

REPUBLIQUE DU CAMEROUN

Paix – Travail – Patrie

UNIVERSITE DE YAOUNDE I
ECOLE NORMALE SUPERIEURE
DEPARTEMENT DE Physiques



REPUBLIC OF CAMEROUN

Peace – Work – Fatherland

UNIVERSITY OF YAOUNDE I
HIGHER TEACHER TRAINING COLLEGE
DEPARTMENT OF Physics

Determination des parametres spectroscopiques de la molecule Li₂

Mémoire presente et soutenu en vue de l'obtention du D.I.P.E.S II

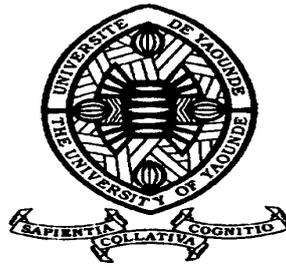
Par :

TOULACK SEHE Serge Alain
Licencie en Physiques

Sous la direction
NKEM Christophe
Charge de cours

Année Académique
2015-2016





AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire de Yaoundé I. Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : biblio.centrale.uyi@gmail.com

WARNING

This document is the fruit of an intense hard work defended and accepted before a jury and made available to the entire University of Yaounde I community. All intellectual property rights are reserved to the author. This implies proper citation and referencing when using this document.

On the other hand, any unlawful act, plagiarism, unauthorized duplication will lead to Penal pursuits.

Contact: biblio.centrale.uyi@gmail.com

Dédicaces

À **JÉOVAH SABAOH** l'Éternel des Armées

À toute la famille **SEHE**

À la grande famille de l'**Aumônerie Protestante Universitaire de Yaoundé**

Remerciements

Je choisis le cadre de ce Mémoire pour exprimer ma gratitude à tous et à chacun de vous :

Merci.

Je dis un très grand **MERCI** à **Dieu, Le Tout Puissant**, Qui n'a jamais cessé de me soutenir dans ce travail et de combattre pour moi, ma prière et que dans Sa miséricorde soit continuellement notre partage à tous.

Ma gratitude va d'abord à mon encadreur le **Prof OWONO OWONO Luc Calvin** qui m'a honoré de sa confiance en acceptant de m'encadrer dans ce précieux travail, pour ses efforts, sa patience, sa disponibilité malgré ses occupations et surtout pour sa rigueur et son honnêteté dans le travail qui ont contribué à alimenter ma réflexion. Le **Docteur NKEM Christophe**, qui n'a ménagé aucun effort pour me venir en aide. Puissent ces lignes être l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je remercie également **Mme ESSAGA MEVO** qui s'est déployée de toute son énergie pour que ce travail puisse arriver à son terme.

Mes remerciements sont également adressés au Département de Physique de l'Ecole Normale Supérieure dans son ensemble, particulièrement au Chef de Département le **Prof. BEGUIDE BONOMA** pour son souci du bon suivi des étudiants, et à l'ensemble de mes enseignants.

je tiens à remercier tous mes camarades de promotion pour le soutien qu'ils m'ont apporté

durant ces deux années de formation. Je dis particulièrement merci aux camarades de mon équipe de travail **TANKOU Eric et SA'A Etienne** pour l'esprit de solidarité et leur soutien.

Un grand merci à mon père **Mr SEHE Salemon** et à ma mère **Mme TCHONBO FOBASSO Anne** qui ont cru en moi et ont toujours subvenu à mes besoins.

Je témoigne ici toute ma gratitude au **Conseil d'Anciens et à la grande Chorale Amour et Foi de l'Aumônerie Protestante Universitaire** pour leurs conseils, leur soutien sur tous les plans et à toute ma famille entière, particulière à mon grand frère **TCHOFFO SEHE Bel**, à mes autres frères et soeurs et à tous mes cousins et cousines pour leur confiance et leur support réconfortant.

Je voudrais également exprimer ma reconnaissance à tous mes amis qui m'ont apporté leur support moral et intellectuel tout au long de ma formation. Un grand merci à **TANLY Nelly, LIBAWO Hurssel et CHOPKAP Hermann** pour le soutien moral et matériel, qui a grandement facilité mon travail.

Enfin, je remercie tous ceux-là donc je n'ai pu citer le nom soyez richement bénis.

Table des matières

Dédicaces	i
Remerciements	ii
Liste des abréviations	x
Résumé	xi
Abstract	xii
Introduction générale	1

CHAPITRE 1 : RAPPELS SUR LES MÉTHODES DE CALCULS

2

1.1 Introduction	2
1.2 Équation de Schrödinger	3
1.3 L'approximation de Born-Oppenheimer	4
1.4 L'approximation de Hartree-Fock	7
1.4.1 la méthode du champ auto-cohérent de Hartree (SCF)	7
1.4.2 L'approximation de Hartree-Fock	10
1.5 Méthode de Roothaan et Hall	13

1.6	Méthode post Hartree-Fock : corrélation électronique	14
1.7	La méthode du champ autocohérent multiconfigurationnel (MCSCF)	15
1.8	L'interaction de configuration multiréférence(MRCI)	17
1.9	Choix de la base d'orbitales moléculaires	17
1.10	Conclusion	19

CHAPITRE 2 : DÉTERMINATION DE L'ÉNERGIE POTENTIELLE DE Li_2

2.1	Introduction	20
2.2	États électronique du Li_2	20
2.3	Présentation du logiciel MOLPRO	23
2.4	Base d'orbitale atomique et Méthode de calcul utilisée	23
2.5	Résultats et Discussion	24
2.5.1	Etude Comparative	24
2.5.2	Les états Singulets sigma plus de Li_2	27
2.5.3	Les états Triplets sigma plus de Li_2	29
2.5.4	Les états Singulets pi de Li_2	31
2.5.5	Les états Triplets pi de Li_2	33
2.5.6	Courbes de potentielles de quelques états de Li_2	35
2.5.7	Conclusion	35

CHAPITRE 3 : CALCULS DES CONSTANTES SPECTROSCOPIQUES

37

3.1	Introduction	37
3.2	Rotation moléculaire	37
3.3	Vibration moléculaire	41

3.3.1	Modèle mécanique de l'oscillateur harmonique	41
3.3.2	Modèle quantique de l'oscillateur anharmonique	42
3.3.3	Potentiel anharmonique	43
3.4	Mouvement roto-vibrationnel des molécules diatomiques	44
3.5	Constantes spectroscopiques	45
3.5.1	Le potentiel de Morse	45
3.5.2	Analyse de Dunham	47
3.6	Résultats et discussion	47
3.6.1	Résultats	47
3.6.2	Discussion	49
3.7	Conclusion	49
CHAPITRE 4 : IMPLICATION DU SUJET		51
4.1	Introduction	51
4.2	Etude pédagogique et didactique	52
4.2.1	Physique Atomique	52
4.3	Conclusion	52
bibliographie		53
CURRICULUM VITAE		55

liste des figures

Figure 2.1 : Courbes de potentiel des méthodes MRSD-CI+DA, MRSD-CI et MCSCF(CAS) de l'état $^1\Sigma^+$ de Li_2	25
Figure 2.2 : Courbes de potentiel des sept premiers état $^1\Sigma^+$ de Li_2	27
Figure 2.3 : Courbes de potentiel des trois premiers états $^3\Sigma^+$ de Li_2	29
Figure 2.4 : Courbes de potentiel des cinq premiers état $^1\Pi$ de Li_2	31
Figure 2.5 : Courbes de potentiel des cinq premiers états $^3\Pi$ de Li_2	33
Figure 2.6 : Courbes de potentiel pour les états $^1\Sigma^+$ $^1\Pi$ $^3\Sigma^+$ $^3\Pi$ de Li_2	35
Figure 3.1 : Potentiel de Morse.....	46

Liste des tableaux

Tableau 2.1 : Diagramme des états moléculaires de Li_2	23
Tableau 2.2 : Tableau de comparaison	26
Tableau 2.3 : Tableau des sept premiers états $^1\Sigma^+$ de Li_2	28
Tableau 2.4 : Tableau des trois premiers états $^3\Sigma^+$ de Li_2	30
Tableau 2.5 : Tableau des cinq premiers états $^1\Pi$ de Li_2	32
Tableau 2.6 : Tableau des cinq premiers états $^3\Pi$ de Li_2	34
Tableau 3.1 : Constantes spectroscopiques de l'état $X^1\Sigma^+$ obtenus par l'analyse de Dunham.....	48
Tableau 3.2 : Constantes spectroscopiques de l'état $B^1\Sigma^+$ obtenus par l'analyse de Dunham.....	48
Tableau 3.3 : Constantes spectroscopiques de l'état $1^1\Sigma^+$ obtenus par l'analyse de Dunham.....	48

Tableau 3.4 : Constantes spectroscopiques de l'état $c^3\Sigma^+$ obtenus par l'analyse de Dunham.....	48
Tableau 3.5 : Constantes spectroscopiques de l'état $1^3\Pi$ obtenus par l'analyse de Dunham.....	49

Liste des abréviations

CC : Cluster Couplée

CASSCF : Complete Active Space Self Consistent Field

CI : Configuration Interaction

cc-pVTZ : Correlation Consistent Polarisation Valence Triple Zeta

Exp : Expérimentale

Li₂ : Dimère de Lithium

LCAO : Linear Combination of Atomic Orbital

MRCI : Multi Référence Configuration Interaction

MCSCF : Multi Configuration Self Consistent Field

MRSD-CI+DA : Multi Configuration Single-Double Configuration Interaction plus correction de Davidson

MRSD-CI : Multi Configuration Single-Double Configuration Interaction

OM : Orbitale Moléculaire

RHF : Restricted Hartree Fock

ROHF : Restricted Open Shell Hartree Fock

UHF : Unrestricted Hartree Fock

Résumé

L'objectif visé par ce travail est la détermination des courbes d'énergie potentielle et des paramètres spectroscopiques de quelques états moléculaires de la molécule de Li_2 . Pour obtenir les courbes d'énergie potentielle, on effectue un calcul ab initio basé sur la procédure incluant respectivement les techniques RHF (Restricted Hartree Fock), CASSCF (Complete Active Space Self Consistent Field), MCSCF (Multi Configuration Self Consistent Field), MRSD-CI et la MRSD-CI+Davidson en utilisant la base cc-pVTZ (Correlation Consistent Polarisation Valence Triple Zeta), CI (Configuration Interaction) et MRCI (Multi-Reference Configuration Interaction) tels qu'implémentés dans le code de calcul moléculaire MOLPRO. Et à l'issue de notre travail, il en ressortait un grand nombre de similarités avec ceux du chercheur au State University of Technology Cherkassy en Ukraine **Boris Minaev** sur les courbes de d'énergie potentielle des deux premiers états $^1\Sigma^+$, du premier état $^3\Sigma^+$ et $^1\Pi$ ainsi que des trois premiers états de $^3\Pi$, ceci malgré la différence des méthodes. De même notre constante spectroscopique de l'état $1^3\Pi$ est en conformité à quelques exceptions près de la valeur expérimentale. Au vu des résultats obtenus, nous pouvons assurer la fiabilité de ce document.

Abstract

The aim of this work is to determine Potential Energy Curves (PECs) and parameters spectroscopic constants of some molecular states of Li_2 molecule. In order to obtain potential energy curves we have carried out ab initio calculations at the RHF (Restricted Hartree Fock), CASSCF (Complete Active Space Self), MRSD-CI and MRSD-CI+Davidson with the cc-pVTZ (Correlation Consistent Polarisation Valence Triple Zeta) basis, the CI (Configuration Interaction) and the MRCI (Multi-Reference Configuration Interaction)/CCSD(T) methods of the molecular calculations which are implemented into MOLPRO. And has the result of our work, it showed a large number of similarities with those of the researcher at the State University of Technology Cherkassy in Ukraine **Boris Minaev** on the curves of potential energy of the first two states $^1\Sigma^+$ of the first state $^3\Sigma^+$ And $^1\Pi$ as well as of the first three states of $^3\Pi$, this in spite of the difference in the methods. Even our spectroscopic constant of the state $1^3\Pi$ is in compliance with a few exceptions of the experimental value. In the light of the results obtained, we can ensure the reliability of this document.

Introduction générale

Le dilithium ou dimère de lithium est une espèce chimique de formule Li_2 , constituée de molécules formées de deux atomes de lithium unis par une liaison covalente. Cette liaison a une longueur de 267,3 pm pour une énergie de liaison de 101 kJ/mol. Il est représenté comme un très dur minéral cristallin qui se produit naturellement sur quelques planètes. L'étude spectroscopique du dimère de Lithium Li_2 a été observé pour la première fois pour les états triplets en 1983 par **ENGLEKE et HAAGE**. Ces auteurs ont détecté la transition ${}^3\Delta_g \rightarrow b^3\Pi_u$ près de 507nm à l'intérieur de la fluorescence induite par collision et obtenu les constantes moléculaires pour les faibles états. De même le chercheur **Boris Minaev**[1], en 2005 dans ses travaux à déterminer les paramètres spectroscopiques de quelques états moléculaires de Li_2 [2, 3, 4, 5, 6] avec la méthode MCSCF (Multi Configuration Self Consistent Field). Pour d'avantage enrichir ses résultats nous utiliserons des méthodes de calculs plus développées (MRSD-CI+DA (Multi Configuration Single-Double Configuration Interaction plus correction de Davidson)) pour **la détermination des paramètres spectroscopiques de la molécule Li_2** et pour y arriver notre travail se déroulera autour de trois axes à savoir :

Un premier chapitre dans lequel nous rappellerons les méthodes de calculs suivi d'un second réservé à la détermination de l'énergie potentielle de Li_2 et enfin un dernier destiné au calcul des paramètres spectroscopiques de la molécule Li_2 . Nous concluons notre travail par une implication de celui-ci dans le système éducatif.

