

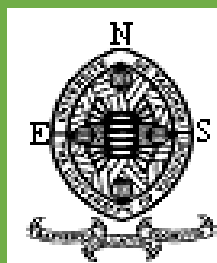
REPUBLIQUE DU CAMEROUN
Paix-Travail-Patrie

UNIVERSITE DE YAOUNDE I

ECOLE NORMALE
SUPERIEURE

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

B.P 47 Yaoundé



REPUBLIC OF CAMEROON
Peace-Work-Fatherland

THE UNIVERSITY OF YAOUNDE I

HIGHER TEACHER TRAINING
COLLEGE

DEPARTMENT OF PHYSICS

P.O.Box 47 Yaoundé

LABORATOIRE DE SIMULATION ET DE BIOPHYSIQUE
MOLECULAIRE
LABORATORY FOR SIMULATION AND MOLECULAR BIOPHYSICS

THEME

**DETERMINATION DES PARAMETRES
SPECTROSCOPIQUES DU
RADICAL BeH**

Mémoire présenté et soutenu en vue de l'obtention du
Diplôme de Professeur de l'Enseignement Secondaire

Deuxième Grade (DI.P.E.S.II)

par:

TANKOU ERIC

Matricule : 08W0595

Licencié en physique

Sous la direction de :

Luc C. OWONO OWONO

Professeur

Université de Yaoundé I

Année académique : 2015 – 2016

DETERMINATION DES PARAMETRES SPECTROSCOPIQUES DU RADICAL BeH

**Mémoire présenté et soutenu en vue de l'obtention du
Diplôme de Professeur de l'Enseignement Secondaire**

Deuxième grade (DI.P.E.S.II)

par

TANKOU Eric

08W0595

Licencié en physique

Sous la direction du :

Luc C. OWONO OWONO

Professeur

Université de Yaoundé I

5 juillet 2016

Dédicace

A mon feu père **NGAKOU François** qui nous a quitté il y a quatre ans, que ton âme repose en paix.

Remerciements

Je remercie Dieu, le Tout Puissant qui nous a permis de mener à bien ce travail.

Par ces quelques lignes, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin au bon déroulement de ce mémoire, en espérant n'avoir oublié personne.

Je tiens à remercier spécialement mon directeur de mémoire, le **Pr OWONO OWONO Luc Calvin** d'avoir dirigé ce mémoire. J'ai pu bénéficier de votre profonde connaissance du domaine, de vos conseils, de votre rigueur et commentaires toujours constructifs, et qui ont permis de faire avancer les résultats plus loin que possible. Pour tout ce que vous nous avez donné comme qualités d'enseignements, je vous remercie très sincèrement.

Je remercie le Directeur de l'ENS le **Pr Gabriel Nicolas ANDJIGA** et tout le personnel Administratif pour le bon suivi des étudiants.

Mes sincères remerciements et ma gratitude sont également adressés à tous les enseignants du Département de Physique et particulièrement au Chef le **Pr BEGUIDE BONOMA** et aux enseignants **Pr MUKAM FOTSING, Pr ATANGANA Jacques, Dr GNOKAM Edmond, M. MBALLA DI et M. ONANA ESSAMA** pour toutes les précieuses connaissances qu'ils nous ont transmises tout au long de notre séjour à l'école normale supérieure de Yaoundé.

C'est avec une infinie reconnaissance que j'adresse maintenant mes sincères remerciements à Madame **ESSAGA MEVO Laulentine Carine**, vous avez marqué notre parcours d'étudiant à l'ENS par votre participation active et le soutien apporté à ce travail. Trouvez ici ma profonde gratitude.

Je remercie grandement ma mère **Mme MATCHOUP Pauline** et mes tantes **Mme MAGNE Christine** et **Mme MAZOKOU Christine** pour leurs encouragements et leur soutien.

Je remercie tous les camarades de la 55^{ème} promotion de l'ENS particulièrement ceux du laboratoire de Physique Nucléaire, Atomique et Moléculaire, **TOULACK Serge, SAHA Etienne, SIEWE C., SINDA F.** et ceux des autre laboratoire comme **GNAMSI Emmanuel, BADUIDANA, EBOUEM EBOUEM, ANNEMENA ETOGA** pour leur **soutien** et leur solidarité.

Je tiens à remercier mes frères et sœurs : **TAKOUKAM David, MOAFO Pierre, GADJOU Jannette, TCHINDA Felix, Michel SADEU, Prosper TAKAM, FOTSING Felix, NZOKOU Andre, NGAKOU Samuel, Ibrahim TAKAM** et toute ma grande famille pour leur confiance et leur support réconfortant.

Je voudrai enfin adresser ma reconnaissance à tous mes amis **TALLA C., Karelle NGALAMO, TENKEU J., KANKEU R., KAMGANG R., FOTSING M., M. CHENDJOU, DIIOKO, CHEUDJOU C., R. SOH, V. TAKAM, SIMEN J., S. KAMDOUM, A. KEPSIEU** pour leur soutien moral et intellectuel tout au long de ma formtion.

Table des matières

Dédicace	i
Remerciements	ii
Liste des abréviations	vi
Résumé	vii
Abstract	viii
Introduction générale	1
1 GENERALITES SUR LE RADICAL BeH	2
1.1 Introduction	2
1.2 Revue bibliographique du radical BeH	3
1.2.1 Historique sur la molécule de BeH	3
1.2.2 Intérêt	3
1.2.3 Quelques résultats sur le radical BeH	4
1.3 Description d'un radical	5
1.4 Etats d'une molécule diatomique	5
1.5 Conclusion	6
2 METHODES QUANTIQUES DE CALCULS AB-INITIO	8
2.1 Introduction	8
2.2 Description d'un système moléculaire	9
2.2.1 Caractère dynamique d'une molécule	9

2.2.2	Description mathématique d'un système de molécules	9
2.3	Approximation de Born-Oppenheimer (BO)	10
2.4	Approximation Hartree-Fock : Champ auto-cohérent(SCF)	12
2.4.1	Potentiel de Champ Moyen	12
2.4.2	Equations de Hartree-Fock	14
2.4.3	Méthode LCAO	15
2.5	Méthodes Post-Hartree-Fock : Traitement de la corrélation électronique	17
2.5.1	L'interaction de configurations (CI)	17
2.5.2	La méthode Multi-Configuration Self Consistent Field (MCSCF)	18
2.5.3	La méthode d'Interaction de Configuration Multi-Référence (MRCI)	19
2.5.4	Choix des fonctions de base d'orbitales atomiques	20
2.6	Courbes d'énergie potentielle de BeH	22
2.6.1	Etats moléculaires du radical BeH	22
2.6.2	Résultats	23
2.6.3	Discussion	35
2.7	Conclusion	36
3	SPECTROSCOPIE DU RADICAL BeH	37
3.1	Introduction	37
3.2	Outils théoriques	37
3.3	Potentiel harmonique	38
3.3.1	Energie de vibration (oscillateur harmonique)	38
3.3.2	Energie de rotation (rotateur rigide)	39
3.4	Potentiel anharmonique	39
3.4.1	Energie de vibration	40
3.4.2	Energie de rotation (rotateur non rigide)	40
3.5	Constantes spectroscopiques	41
3.5.1	Potentiel de Morse	41
3.5.2	Potentiel de Dunham	43
3.6	Résultats et Discussion	43
3.6.1	Résultats	44

3.6.2 Discussion	47
3.7 Conclusion	47
4 IMPLICATION DU SUJET SUR LE PLAN EDUCATIF	48
4.1 Introduction	48
4.2 Etude pédagogique et didactique	49
4.2.1 Physique atomique	49
4.2.2 Physique moléculaire	49
4.3 Conclusion	49
Conclusion générale	50
Bibliographie	51

Résumé

Le but de ce travail est de déterminer les paramètres spectroscopiques après obtention des courbes d'énergie potentielle des états moléculaires du radical BeH. Nous avons présenté les courbes de potentiel des états les plus bas des symétries $^2\Sigma^+$, $^4\Sigma^+$, $^2\Pi$ et $^4\Pi$ calculées par des méthodes basés sur une procédure incluant les techniques RHF, MCSCF(version CASSCF) et MRSD-CI avec la base cc-pVTZ(correlation consistant, Polarisation Valence, TripleZêta). Ces techniques sont implémentées dans le code de calcul moléculaire **MOLPRO**. Enfin nous avons utilisé l'analyse de Dunham pour la détermination des paramètres spectroscopiques.

Mots clés : Approximation de BO ; Corrélation électronique ; BeH ; Courbe de potentiel ; Constante spectroscopique.

Abstract

The purpose of this work is to determine the spectroscopic parameters after obtaining of the potential energy curves of the molecular states of the radical BeH. We have presented the potential curves of the States most bottom of symmetries $^2\Sigma^+$, $^4\Sigma^+$, $^2\Pi$ and $^4\Pi$ calculated by methods based on a procedure including the techniques RHF, MCSCF(version CASSCF) and MRSD it with the base cc-pVTZ(correlation consistent, polarization Valence, Triple Zêta). These techniques are implemented in the computation molecular code **MOLPRO**. Finally we have used the analysis of Dunham for the determination of the spectroscopic constants.

Keys words : BO approximation ; electronic correlation ; BeH ; potential curve ; spectroscopic constant.

Liste des abréviations

BeH : Monohydrure de béryllium

BO : Born-Oppenheimer

HF : Hartree-Fock

LCAO : Linear Combination of Atomic Orbitals

RHF : Restricted Hartree-Fock

UHF : Unrestricted Hartree-Fock

SCF : Self Consistent Field

CI : Interaction de configuration

MCSCF : MultiConfiguration Self Consistent Field

MRCI : Interaction de Configuration MultiRéférence

MRSD-CI : Multirefence Singles-doubles configuration interaction

ROHF : Restricted Open shell Hartree-Fock

STO : Slater Type Orbitals

GTO : Gaussian Type Orbitals

OA : Orbitale Atomique

OM : Orbitale Moléculaire

CSFs : Configurationnal State Functions

CASSCF : Complete Active Space Self Consistent Field

Table des figures

2.1	Configurations dans les méthodes RHF, UHF, ROHF	16
2.2	Comparaison des courbes de potentiel de l'état fondamental $X^2\Sigma^+$ obtenues par MCSCF, MRSD-CI et MRSDCI-DC du radical BeH	24
2.3	Courbes de potentiel des six premiers états excités $^2\Sigma^+$ obtenues par obtenues par MRSDCI-DC du radical BeH	26
2.4	Courbes de potentiel des six premiers états excités $^2\Pi$ obtenues par MRSDCI-DC du radical BeH	28
2.5	Courbes de potentiel des trois premiers états exciés $^4\Sigma^+$ obtenues par MRSDCI-DC du radical BeH	30
2.6	Courbes de potentiel des trois premiers états $^4\Pi$ obtenues par MRSDCI-DC du radical BeH	32
2.7	Courbes de potentiel de l'état fondamental $X^2\Sigma^+$ et des états excités $^2\Sigma^+$, $^4\Sigma^+$, $^2\Pi$ et $^4\Pi$ obtenues par MRSDCI-DC du radical BeH	34
3.1	Potentiel de Morse(en bleu) et potentiel harmonique(en vert)	42

Liste des tableaux

1.1	Energies(u.a) obtenues en fonction de la distance(\AA) internucléaire à partir du calcul CI par Henriët et Verhaegen.	4
1.2	Corrélations entre les états électroniques d'une molécule diatomique et ceux de ses atomes constitutifs séparés.	6
2.1	Diagramme des états Molaiculaires du radical BeH.	23
2.2	Energies(Hartree) de L'état fondamental $X^2\Sigma^+$ obtenues par MCSCF, MRSD-CI et MRSDCI-DC du radical BeH	25
2.3	Energies(Hartree) des six premiers états excités $^2\Sigma^+$ obtenues par MRSDCI-DC du radical BeH	27
2.4	Energies(Hartree) des six premiers états excités $^2\Pi$ obtenues par obtenues par MRSDCI-DC du radical BeH	29
2.5	Energies(Hartree) des trois premiers états excités $^4\Sigma^+$ obtenues par MRSDCI-DC du radical BeH	31
2.6	Energies(Hartree) des trois premiers états $^4\Pi$ obtenues par MRSDCI-DC du radical BeH	33
3.1	Constantes spectroscopiques en cm^{-1} de l'état fondamental $X^2\Sigma^+$ obtenues par l'analyse de Dunham avec les méthodes MRSDCI-DC, MRSD-CI et MCSCF(CASSCF)	44
3.2	Constantes spectroscopiques en cm^{-1} de l'état excité $B^2\Sigma^+$ obtenues par l'analyse de Dunham avec la méthode MRSDCI-DC.	44
3.3	Constantes spectroscopiques en cm^{-1} de l'état excité $C^2\Sigma^+$ obtenues par l'analyse de Dunham avec la méthode MRSDCI-DC.	45

3.4	Constantes spectroscopiques en cm^{-1} de l'état excité $4^2\Sigma^+$ obtenues par l'analyse de Dunham avec la méthode MRSDCI-DC.	45
3.5	Constantes spectroscopiques en cm^{-1} de l'état excité $A^2\Pi$ obtenues par l'analyse de Dunham avec la méthode MRSDCI-DC.	45
3.6	Constantes spectroscopiques en cm^{-1} de l'état excité $E^2\Pi$ obtenues par l'analyse de Dunham avec la méthode MRSDCI-DC.	46
3.7	Constantes spectroscopiques en cm^{-1} de l'état excité $3^2\Pi$ obtenues par l'analyse de Dunham avec la méthode MRSDCI-DC.	46
3.8	Constantes spectroscopiques en cm^{-1} de l'état $c^4\Sigma^+$ obtenues par l'analyse de Dunham avec la méthode MRSDCI-DC.	46
3.9	Constantes spectroscopiques en cm^{-1} de l'état excité $3^4\Sigma^+$ obtenues par l'analyse de Dunham avec la méthode MRSDCI-DC.	46

Introduction générale

L'étude des réactions des molécules chimiques, tout comme le calcul de leurs propriétés thermodynamiques, sont des enjeux capitaux de la chimie moderne. L'évolution des instruments et techniques expérimentales permettent de faire des mesures précises des grandeurs caractérisant les systèmes moléculaires complexes. L'intérêt croissant pour l'étude du milieu interstellaire et des atmosphères planétaires se révèle également être un défi très important de nos jours. Les difficultés rencontrées lors de l'analyse de ces molécules complexes, nécessitent souvent l'intervention des simulations numériques de manière à éclairer les observations. Une des utilisations du calcul numérique est de prédire les paramètres moléculaires et spectroscopiques des espèces instables (radicaux) difficiles à produire au laboratoire.

Les outils actuels de la chimie théorique ab-initio sont des moyens précieux pour la prédiction et l'interprétation de résultats expérimentaux ou de mesures astrophysiques et atmosphériques. Ces techniques de simulation ont connu des développements importants au cours des dernières décennies. Parmi les outils quantiques de calcul, nous nous sommes intéressé dans ce mémoire aux techniques RHF, MCSCF(version CASSCF) et MRSD-CI pour la détermination théorique des paramètres spectroscopiques (distance d'équilibre, fréquence de vibration...) du radical BeH. Ces techniques permettent d'inclure une grande partie de la corrélation électronique d'une molécule. Dans un **premier chapitre**, nous avons présenté les généralités sur le radical BeH du point de vue bibliographique, définition et description radicalaire. Le **deuxième chapitre** s'articule autour de l'ensemble des méthodes de calculs électroniques appliqués pour l'obtention des courbes de potentiel du radical BeH. Finalement, dans le **troisième chapitre** nous insisterons particulièrement sur la spectroscopie de BeH.

Chapitre 1

Généralités sur le radical BeH

1.1 Introduction

Du latin *molecula*, provient le nom molécule. Ce concept de molécule a été présenté pour la première fois en 1811 par **Avogadro** qui a levé l'équivoque sur la confusion qui existe à cette époque entre atomes et molécules à propos des lois des proportions définies et multiples de **Dalton**(1803-1808). Mais son existence va rester en discussion ouverte dans la communauté scientifique jusqu'au travail expérimental de **Jean Perrin** en 1911. Une molécule c'est donc l'assemblage chimique électriquement neutre d'au moins deux atomes, différents ou non, qui peut exister à l'état libre. Les molécules constituent des agrégats atomiques liés par des forces de valence (liaisons covalentes) et elles conservent leur individualité physique. Des forces plus faibles, telles les liaisons hydrogène et celles de type Van der Waals, les maintiennent à proximité les unes des autres. On distingue ainsi deux grandes familles de molécules :

- Les molécules homonucléaires qui sont des molécules constituées d'un seul type d'atomes, ou encore molécules de type AA comme par exemple le dibrome(Br_2), le diazote(N_2).
- Les molécules hétéro nucléaires qui sont constituées d'atomes de différents types, ou encore molécules de types AB comme par exemple le monohydruure de béryllium(BeH), l'hydruure de lithium(LiH). Dans ce premier chapitre, nous présentons de manière brève la revue de littérature sur la molécule de BeH et la procédure de construction des états moléculaires dans le cas diatomique en passant par l'intérêt de cette étude et la description d'un radical en chimie.

