

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumédiène

**THESE**

Présentée en vue de l'obtention du grade de

**DOCTEUR D'ETAT**

(option Chimie-Physique)

par

**CHEIKH Frikia**

Sujet

**L'approche de la chimie quantique en sciences de l'Univers :  
processus en milieux interstellaire et atmosphérique**

Soutenue le 09 janvier 2002 devant le jury suivant :

Mr O. Benali-Baitich	Professeur USTHB	Président
Mr A. Baba-Ahmed	Professeur U. Tlemcen	Examineur
Mr S. Ouichaoui	Professeur USTHB	Examineur
Mr B. Maouche	Professeur USTHB	Examineur
Mr H. Meghezzi	Maître de conférences USTHB	Examineur
Mr M. Nait Achour	Maître de conférences USTHB	Examineur
Mme F. Pauzat	Directeur de recherche CNRS U. Nice	co-Directeur de thèse
Mr A. Boucekkine	Professeur U. Rennes 1	Directeur de thèse

*A la mémoire de mon père et à ma mère  
qui ont réussi à me transmettre l'amour de la science...*

## *Remerciements*

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur A. Boucekkine, Professeur à l'université de Rennes1 pour m'avoir accueillie au laboratoire de chimie théorique à l'USTHB et pour avoir dirigé cette thèse. Je lui suis très reconnaissante de m'avoir guidée sur les chemins de la chimie quantique. Ses conseils et ses qualités diverses m'ont beaucoup aidée à persévérer.

Je suis très honorée d'avoir été également dirigée par Madame F. Pauzat, Directeur de recherche au CNRS. Je suis très heureuse de lui adresser mes vifs remerciements pour m'avoir fait découvrir les domaines tant passionnants de l'astrochimie et de la chimie atmosphérique. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour le temps passé à travailler avec moi, j'ai énormément appris à son contact. Ses excellentes relations humaines ont largement contribué à me sentir bien au sein de l'équipe Letmex.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Y. Ellinger, Directeur de recherche au CNRS et Directeur du laboratoire Letmex, pour son accueil toujours bienveillant, pour avoir pris en charge plusieurs de mes séjours en France, pour avoir mis à ma disposition tous les moyens nécessaires à l'aboutissement de mes travaux. J'ai été très sensible à l'intérêt permanent qu'il a eu pour mon travail et à la contribution qu'il y a apportée et ce, malgré ses multiples tâches. Pouvoir bénéficier de l'environnement scientifique de son laboratoire, a été, pour moi, extrêmement formateur et enrichissant et en ce sens, je me sens privilégiée.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur G. Berthier, Directeur de recherche au CNRS, pour sa disponibilité sans limite, pour ses précieux conseils et pour ses nombreuses discussions très enrichissantes.

Mes sincères remerciements s'adressent à :

Monsieur Benali-Baitich, Professeur à l'USTHB, pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury, Monsieur A. Baba-ahmed, Professeur à l'université de Tlemcen, Monsieur S. Ouichaoui, Monsieur B. Maouche, Professeurs à l'USTHB, Monsieur H. Meghezzi, et Monsieur M. Nait Achour Maîtres de conférences à l'USTHB qui ont bien voulu juger ce travail.

Je voudrais également remercier Madame Y. Akacem et mes amis M.A. Abdelatif, F. Boutaba, et I. Hadjebar, pour la prise en charge de mes activités pédagogiques lors de mes séjours en France.

Je suis reconnaissante à tous mes collègues du laboratoire de chimie théorique de l'USTHB, Madame S. Djennane, Madame N. Azzouz, H. Ammar Aouchiche, R. Belmechri, N. Djebra et A. Ladjrafi pour leurs encouragements et leur soutien permanent. J'associe à ces remerciements Madame G. Boucekkine pour l'enseignement qu'elle m'a prodigué et que j'ai apprécié.

