J. *Physical Review Letters* **45**, 1783 (1980).
- [11] Balling, L. C., Wright, J. J., and Havey, M. D. *Physical Review A* **26**, 1426 (1982).
- [12] Jungen, M. and Staemmler, V. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics* **21**, 463 (1988).
- [13] Lee, C. J., Havey, M. D., and Meyer, R. P. *Physical Review A* **43**, 77 (1991).
- [14] Czuchaj, E., Rebentrost, F., Stoll, H., and Preuss, H. *Chemical Physics* **196**, 37 (1995).
- [15] Alioua, K., Bouledroua, M., Allouche, A. R., and Aubert-Frecon, M. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics* **41**(17), 175102 (2008).
- [16] Burrows, A., Marley, M. S., and Sharp, C. M. *Astrophysics Journal* **531**, 438 (2000).
- [17] Allard, N. F., Allard, F., Hauschildt, P. H., Kielkopf, J. F., and Machin, L. *Astronomy and Astrophysics* **411**, 473 (2003).

- [18] Allard, N. F., Allard, F., and Kielkopf, J. F. *Astronomy and Astrophysics* **440**, 1195 (2005).
- [19] Tiggesbäumker, J. and Stienkemeier, F. *Physical Chemistry Chemical Physics* **9**, 4748 (2007).
- [20] Stienkemeier, F. and Lehmann, K. K. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics* **39**, 127 (2006).
- [21] Claas, P., Droppelmann, G., Schulz, C. P., Mudrich, M., and Stienkemeier, F. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics* **39**, 1151 (2006).
- [22] Claas, P., Droppelmann, G., Schulz, C. P., Mudrich, M., and Stienkemeier, F. *Journal of Physical Chemistry A* **111**, 7537 (2007).
- [23] Nakajima, T., Oppenheimer, B. R., Kulkarni, S. R., Golimowski, D. A., Matthews, K., and Durrance, S. T. *Nature* **378**, 463 (1995).
- [24] Luhman, K. L., Joergens, V., Lada, C., Muzerolle, J., Pascucci, I., and White, R. *The Formation of Brown Dwarfs : Observations. Protostars and Planets*. (2007).
- [25] Acker, A. *Astronomie Astrophysique - Introduction*. (2005).
- [26] Burrows, A., Hubbard, W. B., Lunine, J. I., and Liebert, J. *Reviews of Modern Physics* **73**, 719 (2001).
- [27] Fowler, R. H. *On Dense Matter : Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, *87*, pages 114. (1926).
- [28] Rebolo, R., Martin, E. L., and Magazzu, A. *Astrophysical Journal Letters* **389**, 83 (1992).
- [29] Allard, F. In *Model Atmospheres : Brown Dwarfs from the Stellar Perspective : Astronomical Society of the Pacific Conference Series, volume 134, page 370*, (1998).
- [30] Oppenheimer, B. R., Kulkarni, S. R., and Stauffer, J. R. *Brown Dwarfs. Protostars and Planets IV, pages 1313 et suivantes*. (2000).
- [31] Seager, S. and Sasselov, D. D. *Astrophysics Journal* **537**, 916 (2000).
- [32] Brown, T. M. *Astrophysics Journal* **553**, 1006 (2001).
- [33] Burrows, A. and Volobuyev, M. *Astrophysics Journal* **583**, 985 (2003).
- [34] Allard, N. F. and Kielkopf, J. F. *Reviews of Modern Physics* **54**, 1103 (1982).
- [35] Rossi, F. and Pascale, J. *Physical Review A* **32**, 2657 (1985).
- [36] Lewerenz, M., Schilling, B., and Toennies, J. P. *Journal of Chemical Physics* **102**, 8191 (1995).
- [37] Hartmann, M., Miller, R. E., Toennies, J. P., and Vilesov, A. *Physical Review Letters* **75**, 1566 (1995).

- [38] Toennies, J. P. and Vilesov, A. F. *Angewandte Chemie International Edition* **43**, 2622 (2004).
- [39] Onnes, H. K. *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden* **3**, 105 (1908).