1.2 Revue bibliographique du radical BeH

1.2.1 Historique sur la molécule de BeH

Vers la fin des années 1920 et le début des années 1930, Watson et Olsson ont mené les premiers travaux sur le spectre d'émission électronique de BeH (**Olsson 1932, Watson 1928**). Cette molécule est obtenue en dirigeant un arc de décharge avec les électrodes de Be dans un atmosphère d'hydrogène. Ces premiers travaux ont fourni de larges spectres de transitions $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$ de la molécule BeH et quelques données sur la transition $B^2\Pi - X^2\Sigma^+$ (**Watson et al 1931**), mais de qualité modérée. Les travaux de **Colin et al(1974)** ont amélioré et ajouté un plus à la connaissance spectroscopique des composés du Be à savoir le BeH, le BeD et le BeT. Les spectres améliorés sont enregistrés en utilisant un four à tube de carbone au lieu d'un arc de décharge et utilisés pour la mesure des bandes de l'absorption(**Clerbaux et Colin 1991**).

En astrophysique, plusieurs travaux ont été également menés. Les calculs de **Johnson et Sauval(1982)** montre une abondance significative de l'élément Be dans l'atmosphère des étoiles. En plus ses monohydrures font partir des molécules diatomes qui se forment aisément dans une variétés de contexte astrophysique. En 1973, **Gaur et al** avaient déjà prouvé que plusieurs espèces diatomiques, y compris le BeH se forme dans l'espace des étoiles selon le modèle de tâche solaire de Zwaan. Sauval une fois de plus et **Tatum en 1984** rapportent la présence possible de la molécule de BeH dans les septres stellaire et des comètes. La présence de BeH dans le spectre des objets cosmiques quant à elle est mentionnée plus tard en **1988 par Singh**.

1.2.2 Intérêt

Bailar(1973) a discuté de l'importance du Be et de ses composés hydrures dans la science environnementale à cause de leur activité biologique fortement toxique sous forme de poussière, de fumée ou d'aérosol et par conséquent a accordé un intérêt considérable à l'étude des molécules BeH, BeD et BeT afin de contrôler leur toxicité. D'autre part la distribution d'intensité des bandes vibratoires dans une transition électronique est en grande partie commandée par le facteur de Franck-Condon. Grâce au calcul de Franck-Condon sur la transition $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$ et de nouvelles analyses rotationnelles de **Colin et al(1991)** du système $C^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ sur le radical BeH. Et aussi un ensemble de constantes de Dunham ont été déterminés. Le facteur

de **Franck-Condon(1998)** et très utile dans l'identification des bande moléculaires et dans l'évaluation des sources astrophysiques.

Le radical BeH rejoint donc le petit groupe de molécules chimiquement liées pour lesquelles un ensemble presque complet de niveaux d'énergie rovibronique d'état fondamental sont connus. Mais reste insuffisant du point de vue radicalaire et de son instabilité.

1.2.3 Quelques résultats sur le radical BeH

Le BeH avec seulement cinq électrons et deux noyaux, l'avantage d'étudier les petits systèmes est qu'ils sont des matériels d'essai idéal pour des nouvelles approches de calculs. Parmi de nombreux calculs publiés antérieurement sur le BeH, ceux de **Chan et Davidson(1968)**; **Bender et Davidson(1968)**; **Meyer et Rosmus(1975)**; **Focsa et Colin(1998)**; **Henriet et Verhaegen(1986)** et **MeiBner et Josef(2000)** sont particulièrement intéressant dans notre travail. **MeiBner et Josef** ont étudié la solution itérative directe de l'équation généralisée de Bloch appliquée au BeH en explorant son état fondamental et ses deux premiers états excités à l'aide de la méthode ROHF. **Henriet et Verhaegen** quant à eux ont travaillé sur le calcul précis des états excités de la même molécule que précédemment. Il ont calculé les cinq états les plus bas des deux symétries $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi$ dans la base des orbitales de type Slater (STOs) sur un ensemble de distances interatomiques et ont obtenu entre autres par un calcul CI les résultats consignés dans le tableau ci-après.

TABLE 1.1 – Energies(u.a) obtenues en fonction de la distance(Å) internucléaire à partir du calcul CI par Henriet et Verhaegen.

R	$X^2\Sigma^+$	$X^2\Sigma^+(1)$	$X^2\Sigma^+(3)$	$A^2\Pi$
2.0	-15.16299	-15.16282	-14.96285	-15.07280
2.5	-15.19661	-15.19641	-14.99353	-15.10461
3.0	-15.18615	-15.18591	-15.01909	-15.09327
3.5	-15.16368	-15.16364	-15.04224	-15.07112
4.5	-15.12801	-15.12837	-15.05637	-15.03621
6.0	-15.11874	-15.11893	-15.03245	-15.02033

Ce tableau de valeurs nous permettra de comparer nos résultats à la fin de ce travail.

1.3 Description d'un radical

La molécule BeH, vu la structure électronique des atomes le constituant, appartient au groupe des radicaux. La présence d'un électron célibataire confère la plupart du temps à ces molécules une grande instabilité (leur durée de vie est très courte). En effet, respectant les règles de remplissage des orbitales atomiques nous avons les configurations électroniques suivantes :

$$Be(Z = 4) : 1s^2 2s^2 \quad \text{et} \quad H(Z = 1) : 1s^1$$

La théorie des orbitales moléculaires que nous allons décrire dans le paragraphe suivant donne la configuration de BeH à l'état fondamental :

$$(\text{BeH}) : \sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2} \sigma_{2s}^1$$

L'électron célibataire traduit donc le caractère de radical libre à cette molécule. Vu que les conditions d'obtention des radicaux sont souvent coûteuses en énergie (hautes températures, radiations ionisantes, ultraviolets) et partant du fait de leur durée de vie très courte car elles ont peu de chance d'exister dans leur état fondamental et même dans des états excités de valence, on peut donc dans une autre mesure s'intéresser aux détails pour les décrire.

1.4 Etats d'une molécule diatomique

Le principe de construction des états électroniques d'une molécule est général et basé sur la sommation par convention des énergies des atomes libres dans leur état fondamental pris comme l'origine des énergies. Ces états s'obtiennent en utilisant les règles d'addition des moments. Dans la molécule le champ électrique ne jouit plus de la symétrie centrale comme dans le cas des atomes en ce sens que le moment orbital total L^2 ne commute pas avec le hamiltonien électronique. La détermination des états électroniques d'une molécule diatomique et polyatomique linéaire est fait en exploitant la symétrie axiale dans laquelle l'opérateur de la composante du moment angulaire total L_z le long de l'axe internucléaire commute avec le hamiltonien électronique H_e et la réflexion. La notation spectroscopique utilisée pour décrire les premiers états moléculaires est la suivante :

$${}^{2S+1}|\Lambda|_{g/u}^{\pm} \quad (1.1)$$

où Λ , La projection du moment cinétique orbital des électrons sur l'axe moléculaire. Elle est

notée : $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ pour les valeurs de $|\Lambda| = 0, 1, 2, \dots$

S : Spin total des électrons \pm : Symétrie de réflexion des coordonnées des orbitales des électrons par rapport à un plan contenant l'axe internucléaire (**Herzberg 1940**). Cette symétrie n'est utile que pour les états Σ ($|\Lambda| = 0$).

g/u : Symétrie d'inversion par rapport au centre de masse. g (gerade) pour les états pairs et u (ungerade) pour les états impairs. Cette symétrie n'est valable que pour les molécules homonucléaires.

Ces informations sur la corrélation entre les états électroniques sont données dans la table (1.3).

Atomes séparés	Etats moléculaires
$S_g + S_g$ ou $S_u + S_u$	Σ^+
$S_g + S_u$	Σ^-
$S_g + P_g$ ou $S_u + P_u$	Σ^-, Π
$S_g + P_u$ ou $S_u + P_g$	Σ^+, Π
$S_g + D_g$ ou $S_u + D_u$	Σ^+, Π, Δ
$S_g + D_u$ ou $S_u + D_g$	Σ^-, Π, Δ
$P_g + P_g$ ou $P_u + P_u$	$\Sigma^+(2), \Sigma^-, \Pi(2), \Delta$
$P_g + P_u$	$\Sigma^+, \Sigma^-(2), \Pi(2), \Delta$
\dots	\dots

TABLE 1.2 – Corrélations entre les états électroniques d'une molécule diatomique et ceux de ses atomes constitutifs séparés.

1.5 Conclusion

Dans ce chapitre, il était question pour nous de parler des généralités sur la molécule instable de monohydrure de béryllium. Nous avons commencé par présenter une revue bibliographique sur ce radical en parlant de certains cas de son étude et son intérêt. Nous avons poursuivi par la description du caractère radicalaire d'une molécule en langage chimique et enfin nous avons décrit la procédure de construction des orbitales d'une molécule diatomique. Les configurations

électroniques à l'état fondamental des atomes de béryllium et de d'hydrogène montrent l'instabilité de la molécule et qu'il existe un mouvement crucial d'électrons autour des deux noyaux pour la formation des orbitales. Nous allons donc dans la suite présenter les méthodes de calcul électronique d'un système moléculaire.

Chapitre 2

Méthodes quantiques de calculs ab-initio : Application au radical BeH

2.1 Introduction

La complexité de l'étude des systèmes de molécules fait recourir à la théorie des groupes qui est une discipline mathématique ayant pour buts essentiels en chimie quantique et en physique moléculaire de permettre la simplification de l'écriture de l'Hamiltonien d'une molécule en exploitant ses symétries, de permettre le calcul des orbitales moléculaires comme somme d'orbitales atomiques et de prédire le type de déformation que peut subir une molécule en spectroscopie vibrationnelle. Les méthodes quantiques de calcul ab-initio qui font l'objet de ce chapitre sont des moyens précieux pour la prédiction et la détermination des grandeurs théoriques caractéristiques des molécules telles que les courbes d'énergie potentielle et les paramètres spectroscopiques et radiatifs. Dans les paragraphes suivants, nous présenterons les différentes approximations qui entrent dans le cadre de ces méthodes de calculs. Il s'agit d'abord de l'approximation de Born-Oppenheimer, ensuite de l'approximation de Hartree-Fock qui tient compte des interactions électroniques et en fin les méthodes post-Hartree-Fock.

2.2 Description d'un système moléculaire

2.2.1 Caractère dynamique d'une molécule

L'assemblage d'atomes constituant une molécule est susceptible de subir des déformations. Celles-ci premièrement sont dues au mouvement des électrons externes autour des noyaux avec des fréquences situées dans le domaine UV- visible, deuxièmement aux oscillations des noyaux, les unes par rapport aux autres avec des fréquences dans la région de l'infra rouge proche et troisièmement au mouvement de la molécule en bloc autour de son centre de masse. Ces déformations peuvent donc être décrites par des équations mathématiques.

2.2.2 Description mathématique d'un système de molécules

Dans une description quantique, un système moléculaire isolé constitué de n électrons de masse m_e , de charge $-e$ et de N noyaux de masse M_k et de charge $+Z_k e$, est décrit par la fonction d'onde Ψ solution de l'équation de **Schrödinger(1926)** .

$$H_T \Psi = E_T \Psi, \quad (2.1)$$

Où E_T est l'énergie de l'état stationnaire. L'opérateur Hamiltonien total de la molécule, H_T s'écrit en fonction des opérateurs énergies cinétique et potentielle des électrons et des noyaux de la façon suivante :

$$H_T(\vec{R}, \vec{r}) = T_N(\vec{R}) + T_e(\vec{r}) + V_{NN}(\vec{R}) + V_{eN}(\vec{r}, \vec{R}) + V_{ee}(\vec{r}) \quad (2.2)$$

Où \vec{r} le vecteur position pour les électrons et \vec{R} le vecteur position pour les noyaux. Les termes de l'Hamiltonien sont, en unités atomiques ($m_e = 1, \hbar = 1, e = 1, 4\pi\epsilon_0 = 1$) :

$T_N(\vec{R})$ est l'opérateur énergie cinétique des noyaux :

$$T_N(\vec{R}) = - \sum_{K=1}^N \frac{1}{2M_K} \nabla_K^2; \quad (2.3)$$

$T_e(\vec{r})$ est l'opérateur énergie cinétique des électrons :

$$T_e(\vec{r}) = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2; \quad (2.4)$$

$V_{NN}(\vec{R})$ représente l'énergie de répulsion coulombienne entre les noyaux :

$$V_{NN}(\vec{R}) = \sum_{K=1}^N \sum_{l>K}^N \frac{Z_K Z_l}{R_{Kl}}; \quad (2.5)$$

Où $R_{Kl} = |\vec{R}_K - \vec{R}_l|$ est la distance entre les noyaux K et l de charges respectives $Z_K e$ et $Z_l e$;

$V_{eN}(\vec{r}, \vec{R})$ est l'énergie d'attraction coulombienne entre les électrons et les noyaux :

$$V_{eN}(\vec{r}, \vec{R}) = - \sum_{i=1}^n \sum_{K=1}^N \frac{Z_K}{d_{iK}}; \quad (2.6)$$

Où $d_{iK} = |\vec{r}_i - \vec{R}_K|$ représente la distance entre l'électron i de coordonnée \vec{r}_i et le noyau K de charge $Z_K e$ et de coordonnée \vec{R}_K ;

$V_{ee}(\vec{r})$ est l'énergie de répulsion coulombienne entre les électrons :

$$V_{ee}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2.7)$$

Où $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ représente la distance entre les électrons i et j.

La complexité des systèmes quantiques s'accroît fortement lorsque l'on passe des molécules ayant deux atomes à trois et plus. La résolution analytique exacte de l'équation de Schrödinger est donc impossible pour la plupart des systèmes moléculaires. Il faut alors faire recours à des approximations pour pouvoir résoudre numériquement cette équation. Dans la suite, nous allons décrire ces approximations.

2.3 Approximation de Born-Oppenheimer (BO)

Tout comme l'Hamiltonien, la fonction d'onde doit dépendre des coordonnées électroniques (\vec{r}) et nucléaire (\vec{R}) :

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}). \quad (2.8)$$

L'approximation adiabatique ou de **Born-Oppenheimer (1927)** consiste en une séparation des mouvements nucléaires, plus lents, et électroniques du fait de l'importance de la masse des noyaux par rapport à celles des électrons (le rapport des masses au repos entre un proton et un électron vaut : $mp/me = 1836$). Les noyaux sont supposés fixes. Celà revient mathématiquement

à supposer que la fonction d'onde totale s'exprime sous la forme du produit d'une fonction d'onde électronique par une fonction d'onde nucléaire :

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \times \Psi_N(\vec{R}) \quad (2.9)$$

On suppose également que les électrons évoluent dans le champ des noyaux à des positions fixes et que les électrons adaptent instantanément leur position à celle des noyaux. Les coordonnées nucléaires \vec{R} apparaissent en tant que paramètres dans Ψ_e . En première approximation, l'équation de Schrödinger ci-dessus peut s'écrire :

$$\begin{aligned} & \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \left[T_N(\vec{R}) + V_{NN}(\vec{R}) \right] \Psi_N(\vec{R}) + \Psi_N(\vec{R}) \left[T_e(\vec{r}) + V_{ee}(\vec{r}) + V_{eN}(\vec{r}, \vec{R}) \right] \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \\ & = E_T \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_N(\vec{R}) \end{aligned} \quad (2.10)$$

D'où la décomposition de l'Hamiltonien H_T en deux termes :

- Un Hamiltonien électronique $H_e(\vec{R}, \vec{r})$:

$$H_e(\vec{R}, \vec{r}) = T_e(\vec{r}) + V_{ee}(\vec{r}) + V_{eN}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.11)$$

- Un Hamiltonien nucléaire $H_N(\vec{R})$:

$$H_N(\vec{R}) = T_N(\vec{R}) + V_{NN}(\vec{R}). \quad (2.12)$$

Et on aura donc à résoudre les deux équations suivantes :

$$H_e(\vec{R}, \vec{r}) \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) = E_e \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.13)$$

et

$$\left[T_N(\vec{R}) + E_e(\vec{R}) \right] \Psi_N(\vec{R}) = E_T \Psi_N(\vec{R}) \quad (2.14)$$

Où E_e est l'ensemble des énergies électroniques pour chaque état électronique. Elle constitue une courbe d'énergie potentielle (dans le cas d'un système diatomique) ou une surface d'énergie potentielle (dans le cas d'un système poly-atomique). L'approximation adiabatique n'est valable que si les fonctions d'onde électroniques varient lentement avec la configuration des noyaux. Dans le cas où les mouvements des noyaux sont rapides, il existe un couplage assez fort entre les états électroniques. Et l'approximation de B.O cesse d'être valable.