J'exprime ma reconnaissance à l'ensemble de l'équipe Letmex, en particulier à O. Parisel et D. Talbi pour leur sympathie et pour toute l'aide qu'ils m'ont apportée. J'associe à ces remerciements O. Couronne et G. Granucci dont je garde un bon souvenir.

Je remercie chaleureusement Chahrazad, Dalila, Krimo, Nadjoua, Noui, Safia, Yazid et Zola pour leur soutien moral et je leur témoigne ici ma profonde amitié.

Enfin, je remercie affectueusement tous les membres de ma famille et très particulièrement ma soeur Assya de la patience dont ils ont su faire preuve durant la réalisation de cette thèse.

# *Sommaire*

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Méthodes de la chimie quantique</b>	<b>5</b>
I. Généralités	5
II. Méthodes ab initio	7
II.1. Modèle de Hartree-Fock	7
II.1.1. Equation de Hartree-Fock	7
II.1.2. Système à couches fermées dans le formalisme RHF	9
II.1.3. Système à couches ouvertes dans le formalisme UHF	12
II.2. Bases d'orbitales atomiques	14
II.2.1. Erreur de superposition de base	15
II.3. Les méthodes post-Hartree-Fock	17
II.3.1. La corrélation électronique	17
II.3.2. Méthode IC	17
II.3.3. Méthode de perturbation de Moller Plesset	19
III. Théorie de la fonctionnelle de la densité	21
III.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	21
III.2. Formalisme de Kohn- Sham	23
III.3. Approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation	26
III.3.1. Méthodes de la densité locale	27
III.3.2. Méthodes de la densité non locale	28
III.3.3. Connection adiabatique : approche hybride	31
IV. Références	33

## **Chapitre II : Introduction à la chimie interstellaire** **35**

I. Historique	35
II. Structure du milieu interstellaire	36
III. Détection des molécules interstellaires	38
III.1. Spectres ultraviolets et visibles	38
III.2. Spectres infrarouges	39
III.3. Spectres radio	39
IV. La chimie du milieu interstellaire	42
IV.1. Processus en phase gazeuse	42
IV.2. Processus sur grains	43
IV.3. Principales réactions interstellaires	44
IV.3.1. Réactions entre espèce neutre et espèce ionique	44
IV.3.2. Réactions neutre-neutre	47
V. Chimie quantique et chimie interstellaire	48
V.1. Chimie quantique et spectroscopie du milieu interstellaire	48
V.1.1. Signatures radio	49
V.1.2. Signatures Infrarouges (IR)	51
V.1.3. Signatures Visibles et UltraViolettes (V-UV)	53
V.2. Chimie quantique et processus astrochimiques	53
VI. Références	55

## **Chapitre III : Contribution théorique à la recherche des dioxydes polycarbonés $C_nO_2$ dans le milieu interstellaire** **58**

I. Introduction	58
II. Choix de la méthode de calcul	59
II. 1. Tests sur $HOCO^+$	60
II.2. Test sur $C_nO$	63
III. Résultats et discussion	65
III.1. Produits d'addition protonés de $OC_2O$	65

III.2. Produits d'addition protonés de la série impaire	67
III.3. Produits d'addition protonés de la série paire	76
III.4. Les produits d'addition les plus stables	85
III.5. Le potentiel électrostatique	87
IV. Conclusion	91
V. Références	92

## **Chapitre IV : Collage de la molécule de dihydrogène sur les poussières carbonées** **94**

I. Position du problème	94
II. Méthodes de calcul	96
II.1. DFT et interactions faibles	96
II.2. Méthode KSCED	97
II.3. Mise en oeuvre des calculs	98
III. Résultats et discussion	99
III.1. Calcul dans l'approche Kohn-Sham	100
III.1.1. Importance de l'erreur de superposition de base	100
III.1.3. Complexe benzène... H <sub>2</sub>	101
III.1.2. Du complexe anthracène...H <sub>2</sub> au complexe ovalène...H <sub>2</sub>	102
III.2. Calcul dans l'approche Kohn-Sham avec densité électronique contrainte	104
III.2.1. Complexe benzène...H <sub>2</sub>	104
III.2.2. Du complexe anthracène...H <sub>2</sub> au complexe ovalène...H <sub>2</sub>	105
III.2.3. Complexe des deux couches : pyrène...anthracène...H <sub>2</sub>	106
III.2.4. BSSE dans le traitement KSCED	107
IV. Conclusion	108
V. Références	110