Chapitre 1

RAPPELS SUR LES MÉTHODES DE CALCULS

1.1 Introduction

Nous verrons dans ce chapitre les différentes méthodes de structure électronique utilisées dans la détermination des grandeurs caractéristiques des molécules. A l'instar des courbes d'énergie potentielle et des constantes spectroscopiques. Nous notons qu'il existe plusieurs méthodes qui ne donnent pas les résultats identiques car certaines ne prennent pas en compte toutes les interactions électroniques. Nous présenterons quelques unes de ces méthodes parmi lesquelles, l'approximation de **Born-Oppenheimer**, l'approximation de **Hartree-Fock**, la méthode de **Roothaan-Hall**, ainsi que certaines méthodes de corrélations électroniques telles que la MCSCF (Multi Configuration Self Consistent Field) la MRCI (Multi Référence Configuration Interaction). Puisque ces méthodes de calculs se trouvent dans de nombreux ouvrages, ainsi que dans les mémoires nous ferons juste un bref résumé des principes sur lesquels reposent ces méthodes. Le mouvement des électrons ne pouvant être décrit correctement par la mécanique classique, donnons d'abord une formulation générale de l'équation de Schrödinger indépendante du temps[7].

1.2 Équation de Schrödinger

Le dilithium ou dimère de lithium est l'espèce chimique homonucléaire, de formule Li_2 et de groupe de symétrie D_{2h} (ou $D_{\infty h}$) constituée de deux atomes de lithium unis par une liaison covalente et de six électrons. L'équation de Schrödinger, pour un système de N noyaux et n électrons indépendants du temps est $H\psi = E\psi$, où E est l'énergie et H l'hamiltonien du système, correspond à l'hamiltonien non relativiste du système de charges ponctuelles.

$$\hat{H} = \hat{T}_N(\vec{R}) + \hat{V}_{NN}(\vec{R}) + \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) + \hat{V}_{eN}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (1.1)$$

$\hat{T}_N(\vec{R})$ représente l'énergie cinétique des noyaux ;

$$\hat{T}_N(\vec{R}) = -\hbar^2 \sum_I \frac{\nabla_I^2}{2M_I} \quad (1.2)$$

$\hat{V}_{NN}(\vec{R})$ représente l'interaction coulombienne entre noyaux ;

$$\hat{V}_{NN}(\vec{R}) = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{R_{IJ}} \quad (1.3)$$

$\hat{T}_e(\vec{r})$ représente l'énergie cinétique des électrons ;

$$\hat{T}_e(\vec{r}) = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 \quad (1.4)$$

$\hat{V}_{ee}(\vec{r})$ représente l'interaction coulombienne entre électrons ;

$$\hat{V}_{ee}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1.5)$$

$\hat{V}_{eN}(\vec{r}, \vec{R})$ Représente l'interaction coulombienne électrons - noyaux

$$\hat{V}_{eN}(\vec{r}, \vec{R}) = - \sum_{iJ} \frac{Z_J e^2}{R_{iJ}} \quad (1.6)$$

La solution à l'équation de Schrödinger stationnaire $\hat{H}\Psi = E\Psi$ dépend des coordonnées spatiales et de spin des électrons et des noyaux tels que définis ci-dessous :

$$\vec{r} = \{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}\} \equiv (\vec{x}_1, \sigma_1, \vec{x}_2, \sigma_2, \dots, \vec{x}_{N_e}, \sigma_{N_e}) \quad (1.7)$$

Représente l'ensemble des coordonnées électroniques ;

$$\vec{R} = \{\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N\} \equiv (\vec{X}_1, \sum_1 \vec{X}_2, \sum_2 \dots \vec{X}_N, \sum_N) \quad (1.8)$$

Représente l'ensemble des coordonnées nucléaires ; La fonction d'onde de ce système à plusieurs particules est notée :

$$\Psi = \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) \quad (1.9)$$

Remarque : une fois que N_e, N et Z_j sont spécifiés, toutes les propriétés peuvent en principe être calculées! - Structures moléculaires et cristallines diverses ; comportement métallique, isolant et semi-conducteur ; énergies d'excitation, etc. MAIS : on a un système d'équations différentielles partielles couplées (non séparables) avec $3(N_e + N)$ variables spatiales.

* Impossible à résoudre en pratique

* Nécessité d'effectuer des simplifications / approximations

1.3 L'approximation de Born-Oppenheimer

L'équation de Schrödinger stationnaire a la forme ci-après :

$$\hat{H}\Psi = \left[\left(\hat{T}_N(\vec{R}) + \hat{V}_{NN}(\vec{R}) \right) + \left(\hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) + \hat{V}_{eN}(\vec{r}, \vec{R}) \right) \right] \quad (1.10)$$

★ **L'approximation de Born-Oppenheimer**[8] stipule ce qui suit : les électrons se déplacent plus rapidement que les noyaux de sorte que, pour un ensemble donné des positions des

noyaux, les positions électroniques sont instantanément ajustées aux positions nucléaires avant que les noyaux ne se déplacent.

★ On écrit la fonction d'onde comme le produit de deux fonctions découplées dont l'une dépend uniquement des coordonnées nucléaires tandis que l'autre dépend des coordonnées électroniques et de manière paramétrée, des coordonnées nucléaires : $\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_n(\vec{R}) \cdot \psi_e(\vec{r}; \vec{R})$

★ En substituant cette équation dans la précédente on obtient :

$$\begin{aligned}
 & \left[\left(\hat{T}_N(\vec{R}) + \hat{V}_{NN}(\vec{R}) \right) + \left(\hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) + \hat{V}_{eN}(\vec{r}, \vec{R}) \right) \right] \psi_n(\vec{R}) \cdot \psi_e(\vec{r}; \vec{R}) \\
 &= \left(\hat{T}_N(\vec{R}) + \hat{V}_{NN}(\vec{R}) \right) \psi_n(\vec{R}) \cdot \psi_e(\vec{r}; \vec{R}) + \left(\hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) + \hat{V}_{eN}(\vec{r}, \vec{R}) \right) \psi_n(\vec{R}) \cdot \psi_e(\vec{r}; \vec{R}) \\
 &\cong \psi_e(\vec{r}; \vec{R}) \left(\hat{T}_N(\vec{R}) + \hat{V}_{NN}(\vec{R}) \right) \psi_n(\vec{R}) + \psi_n(\vec{R}) \left(\hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) + \hat{V}_{eN}(\vec{r}, \vec{R}) \right) \psi_e(\vec{r}; \vec{R}) \\
 &\equiv E \cdot \psi_n(\vec{R}) \cdot \psi_e(\vec{r}; \vec{R})
 \end{aligned} \tag{1.11}$$

★ L'équation de Schrödinger décrivant l'ensemble des électrons devient :

$$\left(\hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) + \hat{V}_{eN}(\vec{r}, \vec{R}) \right) \psi_e(\vec{r}; \vec{R}) = E_e(\vec{R}) \psi_e(\vec{r}; \vec{R}) \tag{1.12}$$

Que l'on peut mettre sous la forme plus explicite suivante :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^{N_e} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{J=1}^N \sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_J e^2}{|\vec{R}_J - \vec{r}_i|} \right] \psi_e(\vec{r}; \vec{R}) = E_e(\vec{R}) \psi_e(\vec{r}; \vec{R}) \tag{1.13}$$

★ On note que la dépendance de $\psi_e(\vec{r}; \vec{R})$ sur les coordonnées nucléaires se fait uniquement via l'interaction coulombienne entre les noyaux et les électrons. On peut définir le potentiel créé par tous les noyaux sur un électron situé en \vec{r} par :

$$(\vec{r}) = - \sum_{J=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_J e^2}{|\vec{R}_J - \vec{r}|} \tag{1.14}$$

Résumé de l'approximation de Born-Oppenheimer

* Traiter les noyaux comme des particules massives d'énergie cinétique négligeable

* Supposer que les électrons sont soumis à un potentiel électrostatique généré par les noyaux :

$$V(\vec{r}) = - \sum_{J=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_J e^2}{|\vec{R}_J - \vec{r}|} \quad (1.15)$$

* Une fois le choix de la position des noyaux effectué, on résout l'équation de Schrödinger électronique

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^{N_e} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{J=1}^N \sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_J e^2}{|\vec{R}_J - \vec{r}_i|} \right] \psi_e(\vec{r}; \vec{R}) = E_e(\vec{R}) \psi_e(\vec{r}; \vec{R}) \quad (1.16)$$

Remarques :

- Nous allons considérer les situations où les électrons sont dans l'état fondamental, ce qui constitue l'approximation de Born-oppenheimer.

- Par la suite on simplifie les notations en écrivant :

$$\psi_e(\vec{r}; \vec{R}) \equiv \psi_e(\vec{r}) \quad (1.17)$$

Unités atomiques : lorsque l'équation de Schrödinger électronique est re-écrite en posant : $\hbar = 1$; $m_e = 1$; $|e| = 1$; $4\pi\epsilon_0 = 1$; alors l'énergie est mesurée en Hartrees (1 Hartree = 27.21 eV) et les longueurs s'expriment en bohr (1 bohr = 0.5292Å).

La résolution de l'équation de Schrödinger électronique constitue également un problème très complexe de plusieurs corps en interaction (équations différentielles partielles de $3N_e$ variables.

Deux stratégies différentes peuvent être adoptées :

- Méthodes des fonctions d'onde (Hartree, Hartree-fock, Configuration Interaction.
- Théorie de la fonctionnelle de la densité

1.4 L'approximation de Hartree-Fock

1.4.1 la méthode du champ auto-cohérent de Hartree (SCF)

La méthode du champ auto-cohérent proposé en 1927 par Hartree[9] est l'un des procédés de résolution des problèmes de la chimie quantique. Son principe stipule que l'interaction de chaque électron de l'atome avec tous les autres soit remplacée par l'interaction avec un champ moyen crée par le noyau et les autres électrons. Cela permet de remplacer le potentiel de type $\frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|}$ à deux centres par le champ moyen que l'électron voit de la part du noyau et des autres électrons. Dans cette approximation, la fonction d'onde totale d'un noyau s'écrit comme le produit des fonctions d'ondes de chaque électron.

$$\Psi = \Psi_1(1)\Psi_2(2)\dots\Psi_n(n) \quad (1.18)$$

La forme de cette relation suggère une interdépendance des, ce qui équivaut à l'indépendance du mouvement de chaque électron sous l'effet des autre électrons de l'atome et l'équation de Schrödinger se met sous la forme :

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \Delta_i + \sum_{i < j} \sum_{i=1}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} - \sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{r_i} \right] \Psi = E_e \Psi \quad (1.19)$$

En intégrant cette équation on obtient :

$$E_e = \sum_{i=1}^n H_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n J_{ij} \quad (1.20)$$

$$H_i = \int \Psi_i^*(i) \left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \Delta_i - \frac{Ze^2}{r_i} \right] \Psi_i(i) \quad (1.21)$$

$$J_{ij} = \int \Psi_i^*(1)\Psi_j^*(2) \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \Psi_i(1)\Psi_j(2) \quad (1.22)$$

H_i appelé intégrale de cœur représente la somme de l'énergie cinétique d'un électron occupant l'orbitale Ψ_i et de l'énergie potentielle due à l'interaction avec le noyau. J_{ij} est appelé intégrale coulombienne. C'est l'énergie moyenne de repulsion électrostatique des électrons occupant les orbitales Ψ_i et Ψ_j . Les fonctions inconnues sont déduites du minimum de l'énergie totale E_e avec la condition supplémentaire d'orthogonalité $\int \Psi_i \Psi_j d\tau = \delta_{ij}$. Pour minimiser l'énergie, nous introduisons la fonction de Lagrange :

$$L = E_e - \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \varepsilon_{ij} \int \Psi_i \Psi_j d\tau = E_e - \sum_{i=1}^n \varepsilon_{ij} \int \Psi d\tau \quad (1.23)$$

ou les coefficients ε_{ij} sont appelés facteurs de Langrange. La condition d'extremum c'est-à-dire d'énergie minimale exige que la variation de L est nulle.

$$\delta L = \delta E_e - \delta \left[\sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \varepsilon_{ij} \int \Psi_i \Psi_j d\tau \right] = 0 \quad (1.24)$$

En développant l'équation (1.23) et en tenant compte des variations de la fonction des équations (1.19) et (1.21) on obtient

$$\sum_{i=1}^n \int \delta \Psi_i(i) \left\{ \left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \Delta_i - \frac{Ze^2}{r_i} \right] + e^2 \sum_{i \neq j}^n \int \frac{\Psi_i \Psi_j}{|r_i - r_j|} d\tau_i d\tau_j \right\} \Psi_i(i) = 0 \quad (1.25)$$

Cette expression n'est nulle quelles que soient les variations $\delta \Psi_i$ que si les expressions entre crochets sont nulles :

$$\left\{ \left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \Delta_i - \frac{Ze^2}{r_i} \right] + e^2 \sum_{i \neq j}^n \int \frac{\Psi_i \Psi_j}{|r_i - r_j|} d\tau_i d\tau_j \right\} \Psi_i(i) = -\varepsilon_{ij} \Psi_i \quad (1.26)$$

$i = 1, 2, 3, \dots, n$

Les équations (1.24) et (1.25) ont été obtenues pour la première fois par Hartree et portent son nom. Elles sont également appelées équations à un électron et représentant l'énergie d'un électron logé dans la i-ème orbitale i d'un atome. L'hamiltonien diffère de l'hamiltonien exact de l'électron i du système par le fait que l'interaction électron-électron est remplacée par le

potentiel effectif.

$$V_{eff}(r_i) = e^2 \sum_{j,i}^n \int \frac{\Psi_i \Psi_j}{|r_i - r_j|} d\tau_i d\tau_j \quad (1.27)$$

Qui représente l'interaction électrostatique moyenne de l'électron i avec les autres électrons.