2.4 Approximation Hartree-Fock : Champ auto-cohérent(SCF)

Après l'approximation de Born-Oppenheimer, le problème du couplage entre les électrons des atomes qui s'illustre par l'apparition des termes $\frac{1}{r_{ij}}$ dans le Hamiltonien électronique rend impossible de traiter séparément les différents électrons. Dans ce qui suit, des méthodes ab-initio présentées permettent de faire la résolution numérique de l'équation électronique.

Dans cette approximation, on considère que le mouvements de l'électron est indépendant et peut être réduit à la dynamique d'une particule évoluant dans le champ de N noyaux et celui généré par les autres n-1 électrons. Dans le modèle proposé par **Hartree(1928)**, la fonction d'onde polyélectronique Ψ_e dans l'état fondamental est décrite sous la forme d'un produit de toutes les fonctions mono-électroniques dites spin-orbitales est écrite $w_i(\rho)$.

La fonction d'onde électronique associée est alors :

$$\Psi_e = w_1(1)w_2(2) \cdots w_n(n). \quad (2.15)$$

La fonction d'onde électronique Ψ_e de Hartree n'est pas antisymétrique vis-à-vis d'une permutation des coordonnées spatiales et de spin des électrons et ne satisfait pas le principe d'exclusion de **Pauli(1951)**. Pour résoudre ce problème **Fock(1930)** a proposé d'écrire la fonction d'onde électronique d'ordre zéro comme un déterminant de Slater. Pour un système à n électrons, ce déterminant est donné par :

$$\Psi_e = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{pmatrix} w_1(1) & \cdots & w_n(1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ w_1(n) & \cdots & w_n(n) \end{pmatrix} \quad (2.16)$$

Avec $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ le facteur de normalisation.

C'est donc l'approximation Hartree-Fock. Le déterminant de Slater s'annule si 2 électrons ont les mêmes nombres quantiques et ne décrit que le cas où seules les n spin-orbitales sont occupées.

2.4.1 Potentiel de Champ Moyen

La relation précédente (2.15) permettant de considérer l'indépendance du mouvement des électrons, l'Hamiltonien (2.13) peut être séparé en deux parties, mono- et bi-électronique :

$$H_e = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i,K=1}^N \frac{Z_K}{d_{iK}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2.17)$$

donc

$$H_e = \sum_{i=1}^n h_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.18)$$

h_i est l'Hamiltonien mono-électronique relatif à l'électron i associé à l'énergie cinétique ainsi qu'à l'interaction Coulombienne avec les noyaux.

L'énergie total est la somme des termes mono-électronique et bi-électronique. De façon générale l'énergie d'un système s'écrit :

$$E_e = \langle \Psi_e | H_e | \Psi_e \rangle = \sum_{i=1}^n \langle w_i | h_i | w_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=i}^n \langle w_i | J_j | w_i \rangle - \langle w_i | K_j | w_i \rangle \quad (2.19)$$

Avec

$$\langle w_i | J_j | w_i \rangle = \langle w_i w_j | w_i w_j \rangle = J_{ij} \quad ; \quad \langle w_i | K_j | w_i \rangle = \langle w_i w_j | w_j w_i \rangle = K_{ij} \quad (2.20)$$

appelés respectivement terme de Coulomb et le second terme d'Exchange.

Le terme bi-électronique K_{ij} disparaît si w_i et w_j sont de spin différent. Alors que les autres termes d'interaction entre électrons ne dépendent pas du spin. Aussi dans le terme de double somme, si $i = j$ le terme bioélectronique disparaît. On ne compte donc pas l'interaction d'un électron avec lui-même. Dans l'approximation Hartree-Fock un électron interagit donc avec tous les noyaux et avec le champ moyen généré par les $n-1$ autres électrons. L'interaction bioélectronique est remplacée par un terme mono-électronique, le potentiel-moyen appelé potentiel effectif.

$$V_{\text{eff}} = \sum_{j \neq i}^n \frac{\langle w_i | w_j \rangle}{r_{ij}}. \quad (2.21)$$

La question d'obtenir à la fois la fonction d'onde et l'énergie se résout en déclarant que l'énergie de notre système dans son état fondamental est l'énergie la plus basse possible en fonction des orbitales. Ceci nécessite le principe variationnel qui permet de chercher donc la fonction d'onde donnant le minimum d'énergie en utilisant la méthode des multiplicateurs de Lagrange et en tenant compte de la condition d'orthonormalisation des spin-orbitales : $\langle w_i | w_j \rangle = \delta_{ij}$.

Le Lagrangien L s'écrit :

$$L = \langle \Psi_e | H_e | \Psi_e \rangle - \sum_{i=1}^n \sum_{j=i}^n \varepsilon_{ij} (\langle w_i | w_i \rangle - \delta_{ij}) \quad (2.22)$$

Avec ε_{ij} étant les multiplicateurs de Lagrange. En utilisant l'équation (2.18) l'expression de L permet d'écrire et de résoudre $\delta L = 0$ équivalent à :

$$\left(h_i + \sum_{j=1}^n (J_j - K_j) \right) |w_i\rangle = \sum_{j=1}^n \varepsilon_{ij} |w_i\rangle \quad (2.23)$$

La fonction d'onde qui est un déterminant de Slater, représente une configuration électronique donnée. Ce calcul se limite à celui de l'énergie électronique du niveau le plus bas pour la configuration électronique représentée par une symétrie donnée. Pour effectuer le calcul au delà du niveau fondamental plusieurs méthodes sont possibles.

2.4.2 Equations de Hartree-Fock

Les opérateurs mono-électroniques h_i ne font appel qu'à un seul électron à la fois tandis que les termes $\frac{1}{r_{ij}}$ provoque le couplage de tous les mouvements des électrons, constituant la difficulté et le défi de toutes les méthodes de chimie quantique. Comme on ne peut pas résoudre exactement le terme biélectronique, la méthode Hartree-Fock ou méthode du champ auto-cohérent permet d'approcher la solution en introduisant l'opérateur de Fock F_i mono-électronique. Elle consiste à écrire la contribution biélectronique comme une somme d'opérateurs mono-électroniques. Chacun de ces n opérateurs représente l'influence moyenne du champ électrostatique des $n-1$ autres électrons. On introduit V_{NN} l'énergie de répulsion coulombienne des noyaux dans He comme paramètre. A partir de l'équation (2.23), on définit ainsi l'opérateur mono-électronique de Fock F_i :

$$F_i = h_i + \sum_{j=1}^n (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.24)$$

La quantité J_{ij} est l'intégrale de coulomb et correspond à la répulsion entre les distributions de charge de l'électron μ et celles de l'électron ν et peut être interprétée comme une répulsion électrostatique classique tandis que K_{ij} l'intégrale d'échange qui ne possède pas d'équivalent classique et est la conséquence du principe d'antisymétrie. On a :

$$J_{ij} = \int w_i^*(\mu) w_j^*(\nu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} w_i(\mu) w_j(\nu) d\vec{r}_\mu d\vec{r}_\nu \quad (2.25)$$

et

$$K_{ij} = \int w_i^*(\mu) w_j^*(\nu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} w_i(\nu) w_j(\mu) d\vec{r}_\mu d\vec{r}_\nu \quad (2.26)$$

L'énergie Hartree-Fock totale du système devient alors :

$$E_e = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN} \quad (2.27)$$

Où ε_i est l'énergie de la spin-orbitale w_i . Le signe (-) provient de l'anti-symétrisation de la fonction d'onde par échange de deux électrons (pour satisfaire au principe d'exclusion de Pauli).

Les intégrales de coulomb et d'échange découlent du fait de l'application des opérateurs de coulomb J_i et d'échange K_i (relation 2.26) sur les spin-orbitales de la manière suivante :

$$J_i |w_j(\mu)\rangle = \left[\int w_i^*(\nu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} w_j(\nu) d\vec{r}_\nu \right] w_j(\mu) \quad (2.28)$$

$$K_i |w_j(\mu)\rangle = \left[\int w_i^*(\nu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} w_j(\nu) d\vec{r}_\nu \right] w_j(\mu) \quad (2.29)$$

La minimisation de cette énergie (2.27) avec la contrainte d'orthonormalisation de l'ensemble des spin-orbitales conduit au système d'équations dit de Hartree-Fock :

$$F_i |w_i\rangle = \varepsilon_i |w_i\rangle \quad (2.30)$$

Il est à noter donc que de manière générale, l'énergie électronique est donnée par :

$$E_e = \frac{\langle \Psi_e | H_e | \Psi_e \rangle}{\langle \Psi_e | \Psi_e \rangle} \quad (2.31)$$

La méthode Hartree-Fock consiste à minimiser cette énergie avec un procédé itératif jusqu'à convergence. On dit qu'on a obtenu l'auto-cohérence ou encore la self-consistance. Cette énergie électronique s'approche de la valeur exacte par valeurs supérieures jusqu'à une limite fixée par la taille de la base utilisée pour décrire les atomes.

2.4.3 Méthode LCAO

Comme dans le cas des atomes de la méthode Hartree-Fock, un traitement numérique analogue est souvent impossible dans le cas d'une molécule, car il n'existe plus de systèmes de coordonnées "naturelles" dans lequel l'orbitale moléculaire (OM) w_i est séparable. Pour les molécules, la méthode la plus efficace et la plus utilisée est celle qui consiste à approximer les orbitales moléculaires par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO "Linear Combination of Atomic Orbitals") centrées sur les noyaux présents dans la molécule. Ceci étant,

Roothaan(1951) introduit un jeu de fonctions de base sur lesquelles les orbitales moléculaires w_i doivent être développées. Soit le jeu de base :

$$w_i = \sum_{r=1}^M C_{ir} \chi_r \tag{2.32}$$

M est le nombre de fonctions de base $M > n$, n est le nombre d'orbitales moléculaires ; χ_r sont les fonctions de base appelées orbitales atomiques et C_{ir} sont les coefficients inconnus permettant de développer les orbitales moléculaires sur une base d'orbitales atomiques. La résolution des équations Hartree-Fock est réduite au calcul des coefficients C_{ir} sous forme matricielle.

$$FC = \epsilon SC. \tag{2.33}$$

Où F est la matrice de Fock et S l'intégrale de recouvrement.

Plus l'expansion est complète plus la représentation des orbitales molécules tend vers une description "exacte" de la fonction d'onde.

Deux types de systèmes moléculaires peuvent être distingués en fonction de leurs nombres d'électrons et de leurs configurations électroniques. Les systèmes dits à couches fermées pour lesquels tous les électrons sont appariés, sont décrits avec des orbitales moléculaires doublements occupées. on parle alors de calcul Restricted Hartree-Fock (ou RHF).

Les systèmes à couches ouvertes représentent tous les autres cas, ceux pour lesquels, il y a au moins un électron non apparié. Ils englobent les systèmes à nombre impair d'électrons, mais également certains états électroniques des systèmes à nombre pair d'électrons (singulets, triplets, quintets, antiferromagnétiques). On parle alors de formalisme Unrestricted Hartree-Fock (ou UHF).

La figure 1 montre une représentation des énergies d'orbitales en RHF, en UHF et en ROHF.

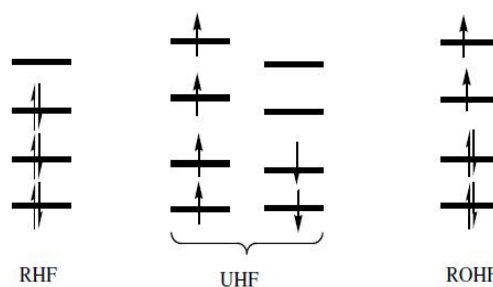


FIGURE 2.1 – Configurations dans les méthodes RHF, UHF, ROHF

Signalons qu'on utilise parfois des déterminants Restricted Open shell Hartree-Fock (ou ROHF), qui consiste, à utiliser le formalisme RHF pour décrire les électrons appariés, et UHF pour les autres. Ce type de calcul sert à obtenir une fonction d'onde facile à interpréter. La méthode Hartree-Fock connaît des limites puisque c'est une méthode variationnelle qui minimise l'énergie et donc ne permet de calculer que l'état le plus bas dans chaque symétrie. Pour aller au delà de cette approximation, il faut donc tenir compte des effets d'interaction individuelle des électrons les uns vis-à-vis des autres, c'est-à-dire des effets de corrélation électronique.

2.5 Méthodes Post-Hartree-Fock : Traitement de la corrélation électronique

Le modèle Hartree-Fock permet d'obtenir une fonction d'onde construite à partir d'une seule configuration électronique, en ne tenant compte des interactions électroniques que par l'intermédiaire d'un champ moyen. Cependant, ce modèle sous-estime les interactions électroniques puisqu'il néglige toutes les interactions instantanées entre les électrons, et ainsi que toute corrélation entre les mouvements des électrons. Bien que l'énergie Hartree-Fock E_0 représente une partie importante de l'énergie totale exacte E_{exate} , la différence qui subsiste peut être capitale pour une bonne description des propriétés chimiques d'un système et est appelée énergie de corrélation E_{corr} .

$$E_{corr} = E_{exate} - E_0 \quad (2.34)$$

Cette corrélation peut être prise en compte dans une bonne mesure par plusieurs types de méthodes.

2.5.1 L'interaction de configurations (CI)

Pour aller au-delà de l'approximation Hartree-Fock et récupérer la plus grande partie de l'énergie de corrélation, il faut une fonction d'onde qui décrit les électrons aussi bien dans la configuration w_{HF} que dans les configurations excitées. Cette représentation multiconfigurationnelle de la fonction d'onde totale s'écrit comme une combinaison linéaire de déterminants de

Slater :

$$\Psi_{CI} = c_0 w_{HF} + \sum_S c_S w_S + \sum_D c_D w_D + \sum_T c_T w_T + \dots = \sum_I c_I w_I \quad (2.35)$$

Où w_{HF} est le déterminant SCF de référence. w_S , w_D , et w_T représentent les déterminants de Slater obtenus respectivement par excitation simple, double et triple à partir du déterminant d'Hartree-Fock. Les coefficients C_I représentent les composantes de la fonction d'onde dans une base de déterminants de Slater et par le degré d'excitation par rapport à la référence SCF. Ces coefficients sont déterminés de manière variationnelle et l'énergie associée à la fonction d'onde Ψ_{CI} doit être minimale. L'énergie est minimisée et la fonction d'onde optimisée en introduisant les multiplicateurs de Lagrange, avec la contrainte de normalisation de la fonction Ψ_{CI} . Le système d'équations à résoudre s'écrit :

$$c_i \lambda + \sum_j a_j \langle w_i | H_e | w_j \rangle = 0 \quad (2.36)$$

Où λ est un multiplicateur de Lagrange. Il s'agit donc de résoudre un système d'équations séculaires que nous pouvons exprimer sous la forme matricielle :

$$(H - \lambda I_d) c = 0 \quad (2.37)$$

Pour un spin donné, la diagonalisation de ce système matriciel donne des énergies propres dont la plus basse correspond à l'énergie de l'état fondamental; la valeur suivante est l'énergie du premier état excité et ainsi de suite. La suite de ce paragraphe est consacrée aux méthodes d'interaction de configurations MCSCF(CASSCF), la méthode MRCI et MRSD-CI.