## **Chapitre V : Chimie atmosphérique et pollution** **112**

I. Position du problème	112
II. De la chimie ionosphérique à la chimie stratosphérique	113
II.1. Les constituants hydrogénés et la chimie mésosphérique	115
II.2. La chimie stratosphérique	116
II.2.1. Les composés hydrogénés	116
II.2.2. Les composés oxygénés de l'azote	117
II.2.3. Les composés halogénés	117
II.2.4. Les composés soufrés	118
III. Chimie troposphérique et pollution	119
IV. Chimie quantique et chimie atmosphérique	121
IV. Références	122

## **Chapitre VI : Etude théorique de l'addition d'une molécule d'oxygène au benzène** **123**

1. Introduction	123
II. Calculs, résultats et discussion	124
II.1. Méthodes	124
II.2. Profil réactionnel aux niveaux DFT et ab-initio	125
II.3 Calculs semi-empiriques	133
III. Conclusion	135
IV. Références	137

## **Chapitre VII : Une première approche du collage de petites molécules polluantes sur l'aérosol carboné** **138**

I. Introduction	138
II. Stratégie de calcul	139
III. Résultats et discussion	140

III.1. Complexe [C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> ...NO]	140
III.2. Complexes [C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> ...NO <sub>2</sub> ]. et [C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> ...O <sub>3</sub> ]	143
IV. Conclusion	145
V. Références	147
<b>Conclusion générale</b>	<b>148</b>

## *Introduction générale*

Le développement des méthodes quantiques de modélisation et l'accroissement des performances informatiques tant sur le plan algorithmique que matériel a permis à la chimie quantique d'être au cœur de nombreuses disciplines. En effet, les objectifs de la physique et de la chimie expérimentales, allant de la caractérisation par les signatures spectrales d'espèces instables, d'intermédiaires réactionnels ou d'états excités, à la compréhension de mécanismes de formation et de destruction des molécules, peuvent être également ceux de la chimie quantique. En particulier, cette dernière a engendré le développement de méthodes théoriques et de techniques de calcul bien adaptées au domaine des sciences de l'Univers qui s'adressent essentiellement à des milieux dits extrêmes. Tant en chimie de l'espace qu'en chimie atmosphérique, la chimie quantique trouve un champ idéal d'application comme complément naturel des observations, des expériences de laboratoire et de la modélisation chimique. Cette recherche concerne en grande partie des systèmes instables, difficiles voire impossibles d'étudier en laboratoire, cas où le traitement théorique est alors le plus approprié.

Les méthodes de la chimie quantique se subdivisent en plusieurs grandes classes qui sont les méthodes *ab initio* au niveau SCF et post-SCF, tenant compte des effets de corrélation électronique sous forme perturbative (MP2, MP3, MP4), variationnelle (CI, MCSCF) ou de type "coupled cluster" (CCSD, CCSDT, CCSDTQ), les méthodes semi-empiriques (AM1, PM3), et les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le choix de la méthode à employer dépend non seulement de la physique sous-jacente au problème étudié mais aussi de la précision et des marges d'erreurs requises pour pouvoir établir une réelle corrélation avec l'expérience.

Les données fournies par de telles méthodes peuvent nous renseigner sur trois types de propriétés utiles à la compréhension des chimies non standards liées à l'étude de notre univers :

- propriétés de type structural

Les géométries et les conformations peuvent être obtenues avec précision et il est possible de prédire l'arrangement le plus stable de n'importe quel système polyatomique. Jusqu'à des molécules de dimension moyenne (de l'ordre de la dizaine d'atomes), les liaisons et les angles peuvent être évalués avec une précision de  $10^{-3}$  Å et  $0.1^\circ$  respectivement.