- [40] Onnes, H. K. *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden* **3**, 108 (1908).
- [41] Becker, E. W., Klingelhöfer, R., and Lohse, P. *Zeitschrift Naturforschung* **16**, 1259 (1961).
- [42] Schöllkopf, W. and Toennies, J. P. *Science* **266**, 1345 (1994).
- [43] Schöllkopf, W. and Toennies, J. P. *Journal of Chemical Physics* **104**, 1155 (1996).
- [44] Callegari, C., Lehmann, K. K., Schmied, R., and Scoles, G. *Journal of Chemical Physics* **115**, 10090 (2001).
- [45] Harms, J., Hartmann, M., Sartakov, B., Toennies, J. P., and Vilesov, A. F. *Journal of Molecular Spectroscopy* **185**, 204 (1997).
- [46] Grebenev, S., Toennies, J. P., and Vilesov, A. F. *Science* **279**, 2083 (1998).
- [47] Scheidemann, A., Toennies, J. P., and Northby, J. A. *Physical Review Letters* **64**, 1899 (1990).
- [48] Toennies, J. P. and Vilesov, A. F. *Superfluid helium nanodroplets : A uniquely cold nanomatrix for molecules and molecular complexes. Angewandte Chemie-International Edition 43 pages 2622 et suivantes.* (2004).
- [49] Lugovoj, E., Toennies, J. P., and Vilesov, A. *Journal of Chemical Physics* **112**, 8217 (2000).
- [50] Ancilotto, F., Pi, M., Mayol, R., Barranco, M., and Lehmann, K. K. *Journal of Physical Chemistry A* **111**, 12695 (2007).
- [51] Stienkemeier, F., Higgins, J., Ernst, W. E., and Scoles, G. *Physical Review Letters* **74**, 3592 (1995).
- [52] Loginov, E., Callegari, C., Ancilotto, F., and Drabbels, M. *Journal of Physical Chemistry A* **115**, 6779 (2011).
- [53] Baumert, T., Thalweiser, R., and Gerber, G. *Chemical Physics Letters* **209**, 29 (1993).
- [54] Baumert, T., Röttgermann, C., Rothenfusser, C., Thalweiser, R., Weiss, V., and Gerber, G. *Physical Review Letters* **69**, 1512 (1992).
- [55] Mudrich, M., Stienkemeier, F., Droppelmann, G., Claas, P., and Schulz, C. P. *Physical Review Letters* **100**, 023401 (2008).
- [56] Leino, M., Viel, A., and Zillich, R. E. *Journal of Chemical Physics* **134**, 024316 (2011).
- [57] Leino, M., Viel, A., and Zillich, R. E. *Journal of Chemical Physics* **129**, 184308 (2008).

- [58] Nikitinand, E. E. and Reznikov, A. *Chemical Physics Letters* **8**, 161 (1971).
- [59] Masnou-Seeuws, F. *Thèse* (1972).
- [60] Hidalgo, M. B. and Geltman, S. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics* **5**, 265 (1972).
- [61] M.Pimbert. *Journal of Physics* **33**, 331 (1972).
- [62] Siara, I., Hrycyshyn, E. S., and Krause, L. *Canadian Journal of Physics* **50**, 1826 (1972).
- [63] Baylis, W. E. *Journal of Chemical Physics* **51**, 2665 (1969).
- [64] Patil, S. H. *Journal of Chemical Physics* **94**, 8089 (1991).
- [65] Cvetko, D., Lausi, A., Morgante, A., and Tommasini, F. *Journal of Chemical Physics* **100**, 2052 (1994).
- [66] Kerkinis, I. S. K. and Mavrides, A. *Journal of Physical Chemistry A* **104**, 408 (2000).
- [67] Murrell, J. N., Wright, T. G., and Bosanac, S. D. *Journal of Molecular Structure (Theochem)* **591**, 1 (2002).
- [68] Alioua, K. and Bouledroua, M. *Physical Review A* **74**, 032711 (2006).
- [69] Vahala, L. and Havey, M. D. *Journal of Chemical Physics* **81**, 4867 (1984).