Ainsi on trouve la valeur moyenne de $\frac{1}{|r_i - r_j|}$ suivant la fonction de l'électron i .

$$\left\langle \frac{1}{|r_i - r_j|} \right\rangle = e^2 \int \frac{\Psi_j^2}{|r_i - r_j|} d\tau_j \quad (1.28)$$

Multiplions à gauche chacune des équations (1.25) par $\Psi_i(i)$ et intégrons sur toutes les coordonnées de tous les électrons i . On exprime ainsi les énergies orbitales par les intégrales de cœur et de Coulomb.

$$\varepsilon_i = H_i + \sum_{i \neq j}^n J_{ij} \quad (1.29)$$

En tenant compte de l'équation (1.26), l'expression de l'énergie totale de l'équation (1.19) peut se mettre sous la forme :

$$E = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n J_{ij} \quad (1.30)$$

Chacune des équations (1.25) renferme les coordonnées d'un seul électron ; mais l'établir il faut connaître d'avance le potentiel $V_{eff}(r_i)$ qui dépend des fonctions recherchées $\Psi_j(i)$ ($j \neq i$)

Cette difficulté ne peut être levée qu'en faisant recours à la méthode des approximations successives qui consiste à introduire les fonctions d'ondes d'essai Ψ_j^0

- Calculer les intégrales des équations (1.20) et (1.21) et résoudre l'équation (1.25) pour chaque électron i , ce qui permet de construire les nouvelles orbitales Ψ_j^1 .

- Les fonctions Ψ_j^1 trouvées sont utilisées pour déterminer les énergies électroniques. En général, les nouvelles énergies diffèrent sensiblement de leurs valeurs de départ.

• Poursuivre la procédure jusqu'à ce qu'il ait coïncidence avec la précision fixée. Ainsi donc la méthode utilisée est dite du champ auto-cohérent/Self-Consistent Field (SCF). Dans le cas général, le potentiel de l'équation (1.26) n'a plus de symétrie sphérique. Il est fonction des angles θ et φ . On se sert alors d'un potentiel moyen, égal dans toutes les directions (θ et φ) :

$$V_{eff} = \sum_{j \neq i}^n \frac{e^2}{4\pi} \int \frac{|\Psi|^2}{|r_i - r_j|} \sin\theta_i d\theta_i d\varphi_i dr_j \quad (1.31)$$

La fonction d'onde de l'état i s'écrit par conséquent sous la forme :

$$\Psi_i = R_i(r)Y(\theta, \varphi) \quad (1.32)$$

où $R_i(r)$ est la fonction d'onde radiale et $Y_i(\theta, \varphi)$ est l'harmonique sphérique correspondante. Avec cette équation, la résolution de l'équation (1.25) se réduit à la résolution de l'équation radiale de Schrödinger dans laquelle le potentiel effectif est donné par l'équation (1.30). Toutefois, cette approximation a un défaut principal qui est la violation du principe de Pauli qui stipule que la fonction d'onde doit être antisymétrique par permutation de deux électrons.

1.4.2 L'approximation de Hartree-Fock

Pour respecter le principe d'exclusion de Pauli, Fock [10] propose que la fonction d'onde moléculaire soit représentée par le déterminant de Slater [11] dans lequel la fonction d'onde est le produit des fonctions d'espace et de spin. Ces fonctions sont appelées spinorbitales et le déterminant se met sous la forme :

$$\Psi_e^{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \cdots & \chi_n(1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(n) & \cdots & \chi_n(n) \end{vmatrix} \quad (1.33)$$

$\frac{1}{\sqrt{n!}}$ est le facteur de normalisation. Une colonne représente une spinorbitale et une ligne représente les coordonnées des électrons suivant la base d'ordre N . On définit une spinorbitale comme le produit de deux fonctions :

$$\chi_j(\vec{r}_i) = \Psi_j(\vec{r}_i).s(i) \quad (1.34)$$

où Ψ_j est la fonction d'espace appelée orbitale moléculaire (OM) d'espace et $S(i)$ est une fonction de spin. Le hamiltonien électronique pour le système à n électrons peut se mettre sous la forme suivante :

$$H_e = \sum_{i=1}^n h(i) + \sum_{j \prec i=1}^n \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (1.35)$$

Où $h(i)$ est un opérateur monoélectronique qui peut s'écrire :

$$h(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{k=1}^n \frac{Z_k}{|R_i - R_k|} \quad (1.36)$$

Pour un système à couches fermés (nombre pair d'électrons), l'énergie électronique de l'approximation de Hartree-Fock s'écrit :

$$E_e^0 = \langle \Psi_e^{HF} | H_e | \Psi_e^{HF} \rangle \quad (1.37)$$

En développant cette intégrale, on aura :

$$E_e^0 = \sum_{i=1}^n h_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n (J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.38)$$

Les termes J_{ij} et K_{ij} sont respectivement les intégrales de coulomb et d'échange définies sur la base des spinorbitales par :

$$J_{ij} = \int \chi_i^*(\mu)\chi_j^*(\nu) \frac{1}{|r_\mu - r_\nu|} \chi(\mu)_i \chi_j(\nu) d\vec{r}_\mu d\vec{r}_\nu \quad (1.39)$$

qui traduit l'énergie de répulsion électrostatique moyenne classique entre deux électrons quelconques notés μ et ν occupant les orbitales χ_i et χ_j ;

$$K_{ij} = \int \chi_i^*(\mu)\chi_j^*(\nu) \frac{1}{|r_\mu - r_\nu|} \chi(\mu)_i \chi_j(\nu) d\vec{r}_\mu d\vec{r}_\nu \quad (1.40)$$

K_{ij} est l'intégrale d'échange, qui n'a pas d'équivalent classique et qui existe quand les électrons χ_i et χ_j sont de spin parallèle. Cette intégrale traduit l'effet d'indiscernabilité des électrons dans ce cas. Il s'agit de déterminer un ensemble d'orbitales moléculaires qui minimise l'énergie donné par l'équation (1.37). Pour cela, on adopte la méthode utilisant le principe variationnel tout en imposant les spins que les spinorbitales orthonormés. Afin de satisfaire ces conditions nous résolvons le système :

$$\begin{cases} \delta E_e = 0 \\ \delta \langle \chi_i | \chi_j \rangle = 0 \end{cases} \quad (1.41)$$

En introduisant les opérateurs de Lagrange appliqués dans la technique de Hartree, la résolution du système se réduit à celle de l'équation variationnelle :

$$\delta E_0 - \sum_{i=j=1}^n e_{ij} \delta \langle \chi_i | \chi_j \rangle = 0 \quad (1.42)$$

Les e_{ij} sont les coefficients de Lagrange. Le système nous conduit à des équations différentes pour i . Elles sont appelées équations de Hartree-Fock et s'écrivent :

$$\left\{ h_i + \sum_{i=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \right\} \chi_i = \sum_{i=j=1}^n \chi_i e_{ij} \quad (1.43)$$

Ainsi on définit l'opérateur de Hartree-Fock pour un électron par :

$$F_i = h_i + \sum_{i=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.44)$$

L'équation (1.42) devient :

$$F_i |\chi_i\rangle = \sum_{i=j=1}^n e_{ij} |\chi_{ij}\rangle \quad (1.45)$$

Avec respectivement J_{ij} et K_{ij} les opérateurs de Coulomb et d'échange définissant leurs actions sur les spinorbitales de la manière suivante :

$$J_i |\chi_i(\mu)\rangle = \left[\int \chi_j^*(\mu) \frac{1}{|r_\mu - r_\nu|} \chi_j(\nu) d\vec{r}_\nu \right] \chi_j(\nu) \quad (1.46)$$

$$K_i |\chi_i(\mu)\rangle = \left[\int \chi_j^*(\mu) \frac{1}{|r_\mu - r_\nu|} \chi_j(\nu) d\vec{r}_\nu \right] \chi_j(\nu) \quad (1.47)$$

Ces équations de Hartree-Fock peuvent être résolues par la méthode itérative vue précédemment dans le cas du champ auto-cohérent (SCF). La procédure suit son cours jusqu'à ce que la précision sur la valeur des fonctions obtenues coïncide avec la précision fixée. L'équation (1.37) de Hartree-Fock résolue en utilisant l'approximation LCAO (Linear Combination of Atomic Orbital)[12] est proposée par Roothaan et Hall.

1.5 Méthode de Roothaan et Hall

Roothaan et Hall ont montré qu'en introduisant un jeu de fonction spatiales connu, les équations intégral-différentielles peuvent transformées en un système d'équations algébriques et être résolues en utilisant la méthode des matrices dans laquelle les orbitales moléculaires d'espace Ψ_i sont développées sur une base de k orbitales atomiques χ_k , soit

$$\Psi_i = \sum_{p=1} c_{ip} \chi_p \quad (1.48)$$

Les c_{ip} sont les coefficients des orbitales moléculaires développés sur les fonctions de base. Ainsi les équations de Hartree-Fock (1.44) vont se réécrire en remplaçant les Ψ_i par leur développement dans les bases d'orbitales atomiques. En multipliant de part et d'autre par et en intégrant, et obtient les équations de Roothaan-Hall :

$$\sum_{p=1} c_{ip} \int \chi_i^*(\mu) F(\mu) \chi_p(\mu) d\vec{r}_\mu = \varepsilon \sum_{p=1} c_{ip} \int \chi_i^*(\mu) \chi_p(\mu) d\vec{r}_\mu \quad (1.49)$$

Elles peuvent encore se mettre sous la forme matricielle

$$FC = CS \quad (1.50)$$

F est la matrice de Fock dont les éléments sont :

$$F_{ip} = \int \chi_i^*(\mu) F(\mu) \chi_p(\mu) d\vec{r}_\mu \quad (1.51)$$

et S est la matrice de recouvrement dont les éléments valent :

$$S_{ip} = \int \chi_i^*(\mu) \chi_p(\mu) d\vec{r}_\mu \quad (1.52)$$

C est la matrice carrée des coefficients du développement et ε est le vecteur des énergies orbitales. L'équation (1.49) dite de Roothaan-Hall est résolue d'une manière identique à celle de Hartree-Fock. Elle n'est valable que pour des systèmes à couches fermées (nombre d'électrons pair) car deux électrons appartenant à la même orbitales seront représentés par la même fonction spatiale avec des fonctions de spin différentes (l'une et l'autre) telle que la fonction correspondante soit du type RHF (Restricted Hartree-Fock). Mais signalons que cette restriction s'applique également pour les orbitales ROHF (Restricted Open Shell Hartree-Fock) pour les systèmes à couches ouvertes. Une telle restriction n'est pas justifiée dès lors qu'un électron non apparié avec un spin α et β devraient être différentes. On fait alors recours à la fonction d'onde du type Unrestricted Hartree-Fock (UHF)[13, 14] qui prend en compte avec les spins différents. La fonction d'onde UHF permet d'avoir différentes orbitales spatiales pour les deux électrons d'une même orbitale donnée. Dans ce cas la fonction d'onde ne peut pas être la fonction propre de S^2 . En remarquant que toute approximation a une limite, malgré que HF donne des résultats acceptables pour l'état fondamental, la fonction d'onde n'est pas exacte car la méthode de Hartree-Fock dépend des moyennes et ne tient pas compte des interactions coulombiennes entre les électrons et des effets de corrélation. Pour cela, nous allons faire appel aux méthodes post Hartree-Fock dites de corrélation électronique.

1.6 Méthode post Hartree-Fock : corrélation électronique

La méthode HF donne pour l'état fondamental une énergie correspondant à 99% de l'énergie

exacte. Si on désigne par E_{HF} , l'énergie de Hartree-Fock, alors l'énergie de corrélation a pour définition[15] :

$$E_{corr} = E_{exate} - E_{HF} \quad (1.53)$$

C'est cette énergie qui représente les 1% d'énergie restant après un calcul HF qu'il faut récupérer en utilisant les méthodes post-Hartree-Fock encore appelées méthodes de corrélation électronique. On distingue plusieurs types de méthodes de corrélations parmi lesquelles :

- Les méthodes variationnelles telles que le méthode du champ autocohérent multiconfigurationnel (MCSCF), l'interaction de configuration (CI) et l'interaction de configuration multi-référence (MRCI) ;
- Les méthodes de perturbations telle que la méthode de Cluster couplée (CC) ; les méthodes des théories de perturbations multicorps (MBPT)[16].