- propriétés de type spectroscopique

Les signatures spectrales peuvent être calculées avec une précision suffisante pour être utilisées par les expériences axées sur l'identification de nouvelles molécules ou la recherche de nouvelles familles de molécules dans l'espace. Les constantes rotationnelles et les moments dipolaires nécessaires à l'interprétation des spectres radio peuvent être estimés à 1% près. Les fréquences de vibration des spectres infrarouges, peuvent être évaluées également avec une précision de 1% dans l'approximation harmonique (sauf cas de forte anharmonicité). L'estimation des constantes de couplage vibration-rotation peut être obtenue à 10% près. L'énergie des transitions électroniques des spectres ultraviolets peut être estimée avec une précision de 0.2 eV dans les meilleurs traitements.

- propriétés de type réactionnel

Dans le cas des systèmes simples, fréquents dans les milieux gazeux astrophysiques, les constantes de vitesse de réaction peuvent être évaluées avec une précision de quelques % ; ceci à partir des surfaces d'énergie potentielle calculées pour des réactions aussi diverses qu'ion-molécule, recombinaison dissociative, photodissociation ou association radiative en phase gazeuse.

Par ailleurs, la présence des particules solides (silicates, poussières carbonées, glaces...) étant établie aussi bien dans le milieu interstellaire que dans les atmosphères planétaires (y compris la nôtre), il est intéressant de considérer la chimie gaz-surface, celle-ci pouvant être soit une chimisorption soit une physisorption. La première concerne les synthèses impossibles en phase gazeuse et la deuxième traite les interactions faibles conduisant au collage d'atomes ou de molécules sur des surfaces solides. L'étude de ces interactions, dont l'évaluation des coefficients de collage de

petites molécules “polluantes”, est déterminante pour comprendre l’évolution de la composition de notre atmosphère et de certains problèmes de pollution.

Il est important de souligner ici les grandes possibilités de la simulation numérique. En effet, celle-ci ne se limite pas à la mise en œuvre des idées praticables en laboratoire mais elle œuvre dans un champ d’application bien plus vaste, dans la mesure où il inclut l’investigation d’idées qui ne paraissent pas raisonnables expérimentalement et qui peuvent pourtant être valables dans des conditions extrêmes.

Le travail que nous présentons repose sur l’application des méthodes de chimie quantique au domaine des Sciences de l’Univers.

Dans le premier chapitre de cette thèse, seront exposées les méthodes de chimie quantique. Nous nous intéresserons aux méthodes *ab initio* et DFT.

La première partie de cette thèse sera consacrée au milieu interstellaire. Le deuxième chapitre aura pour but d’introduire l’astrochimie, chimie très particulière compte tenu des conditions extrêmes de densité et de température du milieu.

Deux problèmes d’astrophysique seront ensuite examinés, le premier relève de la recherche de nouvelles familles de molécules dans l’espace. Ainsi, dans le troisième chapitre, sera considérée la possibilité de détection des isomères  $C_nO_2H^+$  pour  $n=2-8$ , ces derniers pouvant être des indicateurs de leur parents neutres  $C_nO_2$  dont la détection radio directe n’est pas possible du fait de leur symétrie et donc de leur moment dipolaire nul (ou très faible dans le cas des faibles écarts à la symétrie) [1,2].

Dans le quatrième chapitre, sera examiné le problème de la masse cachée de l’univers (déficit en masse de l’hydrogène et problème de la matière noire) [3].

La seconde partie de cette thèse sera consacrée à la chimie atmosphérique. Après une introduction faisant l’objet du cinquième chapitre, deux études seront effectuées. La première qui constitue le sixième chapitre, porte sur l’attaque par la molécule de dioxygène d’un hydrocarbure aromatique (benzène) provenant soit des combustions incomplètes des fuels (carburant domestique) soit de la combustion de la biomasse [4].