2.5.2 La méthode Multi-Configuration Self Consistent Field (MCSCF)

Lorsqu'on a un système dont la fonction d'onde est dominée par plus d'une configuration électronique, la méthode MCSCF (**Knowles et Werner 1980**) peut être considérée comme une généralisation des méthodes SCF pour étudier ce dernier. En plus son utilisation particulière pour la description des états excités de la structure électronique des systèmes moléculaires, elle offre aussi une bonne description des processus de dissociation moléculaire. Comme la plupart des déterminants excités ne sont pas fonctions propres de spin S^2 , il est préférable de construire des combinaisons linéaires de ces déterminants qui sont fonctions propres appelées Configurationnal State Functions (CSFs). Dans la méthode MCSCF, la fonction d'onde à n électrons s'écrit en

une combinaison linéaire de toutes les CSFs possibles pour la symétrie appropriée. De façon générale cette fonction s'écrit :

$$\Psi_{\text{MCSCF}} = \sum_I c_I w_I \quad (2.38)$$

Où

$$w_I = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_{P=0}^M (-1)^P P [w_1(1) w_2(2) \dots w_n(n)]. \quad (2.39)$$

avec P est l'opérateur de permutation, M la dimension de la base d'orbitales et n le nombre d'électrons.

$$\langle w_i | w_j \rangle = \delta_{ij} \quad \text{et} \quad \sum_i c_i^2 = 1 \quad (2.40)$$

L'énergie électronique correspondant à cette fonction d'onde sera :

$$E_e = \langle \Psi_{\text{MCSCF}} | H_e | \Psi_{\text{MCSCF}} \rangle = \sum_{ij} c_i c_j \langle w_i | H_e | w_j \rangle \quad (2.41)$$

Cette méthode permet plus de flexibilité à une fonction d'onde vu qu'elle peut inclure des OMs partiellement occupées. L'énergie sera alors déterminée de manière variationnelle avec optimisation à la fois des coefficients C_I et des OMs servant à la construction des déterminants de Slater w_I . Cette optimisation simultanée des orbitales et des configurations de référence est nécessaire pour le traitement de la corrélation. La solution la plus répandue est d'utiliser la méthode CASSCF (Complete Active Space Self Consistent Field) dans laquelle les orbitales moléculaires issues d'un traitement HF sont partitionnées en espace inactif, actif et externe. La méthode CASSCF destinée à fournir une forme correcte de la fonction d'onde et des orbitales moléculaires assure aussi une bonne description des liaisons chimiques. Mais elle ne tient compte que moins de 99% de l'énergie de corrélation électronique. Pour améliorer la quantité de cette énergie et augmenter la précision on fait appel à la méthode d'Interaction de Configuration Multi-Référence (MRCI) qui prend comme référence les résultats MCSCF et qui permet de tenir compte d'une partie de la corrélation dynamique électronique.

2.5.3 La méthode d'Interaction de Configuration Multi-Référence (MRCI)

La description efficiente de la corrélation électronique dynamique est faite par la méthode MRCI (Siegbahn 1977, Meyer 1978, Werner 1987) dans laquelle on choisit une fonction d'onde MCSCF comme référence dans un calcul d'interaction de configurations qui implique des

excitations de un ou deux électrons par rapport à tous les déterminants. Cette méthode permet de décrire correctement la dissociation des systèmes moléculaires. La fonction d'onde s'écrit de la façon suivante :

$$\Psi_{\text{MRCI}} = \sum_I c_I w_I + \sum_s \sum_a c_s^a w_s^a + \sum_p \sum_{ab} c_p^{ab} w_p^{ab} \quad (2.42)$$

L'espace des configurations de référence est un sous-ensemble de l'espace interne total. a et b correspondent aux orbitales de l'espace externe (non-occupées dans toutes les configurations de référence), S et P aux excitations simples et doubles des configurations de référence. w_I , w_s^a et w_p^{ab} sont respectivement des configurations internes, des configurations mono-excitées et des configurations di-excitées. Contrairement à la méthode MCSCF, les orbitales moléculaires ne sont pas optimisées au cours du processus variationnel. Seuls les coefficients C_I sont des paramètres variationnels. Ce nombre de paramètres variationnels croît avec la taille de l'espace de référence. La méthode MRCI n'est pas extensive en taille, elle se limite aux simples et aux doubles excitations et donc l'énergie de corrélation n'est pas bien décrite quand le nombre de particules augmente. Pour corriger ce mauvais comportement, **Davidson et al(1977)** ont fait une proposition qui prend en compte des excitations quadruples en introduisant un terme correctif dans l'énergie de corrélation noté :

$$\Delta E_Q = (1 - \zeta_0) \Delta E_{\text{COSD}} \quad (2.43)$$

ΔE_{COSD} représente la contribution à l'énergie de corrélation des excitations simples et doubles prise en compte dans la fonction de référence. ζ_0 est la somme des coefficients associés à cette même fonction. A l'aide de cette correction, l'énergie de corrélation est prise en compte dans le résultat des calculs à environ 99% (**Reinsch et Werner 1982**).

Exécuter un calcul d'interaction de configuration MRSD en introduisant la correction de Davidson conduit aux mêmes résultats qu'avec le programme MRCI+Davidson, mais l'avantage de ce code est qu'il est plus Précise. C'est donc ce explique le choix de cete méthode pour ce travail.

2.5.4 Choix des fonctions de base d'orbitales atomiques

Dans la méthode LCAO, l'adoption d'une base est très importante, car l'espace où peut se trouver l'électron est décrite par une orbitale ou fonction d'onde monoélectronique. Les orbitales

moléculaires peuvent être développées en un ensemble de fonctions analytiques appelées orbitales de Slater (STOs) (**Slater 1930**), dont la partie radiale est une exponentielle en $\exp(-\tau r)$, caractérisées par une discontinuité à l'origine et qui donnent une densité électronique correcte. Avec de telles orbitales, les calculs des intégrales biélectroniques sont très lourds. Pour les simplifier, **Boys(1950)** a proposé l'utilisation des base d'orbitales de type gaussiennes GTO (Gaussian Type Orbitals) centrées sur les atomes comme Slater et définies par :

$$\chi_{\tau,n,l,m}(x,y,z) = N x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} \exp(-\tau r^2) \quad (2.44)$$

Avec $l_x + l_y + l_z = l$, nombre quantique azimutal qui détermine le type d'orbitale (pour $l = 0, 1, \dots$ on les orbitales de type s et p... respectivement). Où τ est une constante qui spécifie la taille ou l'extension spatiale de la fonction appelée exposant et N est une constante de normalisation. Le centre de la fonction coïncide généralement avec le centre du noyau. Bien que le nombre d'intégrales à calculer soit beaucoup plus important avec des gaussiennes qu'avec des Slater, le calcul proprement dit est beaucoup plus rapide en utilisant une combinaison de plusieurs gaussiennes. Elles sont en général centrées sur l'atome puisque c'est autour de lui que se trouvent les électrons. Le choix donc de la base d'OA est crucial et détermine à lui seul la qualité du calcul, tant que l'on reste au niveau Hartree-Fock. Les bases sont classifiées comme suit :

- Les "**Bases minimales**" dans lesquelles chaque orbitale atomique occupée dans la configuration standard de l'atome libre est représentée par une seule fonction exponentielle. Ce sont des bases simple Zêta.

- Les "**Bases étendues**" utilisées en faisant intervenir un nombre n de fonctions de même type plusieurs fois plus grand qu'en base minimale. Si pour un atome donné on veut représenter les orbitales s, p, d, ... par n_1, n_2, n_3, \dots fonctions (on notera cette base ($n_1s, n_2p, n_3d \dots$)) cela revient à choisir n_1, n_2, n_3, \dots exposants de gaussiennes différents.

- Les "**Bases contractées**" où pour représenter une OA donnée, on utilise des gaussiennes contractées c'est-à-dire des combinaisons linéaires de n gaussiennes d'une base étendue. La base obtenue est appelée n Zêta : Double Zêta pour $n = 2$, Triple Zêta pour $n = 3$, Quadruple Zêta pour $n = 4, \dots$ etc.

- Les "**Orbitales de polarisation ou diffuse**" dans lesquelles on rajoute des fonctions gaussiennes «diffuses» de faible exposant τ correspondant aux OAs non occupées dans l'atome libre.

Nous précisons que la famille de bases de bonne qualité pour ce travail est celle de *Dunning*. Elles sont codées cc-PVDZ, cc-pVDZ, cc-pVTZ cc-pVQZ, cc-pV5Z, cc-pV6Z :

- cc signifie *correlation consistent*
- pV pour *Polarization Valence*
- XZ, pour Double, Triple, Quadruple...Zêta.

En dehors de ces méthodes variationnelles décrites, il existe également des méthodes de perturbations tenant aussi compte de la corrélation électronique telles que :

- ▷ La méthode des Clusters Couplés (Coupled Clused)
- ▷ Les méthodes de Møller-Plesset qui peuvent être définies sous forme hiérarchique MP2(première correction à HF), MP3(doubles excitation) ...

Comme application, Nous allons utilisé les méthodes de calcul ab-initio pour déterminer les courbes d'énergie potentielle du BeH dans son état fondamental et ses états excités. Ces courbes vont ensuite être utilisées pour étudier la structure et la spectroscopie de cette molécule.

2.6 Courbes d'énergie potentielle de BeH

Nous présentons ici les solutions de l'équation de Schroödinger électronique sous forme de courbes d'énergie potentielle obtenues à partir du logiciel de calcul **Molpro**. Ce dernier est un système complet des programmes de calcul quantique ab-initio. Il a été mis sur pied par **Werner et Knowles (1980)**, et a bénéficié plusieurs contributions des autres auteurs. Les calculs sont fortement précis et inclure une grande partie du traitement de la corrélation électronique par des méthodes Multiconfiguration SCF, Multiréférence CI et bien d'autres. Les autres méthodes de calculs d'importance majeure sur les systèmes moléculaires comme la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont implémentées dans ce logiciel.

2.6.1 Etats moléculaires du radical BeH

Par convention sur la nomenclature concernant les états électroniques d'une molécule, l'état fondamental est nommé X. Les états excités de même spin que l'état fondamental sont désignés par les notations A, B, C,... tandis que les notations a, b, c,... sont pour les états excités de spin différent. Partant des résultats de la table (1.3), nous présentons le diagramme des états

électroniques du radical BeH dans la table (2.1) ci-dessus.

Structure électronique de H	Structure électronique de Be	Energies (eV)	Etats moléculaires
$1s^1 \quad ^2S$	$1s^2 2s^1 3d^1 \quad ^3D$	7.693681000	$^{2,4}\Sigma^+, ^{2,4}\Pi, ^{2,4}\Delta$
$1s^1 \quad ^2S$	$1s^2 2s^1 3p^1 \quad ^1P^o$	7.462279000	$^2\Sigma^+, ^2\Pi$
$1s^1 \quad ^2S$	$1s^2 2p^2 \quad ^1P$	7.401269000	$^{2,4}\Sigma^-, ^{2,4}\Pi$
$1s^1 \quad ^2S$	$1s^2 2s^1 3p^1 \quad ^3P^o$	7.303608000	$^{2,4}\Sigma^+, ^{2,4}\Pi$
$1s^1 \quad ^2S$	$1s^2 2p^2 \quad ^1D$	7.052522000	$^2\Sigma^+, ^2\Pi, ^2\Delta$
$1s^1 \quad ^2S$	$1s^1 2s^1 3s^1 \quad ^1S$	6.779116000	$^2\Sigma^+$
$1s^1 \quad ^2S$	$1s^1 2s^1 3s^1 \quad ^3S$	6.457214000	$^{2,4}\Sigma^+$
$1s^1 \quad ^2S$	$1s^1 2s^1 2p^1 \quad ^1P^o$	5.277431000	$^2\Sigma^+, ^2\Pi$
$1s^1 \quad ^2S$	$1s^2 2s^1 2p^1 \quad ^3P^o$	2.725109467	$^{2,4}\Sigma^+, ^{2,4}\Pi$
$1s^1 \quad ^2S$	$1s^2 2s^2 \quad ^1S$	0.000000000	$^2\Sigma^+$

TABLE 2.1 – Diagramme des états Moléculaires du radical BeH.

2.6.2 Résultats

Nous nous intéressons aux états : $^2\Sigma^+, ^4\Sigma^+, ^2\Pi$ et $^4\Pi$ du radical BeH. Les courbes d'énergie potentielle de ces états sont obtenues par des calculs RHF, MCSCF, MRSD-CI et *MRSD – CI + Davidson* correction(MRSDCI-DC) avec la base cc-pVTZ. La technique MRSDCI-DC a été choisi pour des raisons de précision. Ainsi nous avons les résultats ci-après :

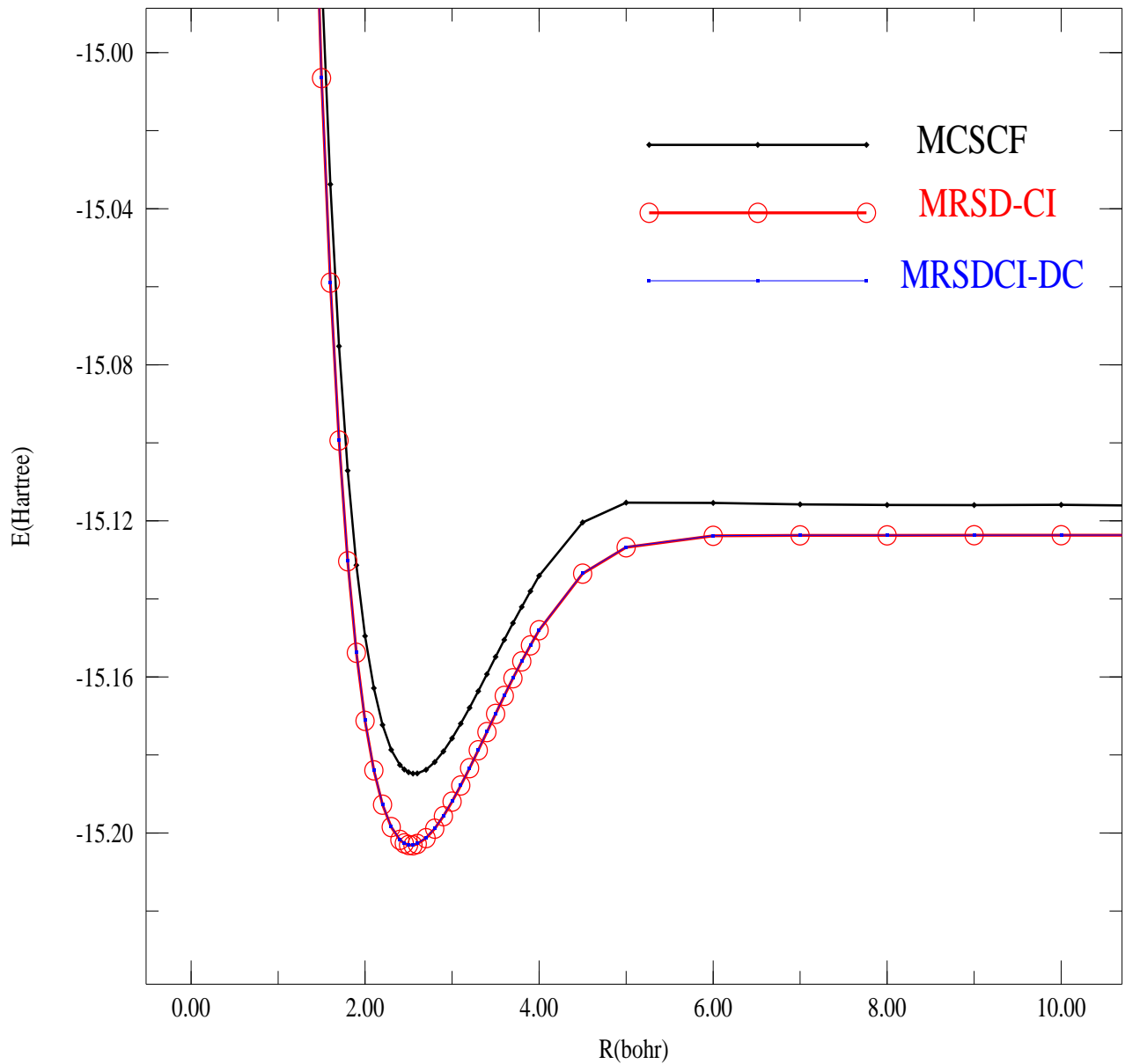
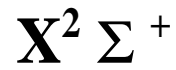


FIGURE 2.2 – Comparaison des courbes de potentiel de l'état fondamental $X^2 \Sigma^+$ obtenues par MCSCF, MRSD-CI et MRSDCI-DC du radical BeH