Toutes ces méthodes sont basées sur le développement de la fonction d'onde sous la forme :

$$\Psi = C_0\Phi^{HF} + \sum_{i=1} C_i\Phi_i \quad (1.54)$$

Avec $C_0 \simeq 1$. Les coefficients C_i sont optimisés en fonction de la méthode utilisée. Les fonctions quant à elles sont obtenues en excitant les électrons dans les orbitales virtuelles de la solution de HF, Φ^{HF} . Les fonctions d'ondes sont aussi appelées déterminants de Slater excités.

1.7 La méthode du champ autocohérent multiconfigurationnel (MCSCF)

La méthode MCSCF, utilise une combinaison de plusieurs déterminants de Slater avec des coefficients variables, construit moléculaires, elles mêmes définies comme des combinaisons linéaires des combinaisons linéaires des orbitales atomiques dont les coefficients sont déterminés.

L'avantage que présente cette méthode est que la fonction d'onde prend en compte la corrélation électronique[17]. Cette fonction s'écrit de la manière suivante :

$$\Psi_{MCSCF} = \sum_i C_i \Phi^i \quad (1.55)$$

Avec

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{p=0}^M (-1)^p p [\Phi_1(1)\Phi_2(2)\dots\Phi_N(N)] \quad (1.56)$$

$$\Psi_i = \sum_{p=1} c_{pi} \chi_p \quad (1.57)$$

$$\langle \Phi_i | \Phi_j \rangle = 1 \quad (1.58)$$

P l'opérateur de permutation, M la dimension de la base d'orbitales atomiques, N les nombres d'électrons. L'énergie électronique correspondant a cette fonction d'onde sera :

$$E_e = \langle \Psi_{MCSCF} | H_e | \Psi_{MCSCF} \rangle = \sum_{ij} C_i C_j \langle \Phi_i | H_e | \Phi_j \rangle \quad (1.59)$$

Pour déterminer les coefficients C_i et les orbitales moléculaires il faut minimiser l'énergie.

$$\frac{\partial E_e}{\partial C_i} = 0 \quad (1.60)$$

$$\frac{\partial E_e}{\partial \chi_p} = 0 \quad (1.61)$$

Bien que cette méthode donne de bons résultats, son problème principal réside dans la sélection des configurations nécessaires pour les calculs à effectuer. Parmi les méthodes MCSCF, on utilise particulièrement la méthode CASSCF (Complete Active Space Self Consistent Field)[18]. Dans celle-ci la sélection des configurations est donnée par le partage des orbitales moléculaires

(OMs) en espace actif et espace inactif. L'espace des OMs actives est celui des OMs de valence formés à partir des orbitales atomiques de valences des atomes qui forment la molécule.

1.8 L'interaction de configuration multiréférence(MRCI)

La méthode MRCI conduit en général à des fonctions d'onde qui décrivent correctement les systèmes moléculaires de dimension pas trop élevée et par suite à des énergies comparables. Dans cette méthode on prend la fonction MCSCF comme fonction de référence et on effectue des simples et doubles excitations qui mettent en jeu des excitations d'un ou de deux électrons sur tous les déterminants de la fonction MCSCF. La fonction ainsi construite s'écrit :

$$\Psi_{MRCI} = \Psi_{MCSCF} + \sum_s \sum_a C_s^a \Phi_s^a + \sum_s \sum_{ab} C_D^{ab} \Phi_D^{ab} \quad (1.62)$$

Φ_s^a et Φ_D^{ab} représentent des fonctions générés à partir de la fonction multiconfigurationnelle MCSCF respectivement par simple et double excitations. Bien que cette méthode donne des résultats proches des valeurs expérimentales, elle est limitée aux simples et doubles excitations ce qui fait qu'elle n'a pas un bon comportement quand le nombre de particules augmentent. Pour résoudre ce problème il faut tenir compte des excitations quadruples. C'est Davidson qui a proposé la correction qui porte son nom pour prendre en l'effet des excitations quadruples. C'est Davidson[19] qui a proposé la correction qui porte son nom pour prendre en compte l'effet des excitations quadruples. Dans cette approximation, on aura :

$$\Delta E_Q = (1 - a_o) \Delta E_{CISD} \quad (1.63)$$

ΔE_{CISD} est la correction en énergie due aux simples et doubles excitations.

1.9 Choix de la base d'orbitales moléculaires

Une base est une description mathématique des orbitales au sein du système[20]. Le choix d'une base est d'une grande importance dans le développement de la technique LCAO (Li-

near Combinaison of Atomic Orbitals), car c'est une opération qui détermine la précision de l'approche des orbitales moléculaires (OMs). En effet, si une base contient un nombre infini d'orbitales moléculaires cela permet d'obtenir l'énergie la plus précise par rapport à une méthode donnée. Mais ceci rendra le calcul plus long compte tenu du nombre des OMs. Pour cela la dimension de la base devrait être raisonnable afin de ne pas compromettre la qualité des résultats.

Dans l'approximation LCAO les OMs Ψ_i sont choisies comme combinaisons linéaires des orbitales atomiques (OA) χ_j . Les χ_j décrivent des atomes séparés.

$$\Psi_i = \sum_j c_{ij} \chi_j \quad (1.64)$$

On distingue deux types de fonctions de base qui sont usuellement utilisées dans les calculs ab-initio :

- ★ Les orbitales de type Slater (STO)[21]
- ★ Les orbitales de type Gaussien (GTO)

Elles sont respectivement de la forme

$$\phi_{\xi,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = N Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{n-1} \exp^{-\alpha r^2} \quad (1.65)$$

ξ étant un paramètre qui décrit la taille de l'orbitale, N le facteur de normalisation et les $Y_{l,m}$ sont les harmoniques sphériques. Pour les gaussiennes.

$$\phi_{\xi,l_x,l_y,l_z}(x, y, z) = N x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} \exp^{-\alpha r^2} \quad (1.66)$$

N est le facteur de normalisation. La somme $l_x+l_y+l_z$ donne le type angulaire de l'orbitale. Si $l_x+l_y+l_z=0, 1, 2, \dots$, alors il s'agit respectivement d'une orbitale du type s,p,d, . L'utilisation des bases STOs et GTOs donne toutes les meilleurs OMs dans l'approximation LCAO. Mais les

bases standards pour les calculs de structures électroniques utilisent les combinaisons linéaires des fonctions gaussiennes à cause des intégrales multicentriques.

1.10 Conclusion

Il était question dans ce chapitre de rappeler de façon succincte les méthodes de calculs des structures électroniques qui nous permettrons dans la suite de ce travail de déterminer les énergies potentielles et les paramètres spectroscopiques de Li_2 . Nous avons commencé par présenter l'approximation de Born-Oppenheimer, ensuite l'approximation de Hartree-Fock ainsi que des méthodes post Hartree-Fock telles que la méthode du champ autocohérent multiconfigurationnel (MCSCF), l'interaction de configuration multireférence(MRCI) et enfin le choix de la base d'orbitales atomiques. Nous avons constaté qu'aucune de ces méthodes n'est parfaite car chacune d'elles présente des insuffisances. Cependant au fur et à mesure qu'on corrige ces insuffisances, on obtient des résultats meilleurs.

Chapitre 2

DÉTERMINATION DE L'ÉNERGIE POTENTIELLE DE Li_2

2.1 Introduction

Après avoir discuter sur les différentes méthodes de résolutions de l'équation de Schrödinger électronique dans les paragraphes précédents ; nous présenteront les solutions de cette équation ici sous forme de courbe de potentielles, courbes obtenues à l'aide du logiciel de calcul MOL-PRO. Pour obtenir une courbe de potentielle on fait varier la distance internucléaire entre les deux atomes du lithium. Nous travaillerons avec la méthode MCSCF. Avant de présenter nos résultats, il est primordial de ressortir les états électroniques de notre molécule.

2.2 États électronique du Li_2

Le diagramme de corrélation nous permet d'identifier les états électroniques de Li_2 . Son principe de construction est général et suppose par convention que la somme des énergies des atomes libres dans leur état fondamental est l'origine des énergies. Les états électroniques s'obtiennent en utilisant les règles d'addition des moments que nous présentons brièvement dans

ce qui suit. Dans les calculs des structures atomiques, il est bien connu que la classification des termes atomiques est basée essentiellement sur la loi de conservation du moment orbital total $\vec{\ell}$. Mais dans le cas de la molécule, la loi de conservation des moments orbitaux des électrons n'est plus respectée car le champ électrique ne jouit plus de la symétrie centrale, raison pour laquelle \hat{L}^2 ne commute pas avec \hat{H}_{el} . Ainsi, pour déterminer le terme électronique d'une molécule diatomique et polyatomique linéaire, nous exploiterons les symétries suivantes :

- la symétrie axiale : dans la molécule diatomique, le champ électrique est à symétrie axiale et l'axe de symétrie passe par le centre de deux noyaux, c'est pourquoi la projection du moment orbital sur cet axe se conserve et permet de classer les termes électroniques des moments d'après ces projections. En effet, l'opérateur de la composante du moment angulaire total \hat{L}_z le long de l'axe internucléaire commute avec l'opérateur hamiltonien $[\hat{H}_{el}, \hat{L}_z] = 0$.

$M_L \hbar$ et $M_L = \{0, \pm 1, \pm 2, \dots\}$ ce qui permet de définir un nombre quantique Λ . Les différentes valeurs de Λ sont symbolisées par les lettres grecques $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$ correspondant respectivement aux valeurs 0, 1, 2, 3, de Λ . Pour chaque valeur de M_L non nulle, il y'a deux valeurs possibles : $\Lambda = \{-M_L, +M_L\}$. Il existe donc une double dégénérescence associée au niveau $\Lambda \neq 0$. Après le nombre quantique Λ , on caractérise le terme électronique par le nombre de spin S résultant de tous les électrons de la molécule. Lorsque S n'est pas nul ($S \neq 0$) il y'a dégénérescence dans la direction du spin total de multiplicité $2S + 1$ ($2S+1 \Lambda$). Comme dans l'atome, les états ont la même énergie dans la molécule si l'interaction spin orbite est négligée. La terminologie singulet, doublet, triplet, quadruplet, est utilisée pour le terme atomique ou moléculaire selon que la multiplicité $2S + 1 = 1, 2, 3, 4, \dots$. Tous les termes moléculaires correspondant à $\Lambda \neq 0$ sont doublement dégénérés et les états se distinguent par le sens de la projection du moment orbital sur l'axe de la molécule.

◦ La réflexion : on distinguera les termes Σ^+ et Σ^- correspondant respectivement aux termes dont la fonction d'onde ne change pas de signe dans une réflexion et ceux donc la fonction d'onde change de signe. En effet, la réflexion moléculaire s'applique essentiellement aux termes $\Lambda = 0$, c'est-à-dire Σ . Quant aux termes, ils sont doublement dégénérés, ce qui permet de réaliser une combinaison linéaire ayant des fonctions propres de deux états dégénérés. Ces combinaisons ayant les mêmes énergies, on n'utilise pas les exposants + et - . Toutefois, l'interaction entre le moment angulaire dû à la rotation moléculaire peut provoquer une légère déviation ; ce qui engendre une levée de dégénérescence entre les deux états spatialement dégénérés des autres que Σ dans ce cas on utilise les signes (+) et (-). D'une manière générale, la majorité des molécules diatomiques à l'état fondamental jouissent d'une symétrie totale. La fonction d'onde électronique est alors invariante dans toutes les transformations de symétries de la molécule. Ceci correspond également à un état de spin total nul. D'où le terme fondamental est Σ_g^+ et Σ_u^- si la molécule est constituée des atomes identiques. Les indices (g) et (u) indique respectivement la parité correspondant aux états pairs et impairs par rapport à la réflexion. L'état fondamental d'une molécule est toujours précédé du préfixe X alors que les termes des états excités ayant la même multiplicité que le fondamental sont précédés des lettres majuscules A, B, C, D, . . . Par contre, les termes des états excités de multiplicité différente de celle du fondamental seront précédés des lettres minuscules (a, b, c, d). En utilisant les différents résultants ci-dessus, on obtient le diagramme des états électroniques de Li_2 donné par le tableau ci-dessous.

TABLE 2.1 – Diagramme des états moléculaires de Li_2

configuration Li	configuration Li	énergie(ev)	états moléculaires
$1S^2 2S \ ^2S$	$1S^2 2d \ ^2D$	3.878610	$1,3\Sigma^+, 1,3\Pi, 1,3\Delta$
$2S \ ^2S^2 S$	$1S^2 2P \ ^2P^0$	3.834258	$1,3\Sigma^+, 1,3\Pi$
$1S^2 2S \ ^2S$	$1S^2 2S \ ^2S$	3.373129	$1,3\Sigma^+$
$1S^2 2S \ 1S^2$	$1S^2 2P \ ^2P^0$	1.847839	$1,3\Sigma^+, 1,3\Pi$
$1S^2 2S \ ^2S$	$1S^2 2S \ ^2S$	0.000000	$1,3\Sigma^+$

2.3 Présentation du logiciel MOLPRO

Molpro est un logiciel de chimie quantique ab initio pour l'étude de la structure électronique des molécules. L'une des particularités de Molpro est la recherche d'une très haute précision dans les calculs portant sur les petites molécules, grâce à la prise en compte très poussée de la corrélation électronique (méthodes Multireference CI, Multiconfiguration SCF, Coupled Cluster, Full CI etc.). Cela dit, Molpro permet également d'effectuer d'autres types de calculs sur des molécules plus importantes, par exemple avec les méthodes de fonctionnelles de la densité. Molpro a été écrit par H.J. Werner de l'Institut für Theoretische Chemie de l'université de Stuttgart (Allemagne) et P.J. Knowles[22] de la School of Chemistry de l'Université de Cardiff (Royaume Uni).