La deuxième étude, dans le septième chapitre, concerne le collage de petites molécules polluantes sur des hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH), constituants majeurs d’aérosols carbonés [5].

## Références

- [1] F. Cheikh and F. Pauzat, *Astron. astrophys.*, **348**, 17 (1999)
- [2] F. Cheikh, F. Pauzat and Y. Ellinger (à soumettre)
- [3] F. Tran, T.A. Wesolowski, J. Weber, F. Cheikh, F. Pauzat and Y. Ellinger  
J. Phys. Chem. (à paraître)
- [4] F. Cheikh, A. Boucekkine and A. Cartier, *Theochem*, **397**, 13 (1997)
- [5] F. Cheikh, F. Pauzat, Y. Ellinger, F. Tran, and T. Wesolowski (à soumettre)

# Chapitre I

## Méthodes de la chimie quantique

### I. Généralités

L'équation de Schrödinger pour des états stationnaires d'un système polyélectronique moléculaire est de la forme :

$$H\Psi = E\Psi$$

où H est l'hamiltonien,  $\Psi$  la fonction d'onde et E l'énergie totale du système. Cette équation est en général résolue de manière approchée, dans le cadre non relativiste et de l'approximation de Born-Oppenheimer [1].

L'approximation non relativiste consiste notamment à négliger la variation de la masse des particules du système avec leurs vitesses ainsi que les termes de couplage dus aux spins qu'on considère le plus souvent comme d'origine relativiste. Cette approximation est tout à fait justifiée dans le cas des systèmes que nous comptons étudier.

Pour un système comportant n électrons et M noyaux, l'hamiltonien moléculaire non relativiste en unités atomiques a la forme suivante :

$$H = -\sum_{K=1}^M \frac{\Delta_K}{2M_K} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \Delta_i - \sum_{i=1}^n \sum_{K=1}^M \frac{Z_K}{R_{i,K}} + \sum_{i=2}^n \sum_{j<i} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{K=2}^M \sum_{L<K} \frac{Z_K Z_L}{R_{KL}}$$

Le premier terme rend compte de l'énergie cinétique des M noyaux de masse  $M_K$ , le second, de l'énergie cinétique des n électrons. Le troisième terme décrit l'attraction

coulombienne noyaux-électrons. Le terme  $\sum_{i=2}^n \sum_{j<i} \frac{1}{r_{ij}}$  est le terme de répulsion

coulombienne électron-électron. Le terme final est le terme de répulsion coulombienne noyau-noyau.

La fonction d'onde solution de l'équation de Schrödinger est donc une fonction de  $3(n+M)$  variables. En désignant par  $\mathbf{R}$  l'ensemble des coordonnées nucléaires et par  $\mathbf{r}$  l'ensemble des coordonnées électroniques, on a :

$$\Psi = \Psi (\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer permet de séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux. La validité de cette approximation est liée essentiellement au fait que la masse des noyaux est très supérieure à celle des électrons. Elle est parfaitement justifiée lorsqu'on étudie des molécules dans leur état fondamental, les noyaux étant proches de leur position d'équilibre. La fonction d'onde totale est décomposée en produit de deux fonctions d'onde :

$$\Psi = \Psi (\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi_{\mathbf{N}} (\mathbf{R}) \Psi_{\mathbf{e}} (\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

L'équation de Schrödinger se factorise alors en deux équations, la première nucléaire et la seconde électronique, dont  $\Psi_{\mathbf{N}} (\mathbf{R})$  et  $\Psi_{\mathbf{e}} (\mathbf{r}, \mathbf{R})$  sont respectivement les solutions.