TABLE 2.2 – Energies(Hartree) de L'état fondamental $X^2\Sigma^+$ obtenues par MCSCF, MRSD-CI et MRSDCI-DC du radical BeH

$R(\text{bohr})$	EMCSCF	EMRSD-CI	EMRSDCI-DC
1.200	-14.74013521	-14.73994762	-14.74013521
1.300	-14.85186801	-14.85169189	-14.85186801
1.400	-14.93886428	-14.93869821	-14.93886428
1.500	-15.00651078	-15.00635305	-15.00651078
1.600	-15.05895098	-15.05879993	-15.05895098
1.700	-15.09940001	-15.13022459	-15.09940001
1.800	-15.13036631	-15.15367009	-15.13036631
1.900	-15.15380855	-15.17112355	-15.15380855
2.000	-15.17125922	-15.18378844	-15.17125922
2.100	-15.18392140	-15.19261643	-15.18392140
2.200	-15.19274649	-15.19836674	-15.19274649
2.300	-15.19849358	-15.20165032	-15.19849358
2.400	-15.20177361	-15.20252567	-15.20177361
2.450	-15.20264709	-15.20296251	-15.20264709
2.500	-15.20308202	-15.20300881	-15.20308202
2.550	-15.20312639	-15.20270800	-15.20312639
2.600	-15.20282368	-15.20121863	-15.20282368
2.700	-15.20133062	-15.19876777	-15.20133062
2.800	-15.19887638	-15.19558045	-15.19887638
2.900	-15.19568606	-15.19184147	-15.19568606
3.000	-15.19194439	-15.18770261	-15.19194439
3.100	-15.18780312	-15.18328910	-15.18780312
3.200	-15.18338739	-15.17870484	-15.18338739
3.300	-15.17880108	-15.17403757	-15.17880108
3.400	-15.17413198	-15.16936255	-15.17413198
3.500	-15.16945540	-15.16474584	-15.16945540
3.600	-15.16483751	-15.16024607	-15.16483751

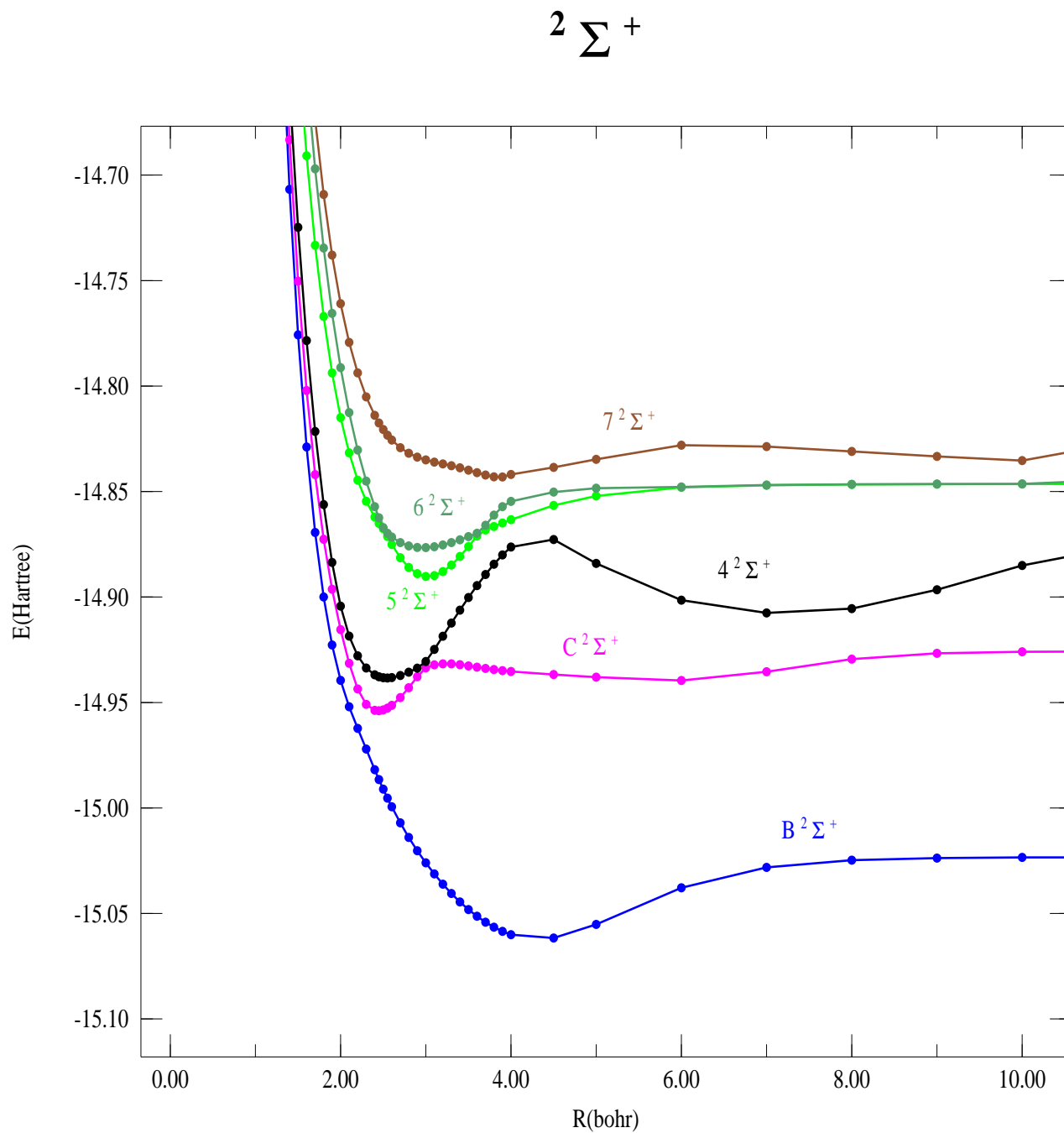


FIGURE 2.3 – Courbes de potentiel des six premiers états excités $2 \Sigma^+$ obtenues par MRSDCI-DC du radical BeH

TABLE 2.3 – Energies(Hartree) des six premiers états excités ${}^2\Sigma^+$ obtenues par MRSDCI-DC du radical BeH

$R(\text{bohr})$	$B^2\Sigma^+$	$C^2\Sigma^+$	$4^2\Sigma^+$	$5^2\Sigma^+$	$6^2\Sigma^+$	$7^2\Sigma^+$
1.200	-14.50231432	-14.48687159	-14.46628975	-14.37908976	-14.32982625	-14.31050117
1.300	-14.61743855	-14.59702846	-14.57358707	-14.48589696	-14.43841810	-14.41885082
1.400	-14.70673398	-14.68328243	-14.65782362	-14.57041779	-14.52511118	-14.50500186
1.500	-14.77577669	-14.75029185	-14.72479925	-14.63749877	-14.59477851	-14.57383649
1.600	-14.82887148	-14.80208970	-14.77842828	-14.69082842	-14.65113195	-14.62905765
1.700	-14.86937856	-14.84196043	-14.82154229	-14.73325384	-14.69700055	-14.67345222
1.800	-14.89995195	-14.87258963	-14.85617947	-14.76699391	-14.73458945	-14.70917859
1.900	-14.92272618	-14.89632240	-14.88362194	-14.79377824	-14.76558283	-14.73790350
2.000	-14.93950240	-14.91544540	-14.90429127	-14.81496311	-14.79126350	-14.76092905
2.100	-14.95200466	-14.93142661	-14.91853954	-14.83161794	-14.81259925	-14.77927553
2.200	-14.96222632	-14.94360058	-14.92783489	-14.84459227	-14.83033167	-14.79377226
2.300	-14.97205308	-14.95084866	-14.93364068	-14.85456891	-14.84503735	-14.80515051
2.400	-14.98182747	-14.95370708	-14.93689473	-14.86209950	-14.85717467	-14.81392190
2.450	-14.98652579	-14.95392885	-14.93777377	-14.86509488	-14.86239644	-14.81749492
2.500	-14.99103623	-14.95353722	-14.93824481	-14.86764024	-14.86710480	-14.82060868
2.550	-14.99534216	-14.95263727	-14.93836795	-14.86978350	-14.87133169	-14.82329004
2.600	-14.99944161	-14.95131129	-14.93819914	-14.87156408	-14.87510318	-14.82559834
2.700	-15.00705086	-14.94764222	-14.93719361	-14.88135531	-14.87418196	-14.82924148
2.800	-15.01395027	-14.94297447	-14.93561597	-14.88595626	-14.87575288	-14.83185106
2.900	-15.02023476	-14.93776071	-14.93372529	-14.88891770	-14.87649077	-14.83368844
3.000	-15.02598378	-14.93358791	-14.93052594	-14.89021109	-14.87657110	-14.83502154
3.100	-15.03125557	-14.93214095	-14.92482639	-14.88984988	-14.87614145	-14.83602234
3.200	-15.03608851	-14.93165200	-14.91861136	-14.88797248	-14.87531900	-14.83689778
3.300	-15.04050503	-14.93170289	-14.91235231	-14.88484433	-14.87420093	-14.83778976
3.400	-15.04451633	-14.93208816	-14.90620396	-14.88078496	-14.87286697	-14.83878142
3.500	-15.04812544	-14.93264279	-14.90026577	-14.87610225	-14.87138362	-14.83989686

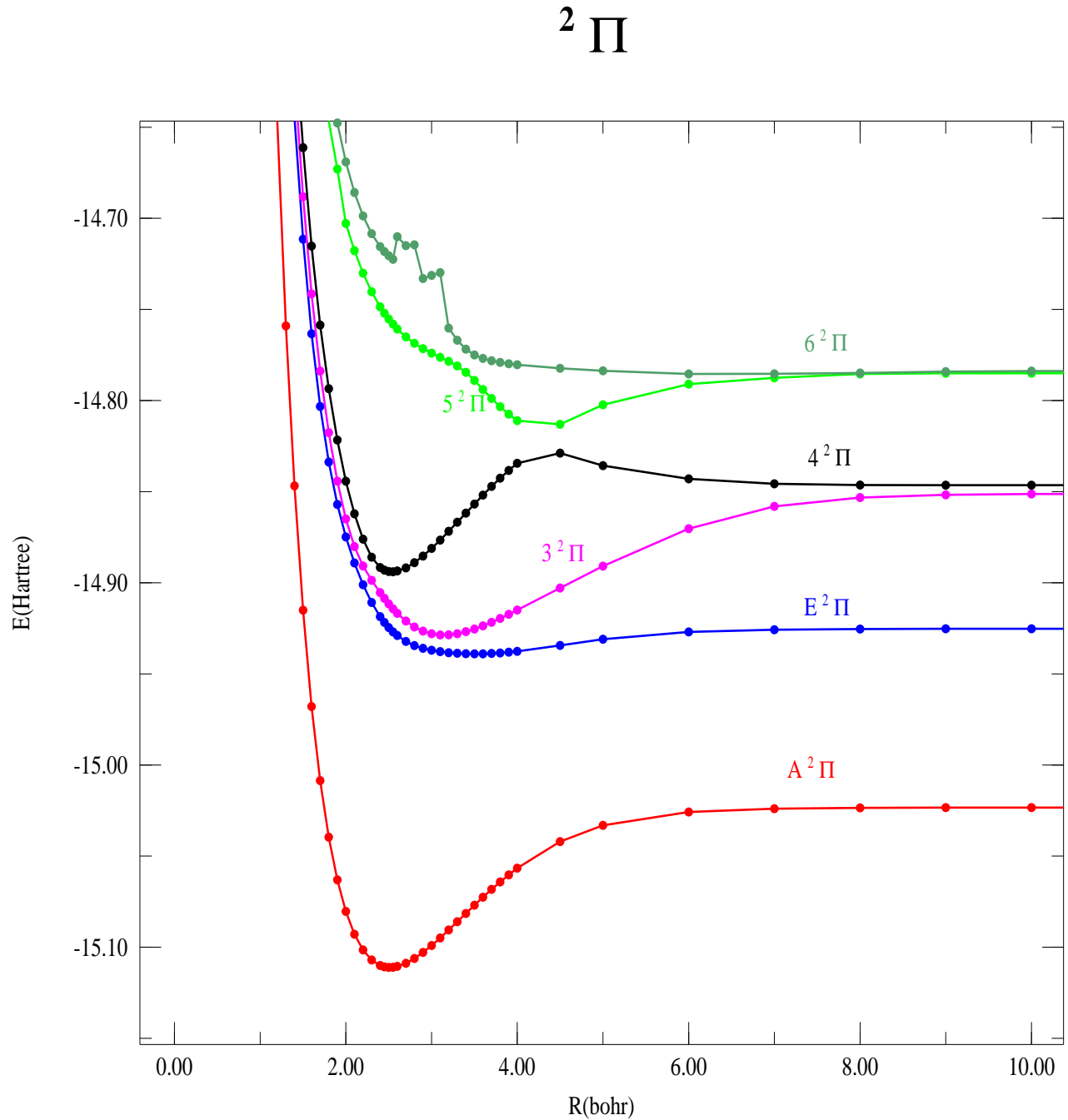


FIGURE 2.4 – Courbes de potentiel des six premiers états excités ${}^2\Pi$ obtenues par MRSDCI-DC du radical BeH

TABLE 2.4 – Energies(Hartree) des six premiers états excités ${}^2\Pi$ obtenues par obtenues par MRSDCI-DC du radical BeH

$R(\text{bohr})$	$A^2\Pi$	$E^2\Pi$	$3^2\Pi$	$4^2\Pi$	$5^2\Pi$	$6^2\Pi$
1.200	-14.64627658	-14.44840789	-14.42786476	-14.40284529	-14.25814335	-14.21903072
1.300	-14.75905616	-14.55816936	-14.53634583	-14.50928467	-14.36790143	-14.33736895
1.400	-14.84684980	-14.64435638	-14.62115312	-14.59377963	-14.45971415	-14.42241814
1.500	-14.91507083	-14.71143247	-14.68817597	-14.66120055	-14.51637230	-14.48992182
1.600	-14.96789106	-14.76331638	-14.74143294	-14.71520662	-14.57029412	-14.54364552
1.700	-15.00855576	-14.80322224	-14.78384386	-14.75859428	-14.61278715	-14.58646261
1.800	-15.03960280	-14.83374032	-14.81758793	-14.79352002	-14.64653476	-14.62057668
1.900	-15.06301859	-14.85699334	-14.84426561	-14.82164350	-14.67301452	-14.64768467
2.000	-15.08036094	-14.87485628	-14.86493754	-14.84422669	-14.70286158	-14.66909857
2.100	-15.09285504	-14.88913235	-14.88017568	-14.86218732	-14.71772213	-14.68583221
2.200	-15.10147143	-14.90105115	-14.89081058	-14.87606822	-14.73011264	-14.69871460
2.300	-15.10698581	-14.91084853	-14.89863016	-14.88592311	-14.74029452	-14.70840821
2.400	-15.11002291	-14.91860767	-14.90538617	-14.89160555	-14.74856195	-14.71549941
2.450	-15.11077528	-14.92179467	-14.90855833	-14.89306370	-14.75208135	-14.71824220
2.500	-15.11109074	-14.92456675	-14.91154541	-14.89380169	-14.75524111	-14.72054448
2.550	-15.11101895	-14.92696206	-14.91430362	-14.89395802	-14.75808245	-14.72249822
2.600	-15.11050754	-14.92898317	-14.91677248	-14.89354582	-14.76074953	-14.71011878
2.700	-15.10881625	-14.93220256	-14.92101329	-14.89181986	-14.76506772	-14.71503641
2.800	-15.10619857	-14.93446301	-14.92424990	-14.88898350	-14.76860050	-14.71451581
2.900	-15.10288644	-14.93600794	-14.92655557	-14.88535094	-14.77153139	-14.73303229
3.000	-15.09906990	-14.93705397	-14.92799879	-14.88115265	-14.77403330	-14.73130612
3.100	-15.09490384	-14.93777711	-14.92864659	-14.87656519	-14.77628117	-14.72979472
3.200	-15.09053236	-14.93835200	-14.92857920	-14.87175327	-14.77847309	-14.76026731
3.300	-15.08602269	-14.93871556	-14.92794280	-14.86677829	-14.78104112	-14.76686957
3.400	-15.08147867	-14.93893836	-14.92683733	-14.86175820	-14.78446827	-14.77182209
3.500	-15.07696978	-14.93902386	-14.92536842	-14.85676885	-14.78893717	-14.77496432