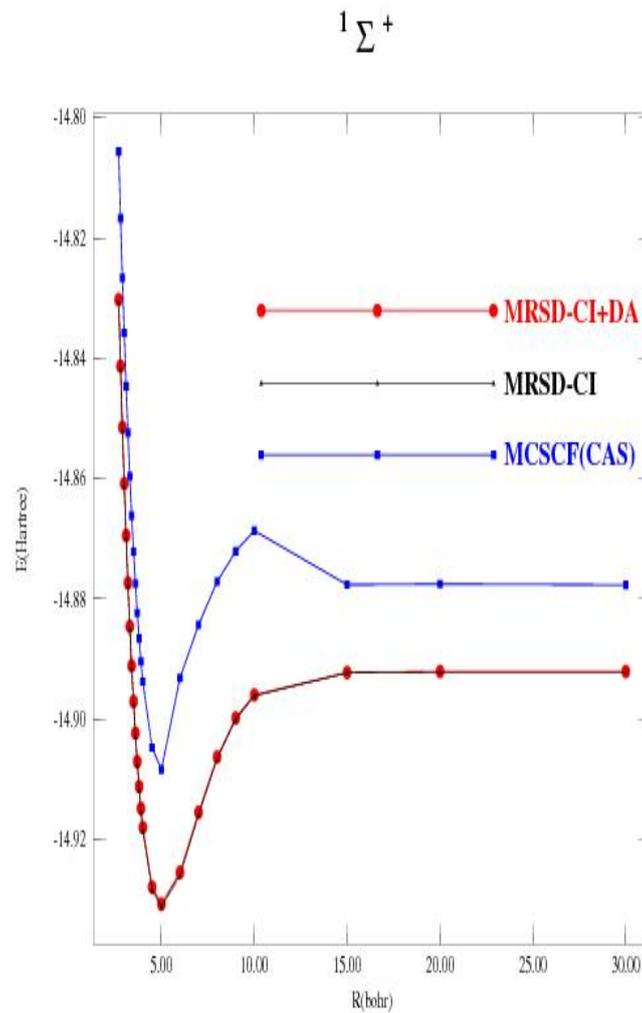
2.4 Base d'orbitale atomique et Méthode de calcul utilisée

Les courbes de potentielles des états électroniques de Li_2 sont obtenues par un calcul MRSD-CI+DA (Multi Configuration Single-Double Configuration Interaction plus correction de Davidson) et avec la base cc-pVTZ. Il s'agit de la meilleure méthode et de la meilleure base pour les états excités compte tenu du temps de calcul et de la qualité des résultats.

2.5 Résultats et Discussion

2.5.1 Etude Comparative

Les courbes de potentielles des états électroniques de Li_2 peuvent être obtenues par des calculs MRSD-CI+Davidson, MRSD-CI, MCSCF(CAS) et bien d'autres. Nous allons comparer ces trois méthodes de calculs citées ci-dessus afin de justifier le choix de la méthode de calcul utilisée. Pour cela nous effectuerons pour l'état fondamental $^1\Sigma^+$ des calculs par ces méthodes. Nous rappelons que la base utilisée est la cc-pVTZ.



graphicx

FIGURE 2.1 – Courbes de potentiel des méthodes MRSD-CI+DA, MRSD-CI et MCSCF(CAS) de l'état $1\Sigma^+$ de Li_2

TABLE 2.2 – Tableau de comparaison

R(Bohr)	MRSD-CI	MRSD-CI+DA	MCSCF(CAS)
2.700	-14.83028104	-14.83062205	-14.80561737
2.800	-14.84132761	-14.84167940	-14.81672126
2.900	-14.85149280	-14.85187781	-14.82665498
3.000	-14.86086460	-14.86128122	-14.83582281
3.100	-14.86950579	-14.86992294	-14.84467606
3.400	-14.89118890	-14.89165882	-14.86621336
3.500	-14.89709936	-14.89757864	-14.87217229
3.600	-14.90239349	-14.90288143	-14.87752069
3.700	-14.90710606	-14.90759568	-14.88236720
3.800	-14.91126716	-14.91175884	-14.88665469
3.900	-14.91491327	-14.91540493	-14.89045063
4.000	-14.91808169	-14.91857044	-14.89379458
4.500	-14.92799690	-14.92844045	-14.90480412
5.000	-14.93082308	-14.93123153	-14.90845363
6.000	-14.92555048	-14.92605937	-14.89320376
7.000	-14.91555555	-14.91601778	-14.88438493
8.000	-14.90634051	-14.90664947	-14.87717303
9.000	-14.89986829	-14.90005552	-14.87213457
10.000	-14.89602960	-14.89618956	-14.86871237
15.000	-14.89230164	-14.89234819	-14.87768320
20.000	-14.89214094	-14.89218472	-14.87757863
30.000	-14.89212571	-14.89215678	-14.87772451

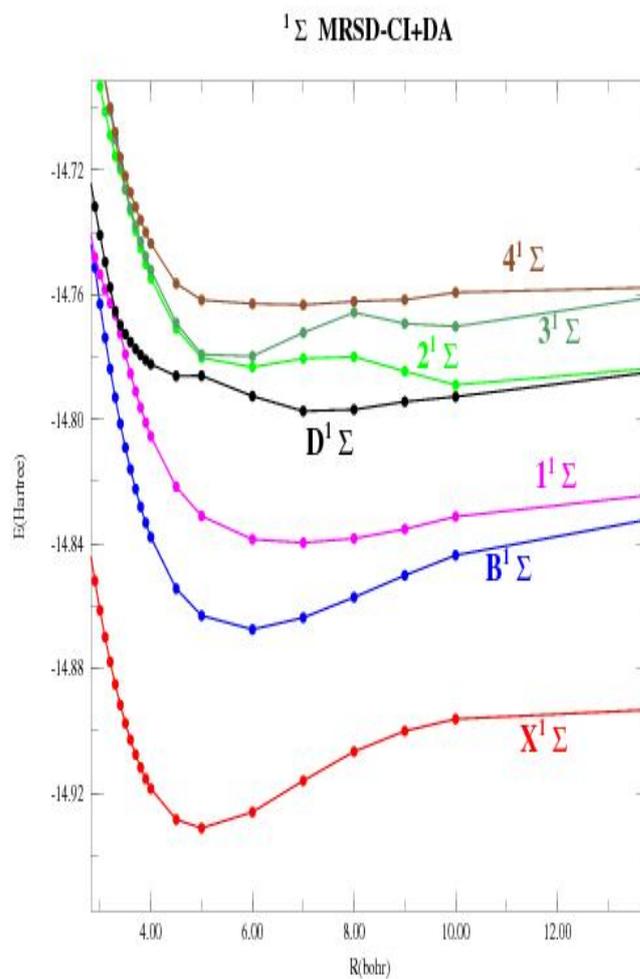
2.5.2 Les états Singulets sigma plus de Li_2 FIGURE 2.2 – Courbes de potentiel des sept premiers états $^1\Sigma^+$ de Li_2

TABLE 2.3 – Tableau des sept premiers état $1^1\Sigma^+$ de Li₂

R(Bohr)	$X^1\Sigma^+$	$B^1\Sigma^+$	$1^1\Sigma^+$	$D^1\Sigma^+$	$2^1\Sigma^+$	$3^1\Sigma^+$
2.700	-14.83062205	-14.73435784	-14.72494989	-14.71155512	-14.66184498	-14.64847946
2.800	-14.84167940	-14.74161260	-14.73858045	-14.72199094	-14.67356485	-14.66008055
2.900	-14.85187781	-14.75122565	-14.74794587	-14.73172009	-14.68387923	-14.67101622
3.000	-14.86128122	-14.76294415	-14.75348624	-14.74086973	-14.69306104	-14.68127363
3.100	-14.86992294	-14.77377994	-14.75835564	-14.74949058	-14.70117318	-14.69106870
3.200	-14.87785786	-14.78377930	-14.76263781	-14.75763060	-14.70862946	-14.70099401
3.500	-14.89757864	-14.80906147	-14.77911688	-14.77264576	-14.72616840	-14.72612090
3.600	-14.90288143	-14.81603964	-14.78530767	-14.77518776	-14.73310710	-14.73211186
3.700	-14.90759568	-14.82235982	-14.79101122	-14.77740015	-14.73938707	-14.73774482
3.800	-14.91175884	-14.82806559	-14.79624908	-14.77930285	-14.74504571	-14.74294257
3.900	-14.91540493	-14.83320027	-14.80103692	-14.78092999	-14.75012643	-14.74770905
4.000	-14.91857044	-14.83780712	-14.80539336	-14.78230231	-14.75467714	-14.75207287
4.500	-14.92844045	-14.85432775	-14.82163694	-14.78604472	-14.77085215	-14.76903693
5.000	-14.93123153	-14.86300054	-14.83103960	-14.78599940	-14.78021221	-14.77916019
6.000	-14.92605937	-14.86743119	-14.83854821	-14.79253795	-14.78318206	-14.77971910
7.000	-14.91601778	-14.86367800	-14.83962050	-14.79734984	-14.78047894	-14.77216866
8.000	-14.90664947	-14.85711556	-14.83827122	-14.79686635	-14.77990359	-14.76567571
9.000	-14.90005552	-14.85007282	-14.83521427	-14.79431089	-14.78454324	-14.76920726
10.000	-14.89618956	-14.84361678	-14.83123508	-14.79272771	-14.78892792	-14.77016332
15.000	-14.89234819	-14.82851227	-14.82222633	-14.78252143	-14.78202171	-14.75808593
20.000	-14.89218472	-14.82613750	-14.82336016	-14.76463071	-14.76458557	-14.75730508
30.000	-14.89215678	-14.82512001	-14.82429265	-14.75725711	-14.75724792	-14.75721972

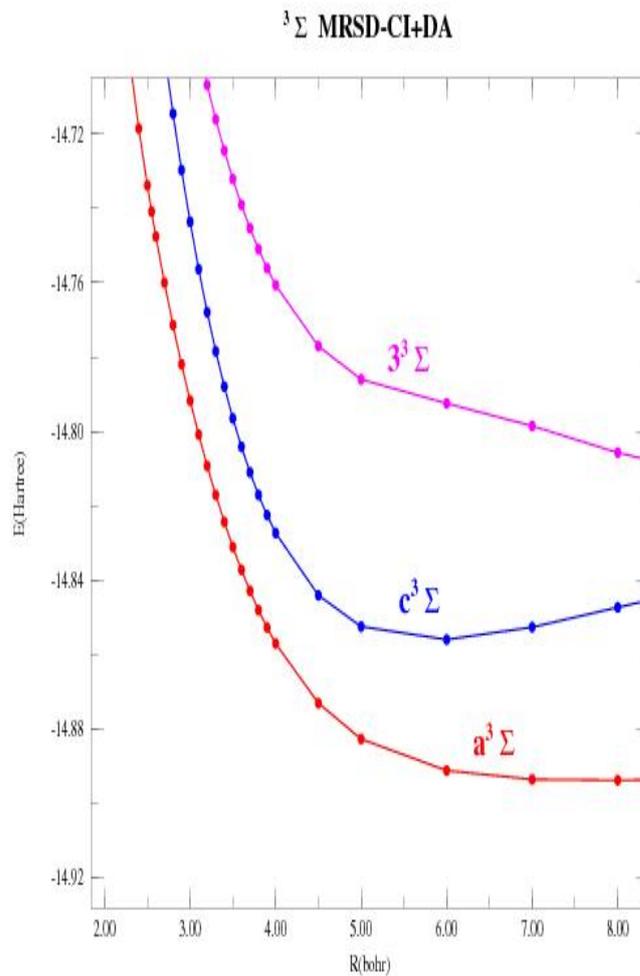
2.5.3 Les états Triplets sigma plus de Li_2 FIGURE 2.3 – Courbes de potentiel des trois premiers états ${}^3\Sigma^+$ de Li_2

TABLE 2.4 – Tableau des trois premiers états ${}^3\Sigma^+$ de Li_2

R(Bohr)	$a^3\Sigma^+$	$c^3\Sigma^+$	$3^3\Sigma^+$
1.200	-13.85410007	-13.76797093	-13.74125249
1.300	-14.06194359	-13.97334361	-13.94830253
1.400	-14.21826942	-14.12772953	-14.10427284
1.800	-14.55138119	-14.45724469	-14.43943953
1.900	-14.59445440	-14.50080417	-14.48339755
2.000	-14.62907027	-14.53681577	-14.51870459
2.100	-14.65738189	-14.56756304	-14.54738614
2.800	-14.77141859	-14.71454830	-14.66125779
2.900	-14.78196725	-14.72971436	-14.6740017
2 3.000	-14.79175229	-14.74363932	-14.6858346
1 3.100	-14.80084544	-14.75636835	-14.69677533
4.500	-14.87308350	-14.84407030	-14.77707665
5.000	-14.88270486	-14.85249181	-14.78602882
6.000	-14.89119202	-14.85598295	-14.79245104
7.000	-14.89354892	-14.85265372	-14.79852955
8.000	-14.89379989	-14.84732234	-14.80572189
9.000	-14.89350338	-14.84213211	-14.81099829
10.000	-14.89316807	-14.83787728	-14.81477221
15.000	-14.89229932	-14.82823065	-14.82166478
20.000	-14.89212367	-14.82606903	-14.82328655