La première tâche lors de l'étude d'une molécule est de résoudre l'équation de Schrödinger électronique

$$H_{\mathbf{e}} (\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Psi_{\mathbf{e}} (\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E (\mathbf{R}) \Psi_{\mathbf{e}} (\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (1)$$

$H_{\mathbf{e}} (\mathbf{r}, \mathbf{R})$  représente l'hamiltonien électronique dont l'expression est :

$$H_{\mathbf{e}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \Delta_i - \sum_{i=1}^n \sum_{K=1}^M \frac{Z_K}{R_{i,K}} + \sum_{i=2}^n \sum_{j<i} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{K=2}^M \sum_{L<K} \frac{Z_K Z_L}{R_{KL}}$$

Les coordonnées  $\mathbf{R}$  qui figurent dans  $H_{\mathbf{e}}$  et  $\Psi_{\mathbf{e}}$  sont non des variables mais des paramètres fixés.

La résolution de l'équation (1) pour toutes les configurations nucléaires possibles génère l'hypersurface d'énergie potentielle  $E (\mathbf{R})$  qui nous permet d'écrire l'hamiltonien nucléaire et par suite de résoudre l'équation de Schrödinger décrivant le mouvement des noyaux et d'atteindre notamment le spectre vibrationnel de la molécule.

$$H_N(\mathbf{R}) \Psi_N(\mathbf{R}) = E \Psi_N(\mathbf{R}).$$

Les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger électronique se subdivisent en trois grandes classes qui sont, les méthodes ab initio, les méthodes semi-empiriques et les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous nous intéresserons dans ce chapitre aux méthodes ab initio et DFT.

## II. Méthodes ab initio

### II.1. Modèle de Hartree-Fock

Le modèle de Hartree-Fock est basé sur l'approximation dite orbitalaire. Cette approximation consiste à écrire la fonction polyélectronique du système sous forme d'un produit antisymétrisé de spinorbitales, chacune d'entre-elles étant le produit d'une fonction d'espace par une fonction de spin ( $\alpha$  ou  $\beta$ ).

En notation condensée sous la forme d'un déterminant de Slater, et pour un système à  $n$  électrons répartis sur  $n$  spinorbitales  $\chi_i$ , cette fonction d'onde s'écrit :

$$\Psi = \left| \chi_1 \chi_2 \chi_3 \dots \chi_n \right|$$

La fonction obtenue satisfait, par construction, au principe d'exclusion de Pauli mais ne permettra pas de rendre compte des effets de corrélation dus à l'interaction coulombienne instantanée des électrons.

#### II.1.1. Equation de Hartree-Fock [2,3]

L'énergie électronique associée à la fonction  $\Psi$  considérée précédemment est évaluée au moyen de la relation :

$$E = \langle \Psi | H_e | \Psi \rangle \quad (2)$$

Rappelons que  $H_e$  représente l'hamiltonien électronique du système donné par la relation suivante :

$$H_e = \sum_{i=1}^n \left[ -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{K=1}^M \frac{Z_K}{R_{i,K}} \right] + \sum_{i=2}^n \sum_{j<i} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{K=2}^M \sum_{L<K} \frac{Z_K Z_L}{R_{KL}} \quad (3)$$

Le terme de répulsion coulombienne des noyaux  $\sum_{K=2}^M \sum_{L>K} \frac{Z_K Z_L}{R_{KL}}$  étant constant pour une géométrie donnée, il est souvent omis de l'hamiltonien et rajouté à l'énergie électronique en fin de calcul.

En définissant pour chaque électron, un hamiltonien dit de cœur décrivant le mouvement de cet électron dans le seul champ des  $M$  noyaux par :

$$H^c(i) = -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{K=1}^M \frac{Z_K}{R_{i,K}}$$

La relation (3) devient :

$$H_e = \sum_{i=1}^n H^c(i) + \sum_{i=2}^n \sum_{j<i} \frac{1}{r_{ij}}$$

Le calcul de l'énergie électronique selon la relation (2) conduit à

$$E = \sum_{i=1}^n H_{ii}^c + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left( \left\langle \chi_i(1) \chi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \chi_i(1) \chi_j(2) \right. \right\rangle - \left\langle \chi_i(1) \chi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \chi_j(1) \chi_i(2) \right. \right\rangle \right) \quad (4)$$

avec

$$H_{ii}^c = \left\langle \chi_i(1) \left| H^c(1) \chi_i(1) \right. \right\rangle$$

$H_{ii}^c$  représente l'intégrale monoélectronique de cœur.