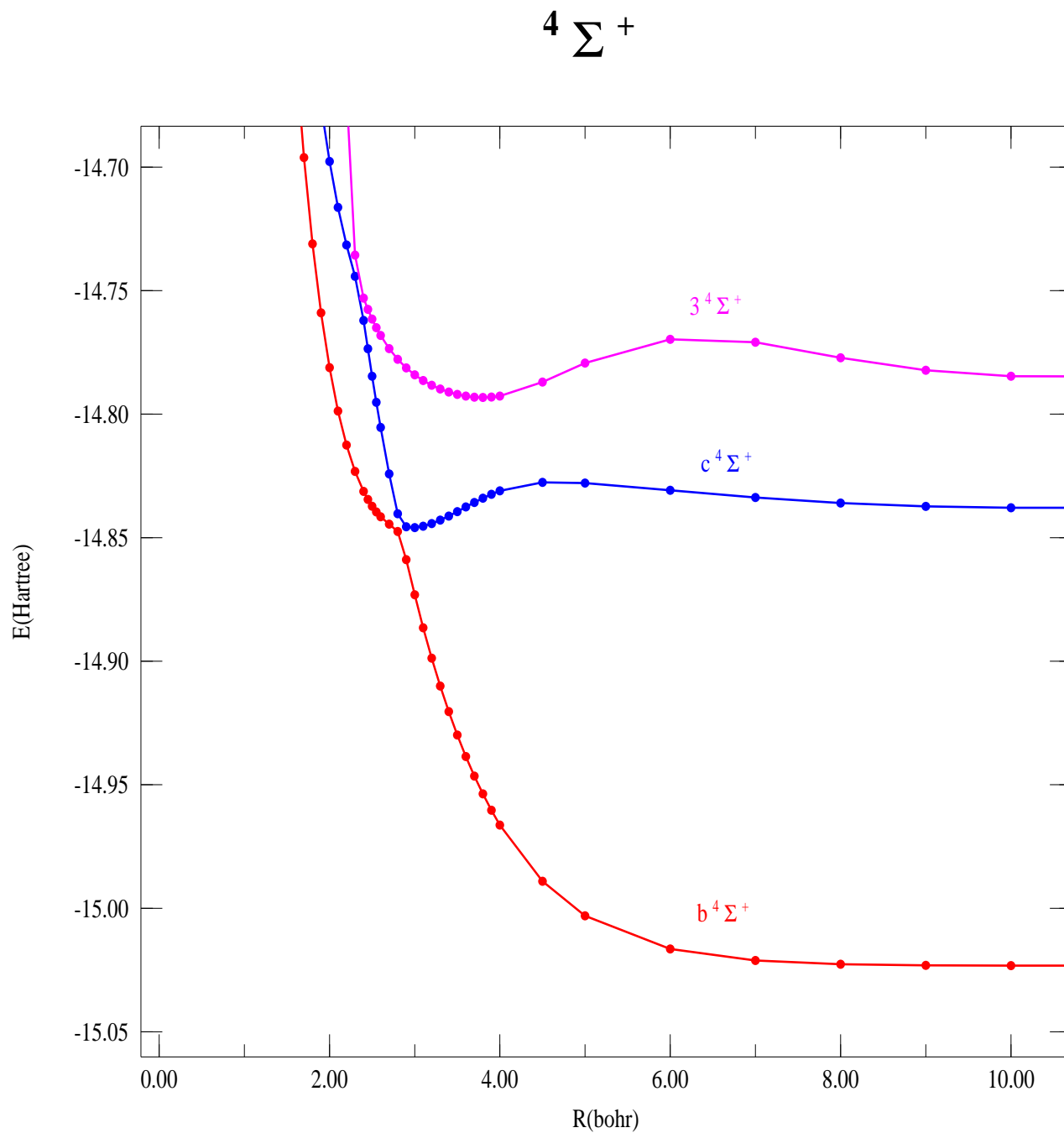


FIGURE 2.5 – Courbes de potentiel des trois premiers états exciés $4 \Sigma^+$ obtenues par MRSDCI-DC du radical BeH

TABLE 2.5 – Energies(Hartree) des trois premiers états excités $4\Sigma^+$ obtenues par MRSDCI-DC du radical BeH

$R(\text{bohr})$	$b^4\Sigma^+$	$c^4\Sigma^+$	$3^4\Sigma^+$
1.200	-14.33561807	-14.25935329	-14.20455269
1.300	-14.44375899	-14.36476116	-14.31148559
1.400	-14.52956668	-14.44846044	-14.39598444
1.500	-14.59791813	-14.51525718	-14.46295870
1.600	-14.65250816	-14.56880335	-14.51618036
1.700	-14.69616331	-14.61187834	-14.55848993
1.800	-14.73108356	-14.64665958	-14.59214587
1.900	-14.75897692	-14.67483083	-14.61887808
2.000	-14.78118039	-14.69770667	-14.64003747
2.100	-14.79874878	-14.71632370	-14.65668694
2.200	-14.81252274	-14.73152445	-14.66967035
2.300	-14.82318396	-14.74422563	-14.73560450
2.400	-14.83127782	-14.76206249	-14.75304510
2.450	-14.83451013	-14.77353910	-14.75757351
2.500	-14.83726856	-14.78462629	-14.76151044
2.550	-14.83960128	-14.79523703	-14.76501467
2.600	-14.84155538	-14.80536822	-14.76815090
2.700	-14.84454602	-14.82419916	-14.77348589
2.800	-14.84747102	-14.84032345	-14.77778662
2.900	-14.85887127	-14.84558125	-14.78126483
3.000	-14.87312437	-14.84591710	-14.78409160
3.100	-14.88646052	-14.84537757	-14.78639994
3.200	-14.89875267	-14.84432049	-14.78828984
3.300	-14.91004531	-14.84290344	-14.78983070
3.400	-14.92040165	-14.84124319	-14.79106672
3.500	-14.92988616	-14.83943906	-14.79202234
3.600	-14.93856099	-14.83758027	-14.79270687

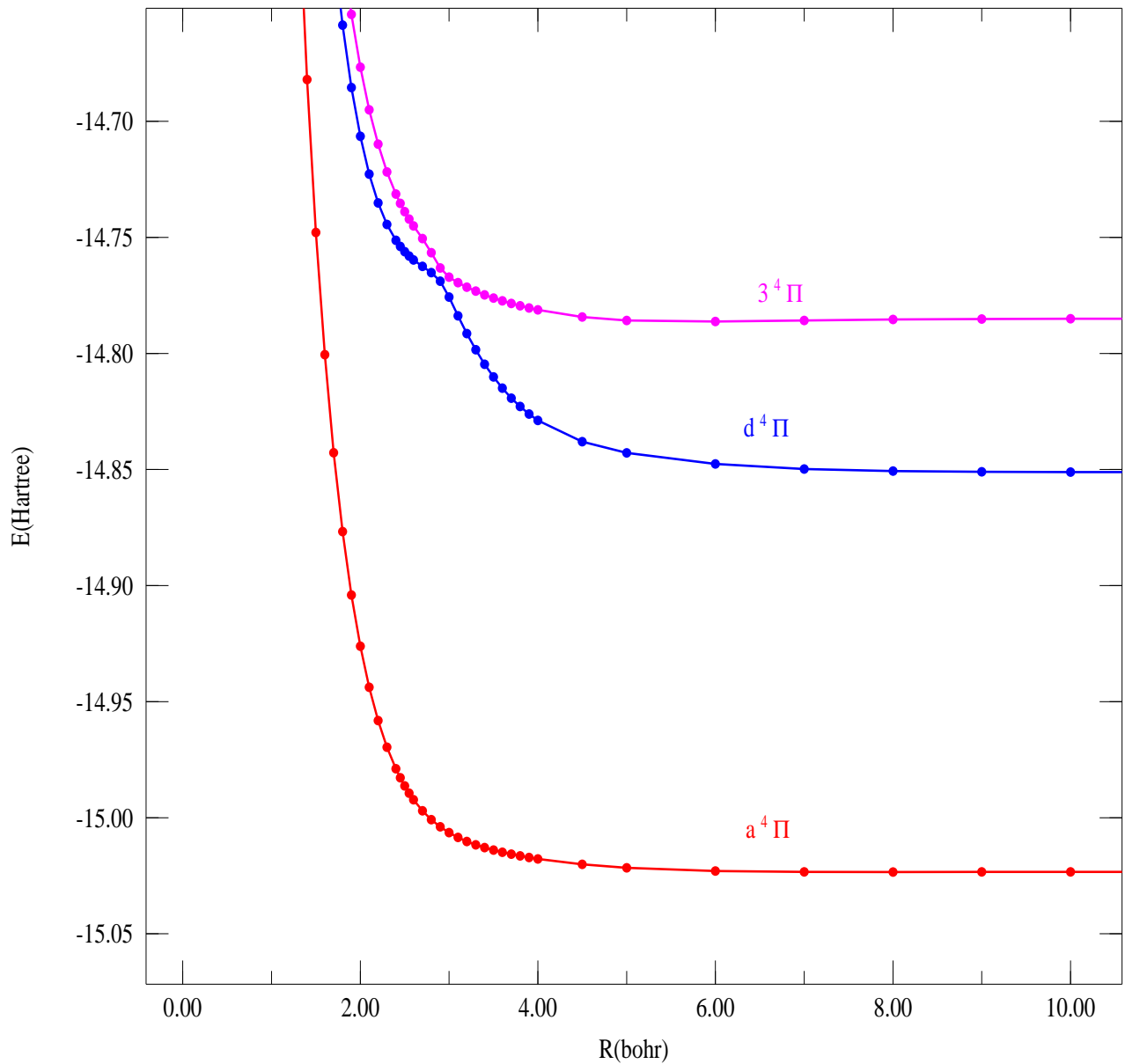
$^4\Pi$ 

FIGURE 2.6 – Courbes de potentiel des trois premiers états $^4\Pi$ obtenues par MRSDCI-DC du radical BeH

TABLE 2.6 – Energies(Hartree) des trois premiers états 4Π obtenues par MRSDCI-DC du radical BeH

$R(\text{bohr})$	$a^4\Pi$	$d^4\Pi$	$3^4\Pi$
1.200	-14.49493197	-14.26420001	-14.23605968
1.300	-14.59926008	-14.37292021	-14.34238234
1.400	-14.68198719	-14.45896524	-14.42671107
1.500	-14.74788324	-14.52723403	-14.49393027
1.600	-14.80050893	-14.58143624	-14.54763163
1.700	-14.84279656	-14.62448067	-14.59097060
1.800	-14.87674290	-14.65855578	-14.62580724
1.900	-14.90407547	-14.68541988	-14.65393965
2.000	-14.92610337	-14.70644708	-14.67668048
2.100	-14.94382966	-14.72271615	-14.69501990
2.200	-14.95812836	-14.73513688	-14.70984471
2.300	-14.96963201	-14.74443354	-14.72176989
2.400	-14.97887151	-14.75123995	-14.73131323
2.450	-14.98278173	-14.75389157	-14.73533119
2.500	-14.98628277	-14.75613605	-14.73891735
2.550	-14.98941710	-14.75804429	-14.74213073
2.600	-14.99222330	-14.75968894	-14.74504733
2.700	-14.99698876	-14.76248598	-14.75049219
2.800	-15.00082276	-14.76515202	-14.75659995
2.900	-15.00391948	-14.76884725	-14.76317077
3.000	-15.00643418	-14.77568794	-14.76714502
3.100	-15.00850396	-14.78376406	-14.76951372
3.200	-15.01022386	-14.79143582	-14.77143415
3.300	-15.01167095	-14.79839881	-14.77313621
3.400	-15.01288704	-14.80463803	-14.77478775
3.500	-15.01395594	-14.81013762	-14.77612349
3.600	-15.01489205	-14.81496815	-14.77733004

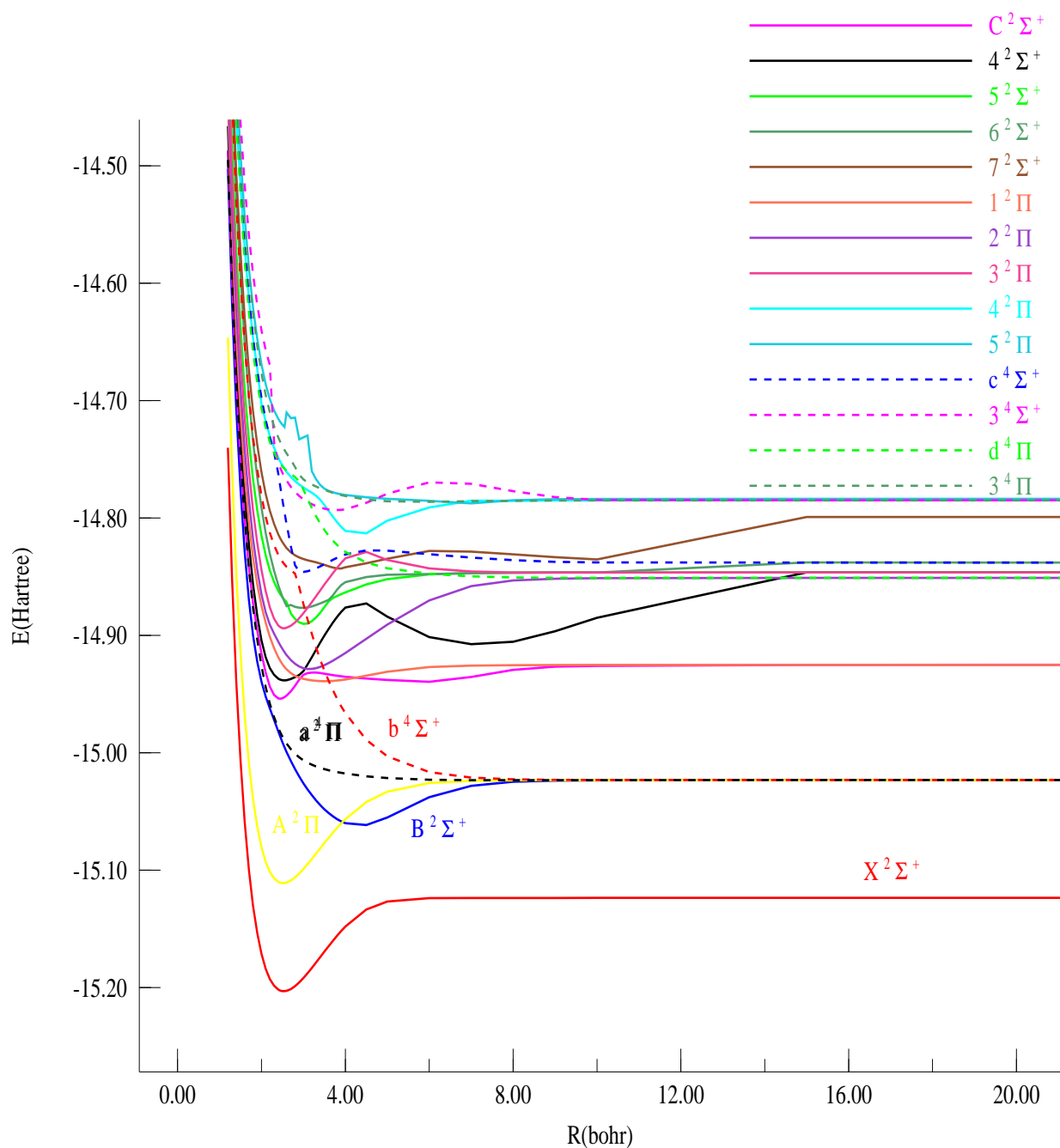


FIGURE 2.7 – Courbes de potentiel de l'état fondamental $X^2\Sigma^+$ et des états excités $2^2\Sigma^+$, $4^2\Sigma^+$, $2^2\Pi$ et $4^2\Pi$ obtenues par MRSDCI-DC du radical BeH

2.6.3 Discussion

Les résultats des courbes ci-dessus sont obtenus en faisant un calcul $MCSCF(CAS)$, $MRSD-CI$ et $MRSD - CI$ plus Davidson correction avec la base cc-pVTZ. La figure 2.2 illustre la comparaison des courbes d'énergie potentielle de l'état fondamental $X^2\Sigma^+$ obtenues par ces trois méthodes. Il ressort que les courbes de $MRSD - CI$ et $MRSDCI - DC$ décrivant le mieux notre molécule sont superposées. Cela peut provenir du petit nombre d'électrons que contient la molécule mais aussi, ces deux méthodes génèrent souvent presque les mêmes résultats, MRSDCI-DC donnant tout de même les résultats plus précis. La méthode $MRSDCI - DC$ permet donc de récupérer le maximum de corrélations entre les électrons.