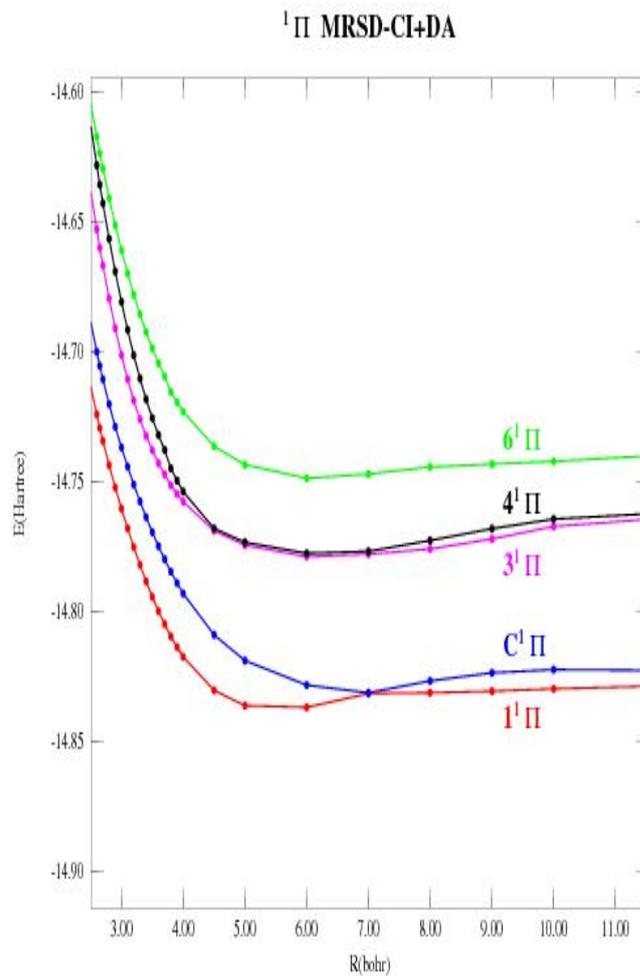
2.5.4 Les états Singulets pi de Li_2 FIGURE 2.4 – Courbes de potentiel des cinq premiers état $^1\Pi$ de Li_2

TABLE 2.5 – Tableau des cinq premiers états $^1\Pi$ de Li_2

R(Bohr)	$1^1\Pi$	$C^1\Pi$	$3^1\Pi$	$4^1\Pi$	$6^1\Pi$
1.200	-13.86857808	-13.80927121	-13.76324732	-13.72596917	-13.72568421
1.300	-14.07332969	-14.01897962	-13.96907684	-13.93245733	-13.93473977
1.900	-14.58876932	-14.55477803	-14.49455547	-14.46574564	-14.46419437
2.000	-14.62082588	-14.58896898	-14.52900796	-14.50023842	-14.49968455
2.400	-14.69996168	-14.67421347	-14.62097229	-14.59498784	-14.58866082
2.500	-14.71279681	-14.68798241	-14.63766659	-14.61234276	-14.60374771
2.600	-14.72411859	-14.69999905	-14.65287746	-14.62823322	-14.61727492
3.000	-14.76032818	-14.73680697	-14.70132617	-14.68081592	-14.66096479
3.200	-14.77517189	-14.75108913	-14.71874197	-14.70135522	-14.67808347
3.400	-14.78834814	-14.76366367	-14.73232749	-14.71831429	-14.69245379
3.500	-14.79428653	-14.76940368	-14.73792503	-14.72554791	-14.69868539
3.800	-14.80952790	-14.78458401	-14.75136747	-14.74486260	-14.71543924
4.000	-14.81733403	-14.79301335	-14.75767711	-14.75379426	-14.72305650
4.500	-14.83022704	-14.80885783	-14.76885227	-14.76798225	-14.73632198
5.000	-14.83611810	-14.81879465	-14.77438836	-14.77332514	-14.74347027
8.000	-14.83120905	-14.82663513	-14.77589818	-14.77258712	-14.74433869
9.000	-14.83055210	-14.82354229	-14.77203467	-14.76805793	-14.74325928
10.000	-14.82965187	-14.82227115	-14.76724006	-14.76437950	-14.74216859
20.000	-14.82543901	-14.82404034	-14.75751934	-14.75732602	-14.73438323
30.000	-14.82493079	-14.82451660	-14.75730290	-14.75727543	-14.73428824

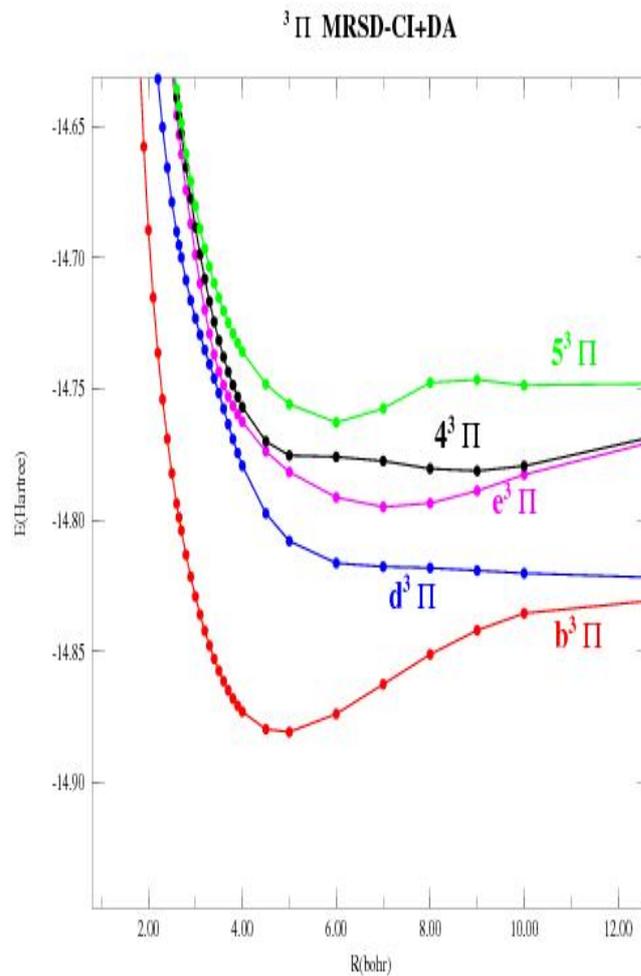
2.5.5 Les états Triplets pi de Li_2 FIGURE 2.5 – Courbes de potentiel des cinq premiers états ${}^3\Pi$ de Li_2

TABLE 2.6 – Tableau des cinq premiers états $^3\Pi$ de Li_2

R(Bohr)	$b^3\Pi$	$d^3\Pi$	$c^3\Pi$	$4^3\Pi$	$5^3\Pi$
1.200	-13.94617670	-13.80276128	-13.75159341	-13.73881847	-13.73611551
1.300	-14.14856378	-14.01280076	-13.95688990	-13.94562420	-13.94415295
1.400	-14.30001850	-14.17073709	-14.11117429	-14.10142307	-14.10062328
1.500	-14.41402762	-14.29027694	-14.22803053	-14.21908371	-14.21937639
2.300	-14.75392200	-14.65029228	-14.59270606	-14.58965130	-14.58694128
2.400	-14.76900627	-14.66571867	-14.61216591	-14.60777574	-14.60519825
2.700	-14.80389439	-14.69992123	-14.66052352	-14.65274448	-14.64873076
2.800	-14.81312737	-14.70855503	-14.67425074	-14.66555645	-14.66037884
2.900	-14.82147365	-14.71622616	-14.68701495	-14.67746496	-14.67088463
3.400	-14.85276480	-14.74594715	-14.73685291	-14.72444279	-14.70970508
3.500	-14.85726881	-14.75157345	-14.74340936	-14.73148622	-14.71527827
4.000	-14.87288361	-14.77922471	-14.76252317	-14.75691229	-14.73577351
4.500	-14.87956626	-14.79734210	-14.77374786	-14.76993907	-14.74807235
5.000	-14.88059779	-14.80791890	-14.78161922	-14.77530926	-14.75576500
6.000	-14.87374445	-14.81631026	-14.79128886	-14.77582711	-14.76272012
7.000	-14.86241438	-14.81769226	-14.79491817	-14.77744377	-14.75744108
8.000	-14.85109322	-14.81815256	-14.79351548	-14.78037835	-14.74756612
9.000	-14.84186581	-14.81911286	-14.78878227	-14.78121066	-14.74647849
10.000	-14.83543058	-14.82018859	-14.78262997	-14.77934436	-14.74862824
15.000	-14.82655166	-14.82316734	-14.75982410	-14.75907540	-14.74755748
20.000	-14.82543976	-14.82404004	-14.75754020	-14.75733697	-14.73480522
30.000	-14.82493077	-14.82451659	-14.75730288	-14.75727541	-14.73428823

2.5.6 Courbes de potentielles de quelques états de Li_2

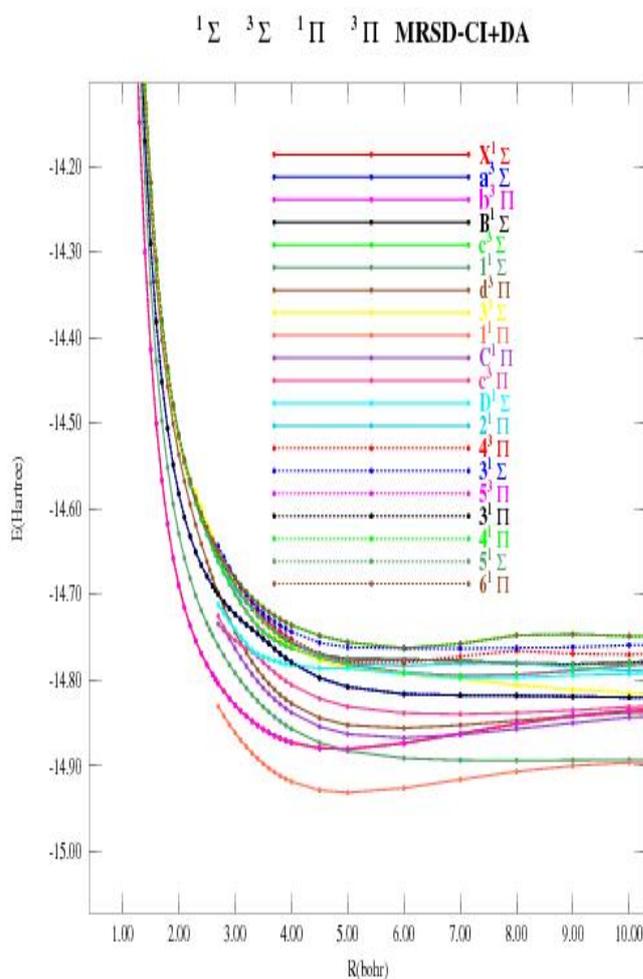


FIGURE 2.6 – Courbes de potentiel pour les états $^1\Sigma^+ \quad ^1\Pi \quad ^3\Sigma^+ \quad ^3\Pi$ de Li_2

2.5.7 Conclusion

Au terme des calculs nous pouvons dire lorsque nous observons la figure 2.1 que la MRSD-CI+DA est la meilleure méthode de calcul car elle fait clairement ressortir les puits de potentiels présent dans l'état $^1\Sigma^+$ a savoir les états $X^1\Sigma^+ \quad B^1\Sigma^+ \quad 1^1\Sigma^+$ qui sont des états liants mais aussi

les états de Rydberg à savoir $3^1\Sigma^+$ et $5^1\Sigma^+$ (voir figure 2 :2).

Dans la figure 2 :3, nous avons les différentes courbes de potentielles de l'état $^1\Pi$ nous observons que les états $1^1\Pi$ $C^1\Pi$ et $3^1\Pi$, $4^1\Pi$ sont globalement répulsifs et de ces deux états nous observons des croisements évités pour $R= 4.50\text{Bohr}$ et $R= 7.00\text{Bohr}$.

Dans la figure 2 :4, nous avons les différentes courbes de potentielles de l'état $^3\Sigma^+$, on constate que ces trois états sont répulsifs de facon globale malgré la présence d'un puits de potentiel à l'état $c^3\Sigma^+$.

Dans la figure 2 :5, nous avons les différentes courbes de potentielles de l'état $^3\Pi$ dont l'état $b^3\Pi$ est caractérisé par un profond puits de potentiel tandis que les états $e^3\Pi$ et $5^3\Pi$ sont des états de Rydberg caractérisés par des faibles puits de potentiels.

Dans la figure 2 :6, nous avons une superposition des états $^1\Sigma^+$ $^1\Pi$ $^3\Sigma^+$ et $^3\Pi$ qui nous permet d'observer les propriétés de Li_2 .