Selon le principe variationnel, les meilleures spinorbitales  $\chi_i$  sont celles qui minimisent la valeur de  $E$ . Pour cela, il faut qu'à une variation  $\delta\chi_i$  de  $\chi_i$  corresponde

une variation de l'énergie  $\delta E$  nulle au premier ordre et positive au second ordre. De plus, la condition d'orthonormalité des spinorbitales doit être imposée :

$$\left\langle \chi_i \left| \chi_j \right. \right\rangle = \delta_{ij}$$

Le traitement de ce problème d'extremum avec contrainte fait appel à la méthode des multiplicateurs de Lagrange et conduit aux équations de Hartree-Fock, données ci-dessous sous leur forme canonique :

$$F\chi_i = \epsilon_i \chi_i$$

où  $F$  est un opérateur monoélectronique appelé opérateur de Fock dont l'expression est :

$$F = H^c(1) + \sum_{j=1}^n (J_j(1) - K_j(1)) \quad (5)$$

avec

$$J_j(1)\chi_i(1) = \chi_i(1) \int_{\tau_2} \chi_j^*(2)\chi_j(2) \frac{1}{r_{12}} d\tau_2$$

$$K_j(1)\chi_i(1) = \chi_j(1) \int_{\tau_2} \chi_j^*(2)\chi_i(2) \frac{1}{r_{12}} d\tau_2$$

$J_j$  et  $K_j$  sont appelés respectivement opérateur de Coulomb et d'échange.

On peut se placer soit dans le cadre Hartree-Fock avec contrainte de spin (RHF pour Restricted Hartree-Fock) ou dans le cadre Hartree-Fock sans contrainte de spin (UHF pour Unrestricted Hartree-Fock) suivant qu'on utilise ou pas le même jeu d'orbitales pour décrire les électrons  $\alpha$  et  $\beta$ .

Nous exposerons ici le formalisme RHF pour les systèmes à couches fermées et UHF pour les systèmes à couches ouvertes.

### II.1.2. Système à couches fermées dans le formalisme RHF

Dans le cadre RHF, on impose à chaque orbitale moléculaire de représenter deux électrons de spins opposés. En d'autres termes, deux spinorbitales successives ont la

même fonction d'espace, elles ne diffèrent que par la fonction de spin. Si  $\chi_1$  est égale au produit  $\phi_1\alpha$  où  $\phi_1$  est une orbitale moléculaire (OM),  $\chi_2$  sera égale au produit  $\phi_1\beta$  noté  $\bar{\chi}_1$ . La fonction polyélectronique d'un système à couches fermées présentant un nombre pair d'électrons  $n$  est donnée par le déterminant de Slater suivant :

$$\Psi = \left| \chi_1 \bar{\chi}_1 \dots \chi_{\frac{n}{2}} \bar{\chi}_{\frac{n}{2}} \right|$$

La relation (4) de l'énergie totale et (5) de l'opérateur de Fock exprimées en fonction des OM  $\phi_i$  doublement occupées prennent respectivement les formes :

$$E = \sum_{i=1}^{\frac{n}{2}} 2H_{ii}^c + \sum_{i=1}^{\frac{n}{2}} \sum_{j=1}^{\frac{n}{2}} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (6)$$

avec

$$H_{ii}^c = \left\langle \phi_i(1) \left| H^c(1) \phi_i(1) \right\rangle$$

$$J_{ij} = \left\langle \phi_i(1)\phi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \phi_i(1)\phi_j(2) \right\rangle$$

$$K_{ij} = \left\langle \phi_i(1)\phi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \phi_j(1)\phi_i(2) \right\rangle$$

et

$$F = H^c(1) + \sum_{j=1}^{\frac{n}{2}} (2J_j(1) - K_j(1)) \quad (7)$$

avec

$$J_j(1)\phi_i(1) = \phi_i(1) \int_{\tau_2} \phi_j^*(2)\phi_j(2) \frac{1}{r_{12}} d\tau_2$$

$$K_j(1)\phi_i(1) = \phi_j(1) \int_{\tau_2} \phi_j^*(2)\phi_i(2) \frac{1}{r_{12}} d\tau_2$$

On notera que toutes les intégrales et opérateurs sont maintenant exprimés en fonction des OM et non pas de spinorbitales.