Nous présentons sur la figure 2.3 les courbes de potentiel des six premiers états excités $^2\Sigma^+$. Ces états présentent tous un puits et on y retrouve des états de Rydberg. On observe également entre les courbes de $C^2\Sigma^+$ et $4^2\Sigma^+$; $6^2\Sigma^+$ et $7^2\Sigma^+$ des croisements évités traduisant ainsi une déformation et un changement polarité de la molécule pouvant passer de l'état moléculaire à l'état ionique.

La figure 2.4 fait ressortir les courbes de potentiel des six premiers états excités $^2\Pi$. $A^2\Pi$, $3^2\Pi$, $4^2\Pi$ et $5^2\Pi$ sont des états attractifs alors que les états excités $E^2\Pi$ et $6^2\Pi$ ne présentent pas de puits dont sont globalement répulsifs.

Les courbes de potentiel des trois premiers états exciés de la symétrie $^4\Sigma^+$ sont illustrées à la figure 2.5. Il apparaît sur celle-ci que l'état $b^4\Sigma^+$ est antilient car absence de puits de potentiel et présente un croisement évité avec l'état $c^4\Sigma^+$ tandis que les états $3^4\Sigma^+$ et $c^4\Sigma^+$ sont attractifs et présentent aussi un croisement évité.

Sur la figure 2.6 des trois premiers états $^4\Pi$, nous constatons que les états $a^4\Pi$, $d^4\Pi$ et $3^4\Pi$ ne présentent aucun puits dont sont globalement répulsifs et qu'entre $d^4\Pi$ et $3^4\Pi$ il existe un croisement évité.

Enfin nous avons présenté sur la figure 2.7 les Courbes de potentiel du radical BeH de l'état fondamental $X^2\Sigma^+$ et des états excités $^2\Sigma^+$, $^4\Sigma^+$, $^2\Pi$ et $^4\Pi$.

2.7 Conclusion

Au terme de ce chapitre portant sur l'application des méthodes quantiques ab-initio au radical BeH, nous pouvons dire qu'à partir des courbes de potentielle obtenues, les états ne présentant pas de puits sont antiliants ou répulsifs et ceux qui ont un puits de potentiel sont attractifs ou liants. Les croisements évités observés montrent que nous sommes dans une approche adiabatique. Les valeurs de nos énergies obtenues dans ce chapitre sont proches de celles dans les publications **Henriet(1986)** et **Meibner(2000)**. La connaissance de la structure des atomes et des molécules est essentiellement due aux études spectroscopiques.

Chapitre 3

Spectroscopie du radical BeH

3.1 Introduction

La première partie de ce mémoire concerne les calculs de structures électroniques sur des molécules diatomiques. Ainsi, nous nous sommes intéressés à la résolution de l'équation de Schrödinger électronique (2.13). Après avoir déterminé les courbes d'énergie potentielle, pour différentes configurations nucléaires, nous allons dans ce chapitre exposer les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger nucléaire (2.14) et déterminer les paramètres spectroscopiques.

3.2 Outils théoriques

L'énergie totale d'une molécule diatomique dans un état électronique est donnée dans l'approximation de Born Oppenheimer par :

$$E_T = E_e + E_v + E_r \quad (3.1)$$

Où E_e est l'énergie électronique, E_v est l'énergie de vibration et E_r est l'énergie de rotation.

3.3 Potentiel harmonique

3.3.1 Energie de vibration (oscillateur harmonique)

Le modèle le plus simple pouvant représenter la vibration d'une molécule est l'oscillateur harmonique. Un tel oscillateur est défini comme un point matériel de masse μ , rappelé vers une position d'équilibre par une force de rappel. Cette force dérive de l'énergie potentielle V :

$$F = -\frac{dV}{d(r - r_e)} = -k \cdot (r - r_e) \quad (3.2)$$

Dans ce modèle on admet que le potentiel électronique V est harmonique :

$$V = \frac{1}{2}k (r - r_e)^2 \quad (3.3)$$

Où $r - r_e$ désigne l'allongement de la liaison et k est la constante rappel de force harmonique.

La masse réduite est donné par : $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

Le mouvement d'une molécule en mécanique quantique est décrite par l'équation de Schrödinger :

$$\left[\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + E_T + \frac{1}{2}k (r - r_e)^2 \right] \psi = 0. \quad (3.4)$$

La fonction d'onde harmonique ψ est donnée sous la forme :

$$\psi_n = C_n e^{-\frac{1}{2}\alpha(r-r_e)^2} H_n(\sqrt{\alpha}(r - r_e)). \quad (3.5)$$

avec $H_n(x)$ le polynôme de Hermite, C_n la constante de normalisation et n un entier naturel.

L'énergie de vibration pour un état électronique donné est définie par :

$$E(v) = h\nu_{os} \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad \text{avec} \quad \nu_{os} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad (3.6)$$

v est un nombre quantique de vibration pouvant prendre les valeurs 0,1,2,... et ν_{os} est la fréquence de vibration. On remarque ici que l'énergie de la molécule ne peut prendre que certaines valeurs bien définies. On parle alors de valeurs discrètes.

L'expression qui donne la valeur en cm^{-1} des niveaux d'énergie de vibration est appelée terme spectral et noté $G(v)$:

$$G(v) = \frac{E(v)}{hc} = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad \text{avec} \quad \omega_e = \frac{\nu_{os}}{c}, \quad (3.7)$$

Où ω_e est le nombre d'onde de vibration harmonique, c est la vitesse de la lumière et h la constante de Planck.

3.3.2 Energie de rotation (rotateur rigide)

Dans le modèle du rotateur rigide, le hamiltonien du mouvement de rotation s'écrit :

$$H_R = T_R = \frac{M^2}{2I_e} \quad (3.8)$$

L'opérateur M^2 a pour valeurs propre $\hbar^2 J(J+1)$ où J est le moment angulaire total.

Dans ce modèle l'énergie de rotation d'une molécule diatomique est donnée par :

$$E(J) = \frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu r_e^2} J(J+1) \quad (3.9)$$

avec J est le nombre quantique de rotation ($J = 0, 1, 2, \dots$) et r_e est la distance internucléaire à l'équilibre.

Le terme spectral (**Herzberg 1950**) de rotation $F(J)$ s'écrit :

$$F(J) = \frac{E(J)}{hc} = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 c \mu r_e^2} J(J+1). \quad (3.10)$$

On pose $B_e = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 c \mu r_e^2}$ et on l'appelle constante de rotation de la molécule. $F(J)$ se réécrit alors comme suit :

$$F(J) = B_e J(J+1) \quad (3.11)$$

Finalement l'énergie d'un oscillateur tournant est donnée par la somme des énergies associées à chacun des deux mouvements, soit :

$$E(v, J) = hc [G(v) + F(J)] = hc \left[\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + B_e J(J+1) \right] \quad (3.12)$$

Le terme spectral correspondant au rotateur vibrant sera :

$$G(v) + F(J) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + B_e J(J+1) \quad (3.13)$$

3.4 Potentiel anharmonique

Les modèles de l'oscillateur harmonique et du rotateur rigide sont trop simples pour représenter la réalité. Un potentiel électronique réel présente une limite de dissociation pour les grandes distances interatomiques, ce qui implique un resserrement des niveaux quand on monte en énergie. L'énergie potentielle réelle est donc représentée par une courbe qui n'est pas une parabole.

3.4.1 Energie de vibration

On peut décrire l'anharmonicité du potentiel simplement en introduisant dans la formule (2.3) des termes d'ordre supérieur (**Herzberg 1950**) :

$$V(r) = \frac{1}{2}k_2(r - r_e)^2 + \frac{1}{3!}k_3(r - r_e)^3 + \frac{1}{4!}k_4(r - r_e)^4 + \dots \quad (3.14)$$

La nouvelle valeur du potentiel, portée dans l'équation de Schrödinger, donne les niveaux d'énergie de l'oscillateur anharmonique. Ces niveaux sont donnés par un développement en série de la forme (**Herzberg 1950**) :

$$E(v) = hc\omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - hc\omega_e\chi_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + hc\omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots \quad (3.15)$$

Où :

- ω_e est le nombre d'onde de vibration harmonique.

- La quantité $\omega_e\chi_e$ est appelée constante d'anharmonicité et le terme qui la contient est nommé correction d'anharmonicité.

- χ_e est une constante sans dimension beaucoup plus petite que l'unité. Les termes suivants, en puissance croissante de $(v + \frac{1}{2})$ et qui font intervenir des constantes analogues de plus en plus petites, deviennent rapidement négligeables. En pratique, les deux premiers termes suffisent à représenter les résultats expérimentaux avec une précision acceptable.

Le terme spectral $G(v)$ est donné par (**Herzberg 1950**) :

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e\chi_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots \quad (3.16)$$

3.4.2 Energie de rotation (rotateur non rigide)

La molécule n'est pas réellement un rotateur rigide. La rotation et la vibration ne sont pas complètement indépendantes. Quand la rotation est fortement excitée, les noyaux ont tendance à s'écarter, provoquant une diminution de l'énergie $G(J)$ par rapport à l'approximation du rotateur rigide. L'énergie de vibration donnée par la relation (3.11) doit être corrigée. La théorie des perturbations permet d'écrire :

$$E(J) = hcB_e J(J+1) - hcD_v J^2(J+1)^2 \quad (3.17)$$

L'expression du terme spectral est :

$$F(J) = B_e J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 = B_v J(J+1). \quad (3.18)$$

Il vient que :

$$B_v = B_e - D_v J(J+1). \quad (3.19)$$

- D_v est la constante de distorsion centrifuge.

- B_v est la constante rotationnelle, qui dépend de l'excitation vibrationnelle. Plus la vibration augmente plus la distance moyenne entre les noyaux croît pour un potentiel anharmonique. Elle s'écrit avec les termes de correction sous la forme :

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + \gamma \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots \quad (3.20)$$

où α_e et γ sont les constantes d'interaction entre la vibration et la rotation.

En définitive, quantitativement, l'énergie d'un niveau en régime anharmonique caractérisé par les nombres quantiques v et J sera donnée par :

$$E(v, J) = hc\omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - hc\omega_e \chi_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + hcB_v J(J+1) - hcD_v J^2(J+1)^2 \dots \quad (3.21)$$

Le terme spectral correspondant au rotateur vibrant sera :

$$G(v)+F(J) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e \chi_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots + B_e J(J+1) - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right) J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 \dots \quad (3.22)$$

Notons ici que α_e est un nombre positif spécifique de la molécule et est très petit devant B_e et que D_e est également corrigée par la vibration.

3.5 Constantes spectroscopiques

Morse et Dunham ont travaillé particulièrement pour la détermination de ces constantes de part leur fonction d'énergie potentielle aussi intéressante.

3.5.1 Potentiel de Morse

Pour décrire les états électroniques de manière plus précise et plus adéquate et en tenant compte de presque tous les interactions chimiques dans la molécule, plusieurs formules théoriques

ont été proposées pour représenter l'énergie potentielle. La fonction la plus utilisée pour cela en fonction de la distance internucléaire est celle donnée par **Morse(1960)** :

$$U(r) = D_e[1 - \exp(-\beta \times (r - r_e))]^2, \quad \beta = \omega_e \sqrt{\frac{2\pi c \mu}{D_e h}} \quad (3.23)$$

où μ est la masse réduite, h la constante de Planck et c la célérité de la lumière. β est fonction des constantes spectroscopiques ω_e et D_e , respectivement le nombre d'onde de vibration harmonique et l'énergie de dissociation référencée par rapport au minimum, r_e est la distance d'équilibre entre les deux noyaux. Les courbes d'énergie potentielle caractéristique d'un oscillateur harmonique et anharmonique sont représentées sur la figure(3.1).

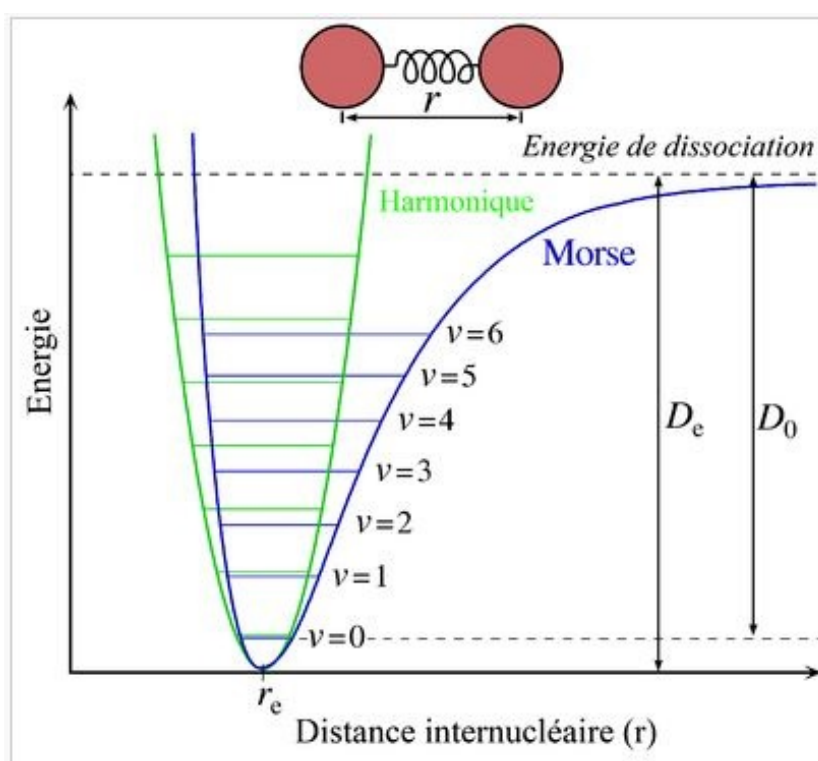


FIGURE 3.1 – Potentiel de Morse(en bleu) et potentiel harmonique(en vert)

L'énergie potentielle réelle est donc représentée par une courbe qui n'est pas une parabole. La branche droite tend asymptotiquement vers une valeur finie. L'une des limites majeures de ce potentiel de Morse est qu'à gauche, quand r se rapproche de la valeur zéro, U tend vers l'infini ce qui n'est pas satisfaisant. Pour lever ce manque de gauche, **Hulburt et Hirshfelder(1941)** ont proposé la fonction plus générale suivante :

$$U(x) = D_e[(1 - \exp(-\beta x))^2 + a\beta^3 x^3 \exp(-2\beta x) \times (1 + b\beta x)], \quad (3.24)$$

où les constantes a et b sont liés aux constantes rovibrationnelles par les relations suivantes :

$$a = 1 - \frac{1}{\beta r_e} \left(1 + \frac{\alpha_e \omega_e}{6B_e^2} \right) \quad (3.25)$$

$$b = 2 - \frac{1}{b} \left[\frac{7}{12} - \frac{1}{\beta^2 r_e^2} \left(\frac{5}{4} + \frac{5\alpha_e \omega_e}{12B_e^2} + \frac{5\alpha_e^2 \omega_e^2}{144B_e^4} - \frac{2\alpha_e \omega_e}{3B_e} \right) \right]. \quad (3.26)$$

3.5.2 Potentiel de Dunham

Partant d'un potentiel perturbé de la forme :

$$V(x) = a_0 x^2 (1 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 + \dots) \quad \text{avec} \quad x = \frac{r - r_e}{r_e}, \quad (3.27)$$

Dunham(1932) a établi l'expression de l'énergie rovibrationnelle s'écrivant sous la forme :

$$E_{v,J} = \sum_{p,q} X_{pq} \left(v + \frac{1}{2} \right)^p [J(J+1)]^q. \quad (3.28)$$

Où les constantes X_{pq} sont celles à déterminer. Il a trouvé à partir de cette formule que la correspondance entre cette dernière et les paramètres spectroscopiques permettent d'avoir les constantes suivantes :

$$\begin{aligned} X_{00} &= U_{min} & , & & X_{10} &= \omega_e & , & & -X_{20} &= \omega_e \chi_e, \\ X_{30} &= \omega_e y_e & , & & X_{01} &= B_e & , & & -X_{11} &= \alpha_e, \\ X_{21} &= \gamma_e & , & & X_{02} &= D_e & , & & X_{10} &= \beta_e. \end{aligned}$$

Le programme NUMEROV (**Senekowitsch J. et al**) permet de calculer les constantes spectroscopiques à partir de l'énergie des niveaux rovibrationnels.