Chapitre 3

CALCULS DES CONSTANTES SPECTROSCOPIQUES

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous résolvons l'équation de Schrödinger nucléaire en vue d'obtenir les constantes spectroscopiques : la distance inter-nucléaire à l'équilibre, l'énergie de dissociation à l'équilibre, les fréquences de vibrations, qui nous permettrons plus tard de déterminer autres propriétés de cette molécule. Pour cela, nous supposons que la molécule se trouve dans l'état électronique fondamental.

3.2 Rotation moléculaire

Si on admet que la molécule ne se déforme pas au cours de son mouvement de rotation, l'énergie potentielle liée à la déformation interne de la molécule est donc nulle et la position de chaque noyau i de la molécule est donnée par le vecteur constant $\vec{r}_i = \vec{a}_i$. Ceci constitue l'hypothèse du rotateur rigide. L'équation de Schrödinger à cette approximation est donc[23] :

$$H_R \Psi_R = E_R \Psi_R = T_R \Psi_R \quad (3.1)$$

avec

$$2T_R = \sum_i m_i (\vec{\omega} \wedge \vec{a}_i)^2 \quad (3.2)$$

T_R : énergie cinétique

$\vec{\omega}$: vitesse angulaire.

En introduisant les différentes composantes de $\vec{\omega}$ et de \vec{a}_i dans le système de coordonnées (O, x, y, z) , on a :

$$2T_R = I_{xx}^e \omega_x^2 + I_{yy}^e \omega_y^2 + I_{zz}^e \omega_z^2 - 2I_{xy}^e \omega_x \omega_y - 2I_{xz}^e \omega_x \omega_z - 2I_{yz}^e \omega_y \omega_z, \quad (3.3)$$

avec les moments d'inertie par rapport aux axes respectifs :

$$I_{xx}^e = \sum_i (\beta_i^{e2} + \gamma_i^{e2}); \quad I_{yy}^e = \sum_i (\alpha_i^{e2} + \gamma_i^{e2}); \quad I_{zz}^e = \sum_i (\alpha_i^{e2} + \beta_i^{e2}) \quad (3.4)$$

et les produits d'inertie :

$$I_{xy}^e = \sum_i m_i (\alpha_i^{e2} \beta_i^{e2}); \quad I_{xz}^e = \sum_i m_i (\alpha_i^{e2} \gamma_i^{e2}); \quad I_{yz}^e = \sum_i m_i (\beta_i^{e2} \gamma_i^{e2}). \quad (3.5)$$

En prenant comme référence le centre de gravité pour un nouveau système de coordonnées, on a :

$$I_{xy}^e = I_{xz}^e = I_{yz}^e = 0 \quad (3.6)$$

ceci nous permet d'obtenir :

$$2T_R = I_{xx}^e \omega_x^2 + I_{yy}^e \omega_y^2 + I_{zz}^e \omega_z^2. \quad (3.7)$$

Sachant que

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

On peut donc écrire :

$$2H_R = 2T_R = \frac{M_x^2}{I_{xx}^e} + \frac{M_y^2}{I_{yy}^e} + \frac{M_z^2}{I_{zz}^e}, \quad (3.9)$$

avec

$$M_i = \frac{\partial T}{\partial \omega_i} = I_{ii}^e \omega_i^2, \quad (i = x, y, z). \quad (3.10)$$

Pour les molécules diatomiques linéaires qui nous intéressent dans ce travail, $I_{zz}^e = 0$ et $I_{xx}^e = I_{yy}^e = I^e$. Le problème se réduit donc à l'étude de la rotation d'une masse ponctuelle μ fixée à une distance R de l'axe de rotation, correspondant à un simple rotateur rigide. Le hamiltonien du mouvement de rotation s'écrit :

$$H_R = T_R = \frac{M^2}{2I^e}, \quad (3.11)$$

avec

$$M^2 = M_x^2 + M_y^2. \quad (3.12)$$

Les valeurs propres de M^2 sont $h^2 J(J+1)$ où J est le moment angulaire total. On déduit alors les niveaux de rotation [24] :

$$E_R = E_J = \frac{h^2}{2I} J(J+1) = hCB_e J(J+1), \quad (3.13)$$

avec

$$B_e = \frac{\hbar}{4\pi I^e C} \quad (3.14)$$

B_e est la constante rotationnelle à l'équilibre,

I^e est le moment d'inertie à l'équilibre ($I^e = \mu R_e^2$),

J est le nombre quantique rotationnel qui satisfait la condition $J \geq |M|$ et prend les valeurs $0, 1, 2, \dots$.

La fréquence rotationnelle associée à l'énergie $E_R[25]$ est définie par :

$$\nu = \frac{\hbar}{2\pi I^e} \sqrt{J(J+1)} \simeq \frac{\hbar}{2\pi I^e} J = 2CB_e J. \quad (3.15)$$

En supposant que la distance internucléaire est fixe pendant le mouvement, ce qui n'est pas entièrement vrai, et pour prendre en compte les déformations du rotateur, l'énergie donnée par l'équation (3.8) doit être corrigée. Au second ordre de la théorie des perturbations, cette énergie pour une molécule linéaire s'écrit :

$$E_j = hCB_e J(J+1) - hCD_e J^2(J+1)^2, \quad (3.16)$$

D_e est la constante de distorsion centrifuge.

Nous définissons E_J de façon commode en utilisant les termes rotationnels :

$$F(J) = \frac{E_J}{hC} = B_e J(J+1) - D_e J^2(J+1)^2 \quad (3.17)$$

$$= BJ(J+1) \quad (3.18)$$

avec

$$B = B_e - D_e J(J+1), \quad (3.19)$$

B est la constante rotationnelle de la molécule dans un état de non vibration correspondant à la valeur $v = 0$ du nombre quantique vibrationnel $B_{v=0}$, qui diffère de la constante B_e . Ceci montre que la constante rotationnelle doit être corrigée par le caractère non rigide du rotateur.

3.3 Vibration moléculaire

Une vibration moléculaire se produit lorsque les atomes d'une molécule sont dans un mouvement périodique pendant que la molécule dans son ensemble subit un mouvement de translation et de rotation. Le problème de vibration moléculaire est avant tout un problème de mécanique des petits mouvements. Sa résolution nécessite la connaissance de l'énergie cinétique T et de l'énergie potentielle V . Pour résoudre ce problème des vibrations moléculaires, nous supposons que la molécule ne possède aucun mouvement global de rotation ou de translation et que les noyaux qui la constituent ne peuvent effectuer que des mouvements de faible amplitude au voisinage de leur position d'équilibre.

3.3.1 Modèle mécanique de l'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 de masse m , rappelé vers une position d'équilibre par une force, la force de rappel, proportionnelle à la distance du point à sa position d'équilibre (loi de Hooke). Plus précisément, si k est la constante de proportionnalité, appelée constante de rappel, la loi fondamentale de la mécanique (deuxième loi de Newton) permet d'écrire :

$$F = -m \frac{d^2x}{dt^2} = -kx \quad (3.20)$$

La solution générale de l'équation différentielle du mouvement est bien connue et s'écrit :

$$x = x_m \sin(2\pi\nu t + \phi) \quad (3.21)$$

ν est la fréquence d'oscillation donnée par :

$$\nu = \frac{1}{T} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{k}{m}}, \quad (3.22)$$

k est la constante de raideur, m la masse et ϕ le déphasage.

3.3.2 Modèle quantique de l'oscillateur anharmonique

Si on assimile une molécule diatomique à un système constitué de deux masses respectives m_1 et m_2 séparées par une distance r et en interaction par intermédiaire d'un potentiel $V(r)$ et possédant une énergie totale E_T [26]. L'équation de Schrödinger est donnée par :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V(r) \right] \Psi = E_T \Psi, \quad (3.23)$$

μ est la masse réduite du système. Dans un tel mouvement, il y a continuellement transformation de l'énergie potentielle en énergie cinétique. On peut donc caractériser l'énergie du système par son énergie potentielle $V(r)$. Celle-ci est liée à la force F par la relation :

$$F = -\frac{dV}{dx} = -k(r - r_e). \quad (3.24)$$

L'expression de l'énergie potentielle est obtenue par l'intégration de cette relation, ce qui donne, si l'on suppose que $V = 0$, quand $r = r_e$:

$$V = -\frac{1}{2}k(r - r_e)^2. \quad (3.25)$$

D'après la mécanique quantique, le mouvement d'une molécule est décrit par l'équation de Schrödinger ci-dessous :

$$\left[\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + E_T + \frac{1}{2}k(r - r_e)^2 \right] \Psi = 0. \quad (3.26)$$

La fonction d'onde harmonique s'écrit sous la forme :

$$\Psi_N = C_N e^{-\frac{1}{2}\alpha(r-r_e)^2} H_N(\sqrt{\alpha}(r-r_e)). \quad (3.27)$$

Son énergie est :

$$E_N = (N + \frac{1}{2})\hbar\omega \quad (3.28)$$

$H_N(x)$ est le polynôme d'hermite d'argument x , $C_N = \frac{1}{2^N N! \alpha \sqrt{\pi}}$ est la constante de normalisation et N un entier naturel.

3.3.3 Potentiel anharmonique

Lorsque la représentation de la courbe de potentiel n'est pas une parabole, on ne peut plus négliger les termes d'ordre supérieur à 2. Comme ils sont très inférieurs au terme quadratique ; on peut les considérer comme une correction apportée à l'hamiltonien du système perturbatif stationnaire. Ainsi, en première approximation on obtient :

$$V(r) = \alpha(r-r_e)^2 + \beta(r-r_e)^3 \quad (3.29)$$

où β est un coefficient beaucoup plus petit que α . Dans une telle oscillation, la force de rappel n'est plus proportionnelle à la distance. La valeur du potentiel portée dans l'équation de Schrödinger donne les niveaux d'énergie suivants :

$$E_v = \hbar\omega_e(v + \frac{1}{2}) - \hbar\omega_e x_e(v + \frac{1}{2})^2 + \hbar\omega_e y_e(v + \frac{1}{2})^3 + \dots \quad (3.30)$$

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

$$\frac{E}{\hbar} = G(v) = \omega_e(v + \frac{1}{2}) - \hbar\omega_e x_e(v + \frac{1}{2})^2 + \omega_e y_e(v + \frac{1}{2})^3 + \dots \quad (3.31)$$

La quantité $\omega_e x_e$ est appelée constante d'anharmonicité et le terme qui la contient est nommé correction d'anharmonicité. Il est nécessaire de noter que $\omega_e y_e \ll \omega_e x_e \ll \omega_e$. Les niveaux d'énergie de l'oscillateur anharmonique ne sont pas équidistants comme dans l'oscillateur harmonique, mais leur distance de séparation diminue lentement lorsque v augmente.

3.4 Mouvement roto-vibrationnel des molécules diatomiques

L'étude des états rovibrationnels et des énergies qui y sont associées pose certains points délicats. On est conduit à distinguer les cas où l'état vibrationnel est excité et défini par des modes de vibration dégénérés ou non dégénérés. Dans le dernier cas, les déplacements des noyaux dans un mode de vibration non dégénéré ont lieu suivant l'axe moléculaire pris comme axe z ; le moment d'inertie I_{zz} est constamment nul. La structure rotationnelle de la molécule est complexe car il faut prendre en compte le couplage entre le moment angulaire de rotation et le spin. L'énergie des niveaux est donnée par l'expression suivante :

$$E_{v,J} = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + hCB_v J(J+1) - hCD_v J^2(J+1)^2 \quad (3.32)$$

Dans ce cas, la constante rotationnelle B_e est corrigée et tient compte de la vibration :

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right) \quad (3.33)$$

où α_e est un nombre positif spécifique de la molécule ($\alpha_e \ll B_e$) et la constante de distorsion centrifuge due à l'allongement de la liaison est aussi corrigée par la vibration, soit :

$$D_v = D_e + \beta \left(v + \frac{1}{2}\right) \quad (3.34)$$

avec $\beta \ll D_e$ est le facteur de correction.

3.5 Constantes spectroscopiques

3.5.1 Le potentiel de Morse

Il est nécessaire de connaître avec exactitude la forme de la courbe de potentiel. La détermination expérimentale est mal aisée car on ne peut obtenir, en général, que quelques points de la courbe. Cependant, pour certaines molécules, il a été possible de la déterminer avec une précision relativement satisfaisante. La distance inter-nucléaire à l'équilibre r_e ne peut être déterminée à la fois à partir des spectres de rotation pure et à partir de l'analyse aux rayons X (dans ce dernier cas, il faut tenir compte des interactions moléculaires). Il est possible d'obtenir D_e à partir des spectres de vibration pure. $D_{v=0}$ peut être obtenu par voie purement chimique (thermochimie).