- [70] Tang, K. T., Toennies, J. P., and Yiu, C. L. *Physical Review Letters* **74**, 1546 (1995).
- [71] *MOLPRO is a package of ab initio programs written by H.J. Werner, P.J. Knowles, with contributions from J. Almlöf, R.D. Amos, A. Berning, M.J.O. Deegan, F. Eckert, S.T. Elbert, C. Hampel, R. Lindh, W. Meyer, A. Nicklass, K. Peterson, R. Pitzer, A.J. Stone, P.R. Taylor, M.E. Mura, P. Pulay, M. Schuetz, H. Stoll, T. Thorsteinsson, D.L. Cooper, With the CCSD treatment being described in : C. Hampel, K. Peterson, H.J. Werner, Chemical Physics Letters, 190, (1992) 1.*
- [72] Havey, M. D. *Physical Review Letters* **48**, 1100 (1982).
- [73] Staemmler, V. *Zeitschrift fur Physik D : Atoms, Molecules and Clusters* **39**, 121 (1997).
- [74] Pascale, J. *Physical Review A* **26**, 6 (1982).
- [75] Partridge, H., Stallcop, J. R., and Levin, E. *Journal of Chemical Physics* **115**, 6471 (2001).
- [76] Hirano, K., Enomoto, K., Kumakura, M., Takahashi, Y., and Yabuzaki, T. *Physical Review A* **68**, 012722 (2003).
- [77] Schrödinger, E. *Physical Review* **28**, 1049 (1926).
- [78] Born, D. and Oppenheimer, J. R. *Annual Physical Review* **84**, 457 (1927).
- [79] Atkins, P. W. and Paula, J. D. *Chimie Physique page 410.* (2002).

- [80] Cohen-Tannouji, C., Diu, B., and Laloë, F. *Mécanique quantique Volume II pages 1159 et suivantes.*
- [81] Abramowitz, M. and Stegun, I. A. *Definition of Prolate Spheroidal Coordinates. in Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables, 9th printing. page 752. (1972).*
- [82] Dalgarno, A., Bottcher, C., and Victor, G. A. *Chemical Physics Letters* **5**, 265 (1970).
- [83] McMillan, W. L. *Physical Review A* **4**, 69 (1971).
- [84] Bardsley, J. N., Holtsein, T., Junker, B. R., and Sinha, S. *Physical Review A* **11**, 1911 (1975).
- [85] Bonifacic, V. and Huzinaga, S. *Journal of Chemical Physics* **60**, 2279 (1974).
- [86] Henriët, A. *Thèse de 3ème cycle* (1983).
- [87] Henriët, A., Aubert-Frécon, M., Sech, C. L., and Masnou-Seeuws, F. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics* **17**, 3417 (1984).
- [88] Magnier, S., Millié, P., Dulieu, O., and Masnou-Seeuws, F. *Journal of Chemical Physics* **98**, 7113 (1993).
- [89] Magnier, S., Rousseau, S., Allouche, A. R., Hadinger, G., and Aubert-Frécon, M. *Chemical Physics* **246**, 57 (1999).
- [90] Magnier, S. and Masnou-Seeuws, F. *Molecular Physics 89, Issue 3* **20**, 711 (1996).
- [91] Magnier, S. and Aubert-Frécon, M. *Journal of Physical Chemistry A* **105**, 165 (2001).
- [92] Magnier, S. and Aubert-Frécon, M. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer 78, Issue 2* **1**, 217 (2003).
- [93] Magnier, S. *Journal of Physical Chemistry A* **108**, 1052 (2004).
- [94] Magnier, S. *Journal of Physical Chemistry A* **109**, 5411 (2005).
- [95] Magnier, S. *Chemical Physics* **326**, 375 (2006).
- [96] Klapisch, M. *Thèse de 3ème cycle* (1969).
- [97] Klapisch, M. *Comput. Phys. Commun* **2**, 239 (1971).
- [98] Fermi, E. *Nuovo Cimento* **11**, 157 (1934).
