

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I

DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT (Arrêté du 7 août 2006)

Date prévue pour la soutenance..21 / 06 / 2012...

N° d'étudiant

1	0	9	2	1	0	8	4
---	---	---	---	---	---	---	---

Nom et Prénom de l'auteur :

.....FARHAT Ayman.....

Titre de la thèse : Calculs théoriques avec le couplage spin orbitales pour les molécules diatomiques YS, YN, ZrS, et ZrN.

Résumé de la thèse :

Les calculs *ab initio* fournissent un outil pour décrire les structures électroniques et les propriétés chimiques des molécules. Les études théoriques peuvent, en général, constituer un point de départ pour des expériences de laboratoire, ou encore aider à comprendre certaines données expérimentales. Ainsi, les études numériques représentent un moyen d'explorer de nouvelles propriétés et ainsi guider de nouvelles expériences.

Les molécules diatomiques polaires sont des candidats appropriés pour des études numériques en raison de la richesse de leur structure électronique et de leur importance dans de nombreux domaines: chimie, astrophysique, interaction à très basses températures ou encore le calcul quantique moléculaire. Les structures électroniques des petites molécules diatomiques sont à présent bien connues, cependant les structures électroniques des molécules diatomiques polaires lourdes contenant un atome de métal de transition des groupes III et IV ne sont "pas complètement comprises". L'objectif principal de cette thèse est de combler cet écart "en étudiant" les structures électroniques des nitrures de métaux de transition ainsi que les sulfures d'yttrium et le zirconium. Dans ce travail, les structures électroniques des molécules lourdes diatomiques polaires du type YN, YS, ZrN et ZrS ont été étudiées à la configuration de l'interaction multireference méthode simple et double suivies par des calculs spin-orbite mis en œuvre par la méthode des potentiels de cœurs effectifs. Ces calculs ont permis d'obtenir des constantes spectroscopiques précises ainsi que plusieurs propriétés physico-chimiques à quelques pourcent de leur valeur expérimentale. De nombreuses autres propriétés qui n'étaient pas disponibles dans la littérature ont également été calculées sur la structure électronique de ces molécules. Nous nous attendons à ce que les résultats présentés dans cette thèse inspirent de future

études expérimentales pour cette classe de molécules. A titre d'exemple, nous avons trouvé dans la molécule ZrS plusieurs niveaux d'énergie vibratoire dégénérés, ces niveaux pourraient augmenter la sensibilité expérimentale pour les mesures de faibles variations dans la constante de structure fine α et dans les étoiles du type S. De plus, un preprint concernant les résultats de ce travail a été demandé par le groupe de recherche expérimentale dirigé par le professeur David Demille de l'Université de Yale.

Dans le chapitre 1 nous présentons un bref aperçu du cadre théorique des méthodes de calcul utilisées dans le travail actuel. Le cadre théorique pour le calcul de la structure électronique avec la méthode d'Hartree-Fock, suivi par les méthodes de calcul de l'espace actif et de l'interaction en configuration multiréférence est celui du formalisme de la seconde quantification. Une brève discussion sur la théorie de l'interaction spin-orbite pour les molécules diatomiques relativistes a également été intégrée dans le premier chapitre.

Dans le chapitre 2, nous présentons l'utilisation de la fonction canonique pour la résolution de l'équation de Schrödinger pour les modes de vibration et de rotation d'une molécule diatomique. Cela nous a permis de calculer les énergies vibrationnelles des structures et les constantes de rotation pour l'état fondamental et les états électroniques excités de chaque molécule.

Dans le chapitre 3, nous présentons les résultats de nos calculs pour les structures électroniques, avec et sans effet spin-orbite, de quatre molécules diatomiques YN, YS, ZrN et ZrS. Les courbes d'énergie potentielle ont été tracées et les constantes spectroscopiques calculées. D'autres propriétés physiques ont été calculées comme le moment dipolaire permanent, le champ électrique moléculaire interne et les caractéristiques de liaison. Les calculs d'énergie ro-vibrationnelle ont été effectués en résolvant l'équation de Schrödinger de rotation et de vibration pour l'état fondamental et les états excités de chaque molécule. Avec la prise en compte des effets spin-orbite dans les calculs de structure électronique, on a pu obtenir de nouvelles améliorations sur l'exactitude des résultats non relativistes et *ab initio*. De nombreux états électroniques de spin-orbite ont été étudiés pour la première fois dans la littérature lors du travail actuel jusqu'à 60 états pour YN, 49 états pour ZrN, 44 états pour ZrS et 54 états pour YS. A partir de ces résultats plusieurs autres propriétés et constantes spectroscopiques ont été étudiées pour la première fois dans la littérature. La précision des constantes calculées dans le travail actuel a été calculé à partir de la différence relative entre les résultats et ceux des expériences, à chaque fois qu'ils s'étaient disponibles dans la littérature. Il n'y a pas eu de comparaison faite pour les autres valeurs rapportées pour la première fois dans la littérature. Les valeurs calculées du champ

électrique moléculaire interne de ces molécules sont rapportées pour la première fois dans la littérature et pourraient aider à clarifier la structure de ces molécules dans la recherche d'un éventuel moment dipolaire de l'électron. Nous avons détecté plusieurs niveaux d'énergie vibrationnelle dégénérées dans le fondamental $(1)0^+[X^1\Sigma^+]$ et les premiers états excités $(1)1[(1)^3\Delta]$, $(1)2[(1)^3\Delta]$, $(1)3[(1)^3\Delta]$ de la molécule ZrS. Nous supposons que les dégénérescences du ZrS, en particulier entre les niveaux d'énergie vibrationnelle des états $(1)1[(1)^3\Delta]$ et $(1)2[(1)^3\Delta]$ peuvent être utilisées pour améliorer la précision expérimentale des mesures de variation de la constante de structure fine α . Finalement, en tentant d'observer les variations des propriétés moléculaires pour les séries des nitrures et sulfures de métaux de transition 4d on compare les valeurs de la distance internucléaire d'équilibre, du moment dipolaire électrique permanent et de la fréquence de vibration harmonique pour les molécules YN et ZrN calculées dans ce travail aux valeurs spectroscopiques pour le nitreux et sulfures de métaux de transition 4d MN ($M = Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd$).