Plusieurs formules théoriques ont été proposées pour représenter de manière plus adéquate la courbe de potentiel. La formule à deux termes déjà citée (3.24) n'est pas satisfaisante lorsqu'on s'écarte trop du minimum. La formule la plus utilisée est la formule de Morse[27].

$$V(r - r_e) = D_e [1 - \exp(-\beta(r - r_e)^2)] \quad (3.35)$$

$$\beta = \omega_e \sqrt{\frac{2\pi c \mu}{D_e h}} \quad (3.36)$$

où c est la vitesse de la lumière, μ la masse réduite et h la constante de PLANCK. On calcule β à partir des valeurs expérimentales de ω_e et D_e . L'un des défauts majeurs du potentiel de Morse est que la partie droite de la courbe du potentiel moléculaire ($r \rightarrow 0, V \rightarrow \infty$) n'est pas bien représentée. Pour lever cette insuffisance, Linnett[28] a suggéré la fonction potentielle suivante :

$$V(r) = \frac{a}{r^m} - be^{-nr} \quad (3.37)$$

Le terme $\frac{a}{r^m}$ représente la répulsion des cœurs atomiques et les paramètres a, m et n dépendent de l'état électronique moléculaire considéré. Hulburt et Hirshfelder [29] ont proposé la fonction suivante pour corriger celle de Morse :

$$V(x) = D_e \left[1 - \exp(\beta x)^2 + c\beta^3 x^3 \exp -2\beta x(1 + b\beta x) \right] \quad (3.38)$$

où $x = r - r_e$, β est la constante obtenue par la résolution de l'équation de Schrödinger, les constantes b et c sont reliées aux constantes vibrationnelle et rotationnelle :

$$b = 2 + \frac{1}{c} \left[\frac{7}{12} - \frac{1}{\beta^2 r_e^2} \left(\frac{5}{4} + \frac{5\alpha_e \omega_e}{144 B_e^4} - \frac{2\omega_e x_e}{3 B_e} \right) \right] \quad (3.39)$$

$$c = 1 - \frac{1}{\beta r_e} \left(1 + \frac{\alpha_e \omega_e}{6 B_e^2} \right) \quad (3.40)$$

$B_e = \frac{h}{8\pi I_c}$ est la constante rotationnelle à l'équilibre, $I = \mu r_e$ est le moment d'inertie à l'équilibre et α_e est un nombre positif spécifique à la molécule.

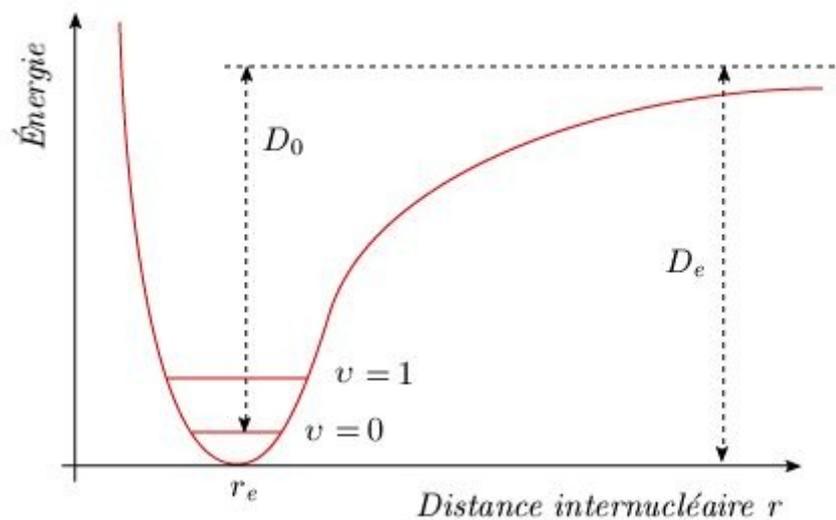


FIGURE 3.1 – Potentiel de Morse

3.5.2 Analyse de Dunham

Les constantes spectroscopiques peuvent aussi être déterminées par l'analyse de Dunham . Le programme Numerov qui en découle permet de calculer les énergies de vibration, les moments de transition, les forces d'oscillateur et bien d'autres constantes. L'analyse de Dunham[30] utilise l'expression suivante pour déterminer les constantes :

$$E(v, J) = \sum_{k,l} C_{kl} \left(v + \frac{1}{2}\right)^k [J(J+1)]^l \quad (3.41)$$

où v est le nombre quantique vibrationnel, J le moment quantique rotationnel, k et l sont des entiers. Les C_{kl} représentent les constantes à déterminer. Elles correspondent aux constantes spectroscopiques suivantes :

$$C_{00} = V_{min}$$

$$C_{10} = \omega_e$$

$$-C_{20} = \omega_e x_e$$

$$C_{30} = \omega_e y_e$$

$$C_{01} = B_e$$

$$-C_{11} = \alpha_e$$

$$C_{21} = \gamma_e$$

$$C_{02} = D_e$$

$$C_{10} = \beta_e$$

3.6 Résultats et discussion

3.6.1 Résultats

Les constantes spectroscopiques sont obtenues en utilisant l'analyse de Dunham donnée par l'équation (3-36).

TABLE 3.1 – Constantes spectroscopiques de l'état $X^1\Sigma^+$ obtenus par l'analyse de Dunham

constantes	R_e	B_e	α_e	ω_e	$\omega_e\chi_e$	$\omega_e Y_e$
valeurs calculées	2.543	1.73632	0.02453	692.206	22.76303
valeurs exp	2.673	0.6726	341.4
Erreur %	5.112	61.26	50.679

TABLE 3.2 – Constantes spectroscopiques de l'état $B^1\Sigma^+$ obtenus par l'analyse de Dunham

constantes	R_e	B_e	α_e	ω_e	$\omega_e\chi_e$	$\omega_e Y_e$
valeurs calculées	4.015	0.29857	-0.68564
valeurs exp	3.108	0.4974	255.5
Erreur %	22.59	22.304

TABLE 3.3 – Constantes spectroscopiques de l'état $1^1\Sigma^+$ obtenus par l'analyse de Dunham

constantes	R_e	B_e	α_e	ω_e	$\omega_e\chi_e$	$\omega_e Y_e$
valeurs calculées	2.970	0.54545	-0.00056	23.866	-12.18634	2.03099
valeurs exp
Erreur

TABLE 3.4 – Constantes spectroscopiques de l'état $c^3\Sigma^+$ obtenus par l'analyse de Dunham

constantes	R_e	B_e	α_e	ω_e	$\omega_e\chi_e$	$\omega_e Y_e$
valeurs calculées	3.082	1.18178	-0.27014
valeurs exp	3.068	0.5106	251.5
Erreur %	0.45425	56.79

TABLE 3.5 – Constantes spectroscopiques de l'état $1^3\Pi$ obtenus par l'analyse de Dunham

constantes	R_e	B_e	α_e	ω_e	$\omega_e\chi_e$	$\omega_e Y_e$
valeurs calculées	2.513	0.76166	0.00655	348.184	-1.62757	0.02575
valeurs exp	2.592	0.716	345.6
Erreur%	3.143	5.99	0.742

3.6.2 Discussion

Au terme des calculs et des comparaisons aux valeurs expérimentales issues du travail de **Boris Minaev** sur le thème **Ab initio study of low-lying triplet states of the lithium dimer** chercheur au **state University of Technology** en Ukraine nous pouvons dire que le tableau [3.5] est presque en accord avec ses valeurs au vu du faible pourcentage erreur quant aux autres tableaux [3.1] et le tableau [3.4] seul le rayon à équilibre est en accord. Nous pouvons aussi noter que nous ne disposons pas des valeurs expérimentales du tableau [3.2] et dans une vue ensemble nous pouvons affirmer la cohérence de notre travail.

3.7 Conclusion

Il était question pour nous dans ce chapitre de déterminer les paramètres spectroscopiques du dimère de lithium Li_2 et au terme de notre travail nous avons pu dégager au travers de l'analyse de Dunham la corrélation des nos résultats plus précisément pour l'état $1^3\Pi$ avec les valeurs expérimentales, d'ou la fiabilité de notre travail.

Conclusion générale et Perspectives

Parvenu au notre travail il est utile pour nous de rappeler ce qui a fait l'objet de notre étude. Il était question de déterminer les paramètres spectroscopiques de la molécule Li_2 . Pour atteindre notre objectif, notre travail a été divisé en trois chapitres. Le premier chapitre était consacré aux rappels sur les méthodes de calculs. Le second sur la détermination de énergie potentielle de Li_2 et un troisième sur le calcul des constantes spectroscopiques de Li_2 .

Tout abord nous avons montré dans le premier chapitre les insuffisance de certaines méthodes et l'amélioration progressive de celle-ci, après quoi dans le second chapitre nous avons comparé la méthode utilisée (la MCSCF) lors du dernier travail effectuée sur la détermination des constantes spectroscopiques de Li_2 avec celle que nous avons utilisé (la MRSD-CI+DA) et dans le troisième chapitre à l'aide de l'analyse de Dunham nous avons calculé nos constantes spectroscopiques qui étaient en accord avec les calculs expérimentaux pour les états $1^3\Pi$ et $c^3\Sigma^+$ de même nous avons calculé pour les états $1^1\Sigma^+$ et $B^1\Sigma^+$

Au final, ce travail nous aura éclairé sur la compréhension du code MOLPRO qui nous a permis d'obtenir nos résultats et notamment d'acquérir des connaissances sur les constantes spectroscopiques.

Comme perspective, nous pouvons nous proposer d'étudier les paramètres radiatifs de la molécule de Li_2 étant donné que nous connaissons déjà les paramètres spectroscopiques.

Chapitre 4

IMPLICATION DU SUJET

4.1 Introduction

L'un des défis majeurs que doit révéler 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'élite enseignante de niveau baccalauréat plus cinq ans 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.

4.3 Conclusion

En définitive, cette discipline joue un rôle absolument déterminant sur le plan éducatif. L'objectif global d'un thème de recherches 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.

Bibliographie

- [1] Article in Spectrochimica Acta Part A (2004) 790-799
- [2] C. Linton, F. Martin, A. Ross, I. Russier, P. Crozet, L. Li, A. Lyyra, J. Mol. Spectrosc. 196 (1999) 20.
- [3] I. Schmidt-Mink, W. Muller, W. Meyer, Chem. Phys. 92 (1985) 263.
- [4] C. Linton, T. Murphy, F. Martin, R. Bacis, J. Verges, J. Chem. Phys. 91 (1989) 6036.
- [5] M. Pecul, M. Jaszunski, P. Jorgensen, Mol. Phys. 98 (2000) 1455.
- [6] M. Urban, A. Sadlej, J. Chem. Phys. 103 (1995) 9692.
- [7] E. Schrödinger, Ann. der Phys. 79,361(1926) ;Ibid. 79,34(1926)1687
- [8] M.Born and R. Oppenheimer, Ann.Phys. 84 457(1927)
- [9] D.R. Hartree., Z.Physik,61 126HF
- [10] Dalgaard E.and Jorgensen P ;1978, J.Chem.Phys ; 69 3833
- [11] J.C. Slater, Phys. Rev., 36.1293 (1929),Ibid.35,210(1930)
- [12] C.C J.Rootaan, Rev .Mod.Phys., 23 69 (1951)
- [13] C.C J.Rootaan, Rev .Mod.Phys., 32 179 (1960)
- [14] J.A.Pople and R.K Nesbet,Chem. Phys.22,571 (1957)
- [15] Methods of Molecular Quantum Mechanic, Academic press,(1992)1994
- [16] F.Jensen :Intro of Computational Chem(John.Willey al),123,132 (1999)

-
- [17] Roothaan et al.(1979)
- [18] R.B Taylor P and Seigbahn P.E.M, Chem. Phys. 48,157(1980)
- [19] S.R Langholl and E.R.Davidson,int.J.Chem. Phys.8,61(1977)
- [20] J.C. Slater, Phys. Rev., 36.57 (1930)
- [21] G.Herzberg, Molecular Spectra and molecular structurel Spectra of diatomic molecules, Second Edition, VNR New-York
- [22] H.M.Hulburt and J.O.Hirschfelder.J.Chem. Phys.9,61 (1941)
- [23] L.Landau and E.Lifchitz, Mecanique Quantique,Edition Mir,Moscou(1967)
- [24] A.Sommerfield, Wave Mechanics, Methuen, London,(1930)
- [25] G.Herzberg, Molecular Spectra and molecular structurel Spectra of diatomic molecules, Second Edition, VNR New-York(1950)
- [26] R.Podolsky.Phys.Rev, vol 32 p.812(1927)
- [27] P.M Morse, Phys. Rev. 34,57 (1929)
- [28] J.W.Linnett, Trans.Faraday Soc .36,1123(1940)
- [29] Knowles, P.J,Schrütz, M, Werner,H.J ab initio methods for electron correlation in molecules in Modern method and algorithms of Quantum chemistry, volume, publication series of the John of the Von Neumann institut for computing(Nic),(2000)
- [30] ROVIB program develop in this laboratory(2001)

CURRICULUM VITAE

Etat Civil

NOM : **TOUOLACK SEHE**

PRENOM : **Serge Alain**

DATE ET LIEU DE NAISSANCE : **07/05/1990 à BALEPO-BABADJOU**

NATIONALITE : **Camerounaise**

TEL : 695041664

EMAIL : **serge2gonzalez@yahoo.fr**

SITUATION FAMILIALE : **Célibataire sans enfant**

ETUDES

2014-2016 : SECOND CYCLE ECOLE NORMARLE SUPERIEURE YAOUNDE

2010-2014 : PREMIER CYCLE UNIVERSITAIRE

2006-2010 : SECOND CYCLE SECONDAIRE

2001-2006 : PREMIER CYCLE SECONDAIRE

DIPLÔMES

2006 : BEPC

2010 : BACCALAUREAT C

2016 : D.I.P.E.S II EN COURS

LANGUES

Anglais scolaire

Français courant

Divers

Lecture

Musique