3.6 Résultats et Discussion

Les constantes spectroscopiques sont déterminées dans le cadre de ce travail par l'analyse de Dunham. Les X_{pq} de l'équation (3.28) représentent les constantes à déterminer et correspondent aux paramètres spectroscopiques.

3.6.1 Résultats

Les tableaux de résultats ci-dessous donnent les constantes spectroscopiques des états électroniques du radical BeH. Elles sont obtenues par les méthodes MCSCF(CASSCF), MRSD-CI et MRSD-CI plus la correction de Davidson avec la base cc-pVTZ.

TABLE 3.1 – Constantes spectroscopiques en cm^{-1} de l'état fondamental $X^2\Sigma^+$ obtenues par l'analyse de Dunham avec les méthodes MRSDCI-DC, MRSD-CI et MCSCF(CASSCF) .

Méthodes	Constantes	$R_e(\text{Å})$	B_e	α_e	ω_e	$\omega_e\chi_e$	$\omega_e y_e$
MRSDCI-DC	valeurs calculées	1.163	13.839	0.347	2477	36.679	-0.153
	valeur exp.[20, 21]	1.345	10.274	0.207	2072	48.1	-
	Erreur (%)	15.6	25.8	40.8	16.3	31.1	-
MRSD-CI	valeurs calculées	1.163	13.838	0.347	2476	36.657	-0.152
	valeur exp.[20, 21]	1.345	10.274	0.207	2072	48.1	-
	Erreur (%)	15.6	25.8	40.8	16.3	31.2	-
MCSCF(CASSCF)	valeurs calculées	1.178	13.466	0.363	2397	35.2	-0.095
	valeur exp.[20, 21]	1.345	10.274	0.207	2072	48.1	-
	Erreur (%)	14.1	23.7	42.9	13.6	36.6	-

TABLE 3.2 – Constantes spectroscopiques en cm^{-1} de l'état excité $B^2\Sigma^+$ obtenues par l'analyse de Dunham avec la méthode MRSDCI-DC.

Constantes	$R_e(\text{Å})$	B_e	α_e	ω_e	$\omega_e\chi_e$	$\omega_e y_e$
valeurs calculées	2.0137	4.097	-0.123	992.54	-15.953	-0.027
valeur exp.[20, 21]	2.301	3.514	-0.022	1061	42.1	-
Erreur (%)	14.2	14.2	82.1	6.8	163	-

TABLE 3.3 – Constantes spectroscopiques en cm^{-1} de l'état excité $C^2\Sigma^+$ obtenues par l'analyse de Dunham avec la méthode MRSDCI-DC.

Constantes	R_e	B_e	α_e	ω_e	$\omega_e\chi_e$	$\omega_e y_e$
valeurs calculées	1.197	13.043	-0.137	3348	-	21.934
valeur exp.[20, 21]	1.339	10.370	-	1869	60	-
Erreur (%)	11.8	20.4	-	44.1	-	-

TABLE 3.4 – Constantes spectroscopiques en cm^{-1} de l'état excité $4^2\Sigma^+$ obtenues par l'analyse de Dunham avec la méthode MRSDCI-DC.

Constantes	$R_e(\text{Å})$	B_e	α_e	ω_e	$\omega_e\chi_e$	$\omega_e y_e$
valeurs calculées	1.167	13.743	0.740	2728	-	9.732
valeur exp.[20, 21]	1.334	10.457	0.322	2085	37.4	-
Erreur (%)	28.6	23.9	56.4	23.5	-	-

TABLE 3.5 – Constantes spectroscopiques en cm^{-1} de l'état excité $A^2\Pi$ obtenues par l'analyse de Dunham avec la méthode MRSDCI-DC.

Constantes	$R_e(\text{Å})$	B_e	α_e	ω_e	$\omega_e\chi_e$	$\omega_e y_e$
valeurs calculées	1.157	13.965	0.337	2517	-31.893	-1.597
valeur exp.[20, 21]	1.309	10.849	-0.102	2266	71.5	-
Erreur (%)	13.1	22,3	23.5	9.8	124	-

TABLE 3.6 – Constantes spectroscopiques en cm^{-1} de l'état excité $E^2\Pi$ obtenues par l'analyse de Dunham avec la méthode MRSDCI-DC.

Constantes	$R_e(\text{\AA})$	B_e	α_e	ω_e	$\omega_e\chi_e$	$\omega_e y_e$
valeurs calculées	1.334	10.515	0.445	1655	-	9.161
valeur exp.[20, 21]	1.339	10.370	0.368	1869	60	-
Erreur (%)	0.37	1.3	17.3	12.9	-	-

TABLE 3.7 – Constantes spectroscopiques en cm^{-1} de l'état excité $3^2\Pi$ obtenues par l'analyse de Dunham avec la méthode MRSDCI-DC.

Constantes	$R_e(\text{\AA})$	B_e	α_e	ω_e	$\omega_e\chi_e$	$\omega_e y_e$
valeurs calculées	1.414	9.358	-1.056	1093.889	53.402	-2.088
valeur exp.[20, 21]	1.923	5.022	-0.556	405	22.7	-
Erreur (%)	35.9	46	47.3	62.9	57.4	-

TABLE 3.8 – Constantes spectroscopiques en cm^{-1} de l'état $c^4\Sigma^+$ obtenues par l'analyse de Dunham avec la méthode MRSDCI-DC.

Constantes	$R_e(\text{\AA})$	B_e	α_e	ω_e	$\omega_e\chi_e$	$\omega_e y_e$
valeurs calculées	1.518	8.118	0.976	3149	-	17.175

TABLE 3.9 – Constantes spectroscopiques en cm^{-1} de l'état excité $3^4\Sigma^+$ obtenues par l'analyse de Dunham avec la méthode MRSDCI-DC.

Constantes	$R_e(\text{\AA})$	B_e	α_e	ω_e	$\omega_e\chi_e$	$\omega_e y_e$
valeurs calculées	1.534	7.952	0.789	928.8	-2.96439	3.3567

3.6.2 Discussion

Les tableaux 3.1 présente les constantes spectroscopiques en cm^{-1} de l'état fondamental $X^2\Sigma^+$ obtenues par l'analyse de Dunham avec les méthodes MRSDCI-DC , MRSD-CI et MCSCF. Certaines valeurs de constantes reflectent une incertitude de notre présent travail. Une certaine incertitude demeure également sur certaines valeurs expérimentales résultant du choix de l'analyse et sur le nombre d'états observés. Par exemple la valeur expérimentale de $\omega_e(X^2\Sigma^+)$ a été amélioré de $2205cm^{-1}$ dans la publication de **colin et al(1974)** pour $2072cm^{-1}$ dans celle de **Henriet et Verhaegen(1986)** et aussi $\omega_e\chi_e(X^2\Sigma^+)$ de 26.3 dans la publication de **colin et al(1974)** pour $48.1cm^{-1}$ dans celle de **Henriet et Verhaegen(1986)** en raison d'une augmentation des niveaux vibrationnels. En raison des incertitudes présentes, l'accord entre nos valeurs calculées et celles expérimentales peut être jugé comme satisfaisant pour tous les états excepté la constante $\omega_e y_e$ car nous n'avons pas d'information sur sa valeur expérimentale.

Dans les tableaux 3.2, 3.3 et 3.4 des constantes des états excités $B^2\Sigma^+$, $C^2\Sigma^+$ et $4^2\Sigma^+$ respectivement d'une part et 3.5, 3.6 et 3.7 des constantes des états excités $A^2\Pi$, $E^2\Pi$ et $3^2\Pi$ respectivement d'autre part obtenues par l'analyse de Dunham avec la méthode MRSDCI-DC, on note quelques décalages exhaustifs entre certaines valeurs calculées et celles expérimentales pouvant provenir des erreurs de convergence de nos valeurs lors du calcul. Mais le résultat reste acceptable comparé à celui des autres auteurs(**Henriet et Verhaegen 1986, Meibner et Paldus 2000**). concernant les tableaux 3.8 et 3.9 des constantes des états excités $c^4\Sigma^+$ et $3^4\Sigma^+$ nous ne disposons pas de valeurs expérimentales.

3.7 Conclusion

En somme, La connaissance de la structure des atomes et des molécules étant essentiellement due aux études spectroscopiques, nous avons dans ce chapitre exposé différentes méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger nucléaire. L'analyse de Dunham nous a permis grâce au programme NUMEROV de déterminer les constantes spectroscopiques à partir de l'énergie des niveaux rovibrationnels.

Chapitre 4

Implication du sujet sur le plan éducatif

4.1 Introduction

L'un des défis majeurs que doit relever un système éducatif consiste à faire face aux inégalités affectant, d'un pays à l'autre, le niveau du développement technologique. Au cours des dernières décennies, le monde a connu une énorme expansion scientifique et technologique, mais ce phénomène n'a pas connu la même ampleur dans toutes les sociétés. Cependant, la capacité de maîtriser et d'appliquer la science et la technologie est un facteur indispensable du processus de modernisation et de développement des systèmes économiques. Conscients de cette réalité, les pays en développement se sont engagés dans des programmes destinés à soutenir le développement de l'éducation scientifique dans l'enseignement secondaire et supérieur. Des efforts ont été déployés, et le nombre des élèves et des étudiants qui suivent une formation scientifique s'est accru presque partout. L'élève professeur de niveau cinq dans les écoles normales supérieures au **Cameroun** achève sa formation avec une soutenance de mémoire portant sur un sujet d'étude quelconque, propre à chaque filière de formation, tant scientifique que littéraire. Le sujet traité doit en outre refléter les aspects pédagogique et didactique en relations avec le cursus de formation. Particulièrement en science, nous avons travaillé sur un thème dans le domaine de la physique atomique et moléculaire.

4.2 Etude pédagogique et didactique

4.2.1 Physique atomique

On peut définir Physique atomique comme la partie de la physique qui s'occupe de comprendre la structure des atomes et des molécules, les processus et propriétés physiques et chimiques à l'échelle microscopique, les interactions avec le rayonnement électromagnétique dans l'enseignement secondaire et supérieur.

De nos jours cette discipline couvre un champ très vaste et ses développements se trouvent finalement dispersés dans de nombreuses spécialités. Par exemple : le magnétisme, les propriétés optiques des solides, l'analyse chimique, l'imagerie par résonance magnétique, les lasers...

Sur le plan pédagogique on s'intéresse dans ce cas à la constitution de l'atome pris à l'état isolé telle que ses niveaux d'énergie liés aux "mouvements internes" à l'atome, ses fonctions d'onde (ou "orbitales") liées à la "forme" de l'atome, son interaction avec des champs extérieurs, magnétiques ou électriques, oscillants (rayonnements électromagnétiques, optiques) : processus d'absorption et d'émission, diffusion, photoionisation.

4.2.2 Physique moléculaire

Il s'agit ici de l'étude des objets et processus où interviennent plusieurs atomes, et qui fait appel à la structure (forme), aux vibrations d'une molécule, au processus interatomiques : collisions avec diverses particules, réactivité chimique élémentaire ; à la physique du solide : inclusions atomiques dans un solide, propriétés individuelles des atomes dans un solide.

4.3 Conclusion

En définitive, cette discipline joue un rôle absolument déterminant sur le plan éducatif. L'objectif global d'un thème de recherche en science est donc d'évaluer l'état de l'éducation scientifique au niveau de l'enseignement secondaire et supérieur dans les pays en développement et de renforcer leur capacité nationale de planifier et d'administrer cette éducation par des méthodes susceptibles de contribuer au développement des ressources humaines d'un pays.

Conclusion générale

Parvenu au terme de notre travail qui portait sur l'étude des paramètres spectroscopiques du radical BeH, nous avons présenté dans le premier chapitre quelques généralités incluant la revue littérature sur le radical BeH. Le deuxième chapitre nous a permis d'appliquer à notre molécule les méthodes quantiques ab-initio implémentées dans le code **MOLPRO** telles RHF, MCSCF(CASSCF), MRSD-CI et MRSD-CI plus la correction de Davidson. Il ressort ici que la dernière méthode est la meilleure pour l'étude de notre molécule car prend mieux en compte la corrélation électronique. Nous avons donc obtenu les courbes de potentiel après le calcul des énergies des états $^2\Sigma^+$, $^4\Sigma^+$, $^2\Pi$ et $^4\Pi$ en utilisant la base cc-pVTZ. Et enfin, au troisième chapitre, à l'aide de l'analyse de Dunham, nous avons déterminé les constantes spectroscopiques en effectuant un fit du potentiel. Nous pouvons dire que notre objectif est atteint car la fiabilité de notre travail se justifie par nos résultats qui sont proches de ceux obtenus par les autres auteurs dans des publications de **Henriet et Verhaegen (1986)** et **Meibner et Paldus (2000)**. Cependant, pour une recherche plus élargie, nous prévoyons dans le futur intensifier notre étude sur les paramètres radiatifs, les probabilités de transitions entre les états de notre radical ainsi que les moments dipolaires.

Bibliographie

- Bailar J.(1973) : Comprehensive in Organic Chemistry, Pergaman press, New York. **1**.
- Bender C.F. and Davidson E.R.(1969), Phy. Rev. **183** 23.
- Bernath P.F., Colin R., Firth S. and Focsa C.(1998) : Fourier transform emission spectroscopy of the $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$ system of BeH. J. CHEM-PHY **109**, 14.
- Born M., Oppenheimer R.(1927), Ann. Phys. **84**, 457.
- S.F. Boys(1950), Proc. Soc. **200**, 542.
- Chan A.C.H. and Davidson E.R.(1968), J. Chem. Phys, **49**, 727.
- Clerbaux C. and Colin R.(1991), Mol. Phys. **72**, 471.
- Colin R., Greef D., Goethals P., and Verhaegen G.(1974), Chem. Phys. Lett. **25**, 70.
- Davidson E.R and Silver D.W(1977), Chem. Phys. Lett. **52**, 403.
- Dunham J.L.(1932), Phys. Rev. **41**, 721.
- Fock V.(1930), Proc. Cambridge Phil. Soc. **24**, 89.
- Gaur V.P., Pande, M.C. and Tripathi B.(1973), Astron. Inst. Czech.,**24**(2),129.
- Hartree D.R.(1928), Physik. **61**,126.
- Henriet C. and Verhaegen G.(1986), Phys. Scr. **33**, 299.
- Herzberg G.(1950), Molecular Spectra and Molecular Structure vol. 1, VNR New York.
- Hulburt H. and Hirschfelder J.(1941), Chem. phys. **9**, 61.
- Johnson, H.R. and Sauval A.J.(1982) : Astron. Astrophys. Suppl. Series, **49**, 77.
- Knowles P.J and Werner H.J.(1980), Chem. Phys. **73**, 2342.
- Meißner H. and Paldus J.(2000), The Journal of Chemical Physics **113**, 2622.
- Meyer W. and Rosmus P.(1975), Chem. Phys. **63**, 2356.
- Meyer W.(1977), Methods of Electronics Structure Theory, Ed. H. F. Schaefer III, Plenum, New-york.

Morse P.M.(1960), Phys. Rev. **70**, 222.

Olsson E.(1932), Z. Phys. Rev **73**, 732.

Parker A and Watson W.(1931) , Phys. Rev. **37**, 167.

Pauli W.(1951), Rev. Mod. Phys. **13**, 203.

Reinsch E.A. and Werner H.(1982), J.Chem. Phys. **76**, 3144.

Roothaan C.J(1951), Rev. Mod. Phys. **23**, 69.

Sauval A.J. and Tatum J.B.(1984) Astrophys. J. Suppl.Series, **56**, 193.

Schrödinger E.(1926) , Ann. Phys. **79**, 361.

Senekowitsch J. et al., Johan Wolfgang Goethe ; Programme NUMEROV, Universität,
Frankfort.

Siegbahn P.E(1977), Chem. Phys. **25**, 197.

Slater J.C.(1930), Phys. Rev. **36**, 57.

Singh M.(1988) : Astrophys. Space Sci., **140**, 421.

Watson W.(1928), Phys. Rev. **32**, 600.

Werner H.(1987), Ab initio Methods in Quantum Chemistry-II, Ed. K.P. Lawley, John Wiley
and Sons Ltd.