- [99] Hellman, H. J. *Journal of Chemical Physics* **3**, 61 (1935).
- [100] Hartree, D. R. *Proceedings Combustion Philosophical Society* **24**, 89 (1928).
- [101] Fock, V. *Zeitschrift fur Physik* **61**, 126 (1930).
- [102] Huron, B., Malrieu, J. P., and Rancurel, P. *Journal of Chemical Physics* **58**, 5745 (1973).

- [103] Cerkic, A. and Milosevic, D. B. *Physical Review A* **70**, 053402 (2004).
- [104] Keyldish, L. V. *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **47**, 1515 (1964).
- [105] Hirschfelder, J. O., Curtiss, C. F., and Bird, R. B. *Molecular theory of liquids and gases*. (1964).
- [106] Bottcher, C. and Dalgarno, A. *Proceedings of the Royal Society A* **340**, 187 (1974).
- [107] Valiron, P., Gayet, R., McCarroll, R., Masnou-Seeuws, F., and Philippe, M. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics* **12**, 53 (1979).
- [108] Debeye, P. *Polar Molecules*. (1945).
- [109] Bottcher, C., Dalgarno, A., and Wright, E. L. *Physical Review A* **7**, 1606 (1973).
- [110] Müller, W. and Meyer, W. *Journal of Chemical Physics* **80**, 3311 (1984).
- [111] Lombardi, J. C. *Physical Review A* **32**, 2569 (1985).
- [112] Johnson, W. R., Kolb, D., and Huang, K. N. *Atomic Data Nuclear Data Tables* **28**, 333 (1983).
- [113] Thomas, M. A. and Humberston, J. W. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics* **5**, 229 (1972).
- [114] Teachout, R. R. and Pack, R. T. *Atomic Data* **3**, 195 (1971).
- [115] Rivail, J. L. *Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*. (1989).
- [116] Moore, C. E. *Washington, DC : US government Printing Office vol.1, NBS Circular no 467*. (1949).
- [117] Moore, C. E. *Washington, DC : US government Printing Office vol.3, NBS Circular no 467*. (1958).
- [118] Abramowitz, M. and Stegun, I. A. *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables, 9th printing. page 916*. (1972).
- [119] Slater, J. C. *Physical Review Letters* **36**, 57 (1930).
- [120] Magnier, S., Aubert-Frécon, M., Hanssen, J., and LeSech, C. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics* **32**, 5639 (1999).
- [121] Yiannopoulou, A. and Jeung, G. *Physical Review A* **59**, 1178 (1998).
- [122] Kleinekathöfer, U., Lewerenz, M., and Mladenović, M. *Physical Review Letters* **83**, 4717 (1999).
- [123] Alioua, K., Bouledroua, M., Allouche, A. R., and Aubert-Frecon, M. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics* **41**, 175102 (2008).
- [124] Morton, D. C. *Astrophysical Journal Supplement Series* **149**, 205 (2003).
- [125] Jackson, D. A. and Kuhn, H. *Proceedings of Royal Society A* **173**, 278 (1939).

-
- [126] Thackeray, E. R. *Physical Review* **75**, 1840 (1949).
- [127] Kratz, H. R. *Physical Review* **75**, 1844 (1949).
- [128] Einstein, A. *Relativity : The special and the general theory*. (2010 (reprint of 1920)).
- [129] Dirac, P. A. M. *Proceedings of the Royal Society* **117**, 610 (1928).
- [130] Richards, W. G., Trivedi, H. P., and Cooper, D. L. *Spin-orbit coupling in molecules*. (1981).
- [131] Teichteil, C., Pelissier, M., and Spiegelmann, F. *Chemical Physics* **81**, 273 (1983).
- [132] Greene, C. H. and Aymar, M. *Physical Review A* **44**, 3 (1991).
- [133] Paschen, F. and Götze, R. *Seriegesetze der Linienspektren*, page 54. (1922).
- [134] Brühl, F. R., Trasca, R. A., and Ernst, W. E. *Journal of Chemical Physics* **115**, 10220 (2001).