En remplaçant chaque OM par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO)

$$\phi_i = \sum_{p=1}^m c_{pi} \varphi_p \quad \text{avec } m \geq n/2,$$

les équations de Hartree-Fock  $F\varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i$  conduisent alors aux équations de Roothaan [4] données sous forme matricielle par :

$$FC_i = \varepsilon_i SC_i \quad (8)$$

où

· S est la matrice des intégrales de recouvrement dont les éléments sont :

$$S_{pq} = \left\langle \varphi_p \left| \varphi_q \right. \right\rangle$$

· F est la matrice de Fock dont les éléments sont :

$$F_{pq} = H_{pq} + \sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m P_{rs} \left[ (pq/rs) - \frac{1}{2}(pr/qs) \right]$$

avec

$$H_{pq} = \left\langle \varphi_p \left| H^c \varphi_q \right. \right\rangle$$

$$P_{rs} = 2 \sum_{j=1}^{n/2} c_{rj}^* c_{sj}$$

$$(pq/rs) = \left\langle \varphi_p(1) \varphi_q(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \varphi_r(2) \varphi_s(2) \right. \right\rangle$$

On peut faire appel à une transformation unitaire des bases d'orbitales atomiques pour ramener la résolution des équations (8) à un problème aux valeurs propres.

$$F'C'_i = \varepsilon_i C'_i \quad (9)$$

où F' est une matrice symétrique telle que :

$$F' = S^{-1/2} F S^{-1/2}$$

La résolution des équations (9) donnera les  $\varepsilon_i$  et les  $C'_i$  qui sont reliés aux  $C_i$  par :

$$C'_i = S^{1/2} C_i$$

L'opérateur de Fock dépendant des coefficients recherchés, la résolution de l'équation aux valeurs propres (9) est itérative : partant d'un jeu de coefficients  $C_i^0$  les éléments  $F_{pq}$  sont calculés et l'équation (9) est résolue aboutissant ainsi à un nouveau jeu de coefficients  $C_i$ . Cette opération est réitérée jusqu'à ce que les  $C_i$  s'auto-reproduisent ou en d'autres termes quand la self-consistance est atteinte. Les valeurs définitives des  $C_i$  et par suite les OM  $\phi_i$  sont obtenues ainsi que leurs valeurs propres correspondantes  $\varepsilon_i$ . L'énergie totale du système électronique donnée par la relation (6) peut être calculée à l'aide de la formule suivante :

$$E = \sum_{i=1}^{n/2} (H_{ii}^c + \varepsilon_i)$$

En effet, la valeur propre  $\varepsilon_i$  correspond à :

$$\varepsilon_i = \left\langle \phi_i \left| F \phi_i \right. \right\rangle = \sum_{i=1}^{n/2} \left[ H_{ii}^c + \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \right]$$

Cette dernière énergie a une interprétation physique. D'après le théorème de Koopmans [5], elle est approximativement égale au potentiel d'ionisation changé de signe d'un électron occupant l'OM  $\phi_i$  et peut donc représenter l'énergie de l'orbitale moléculaire.

### II.1.3. Système à couches ouvertes dans le formalisme UHF

Dans le cadre UHF, la double occupation des OM est abandonnée : chaque OM n'est plus occupée que par un seul électron. Pour un système présentant  $t$  électrons  $\alpha$  et  $u$  électrons  $\beta$  ( $t > u$ ), la fonction polyélectronique du système est un déterminant de Slater construit sur deux ensembles orthonormés et complètement indépendants, l'un décrivant les électrons  $\alpha$  ( $\phi_1^\alpha \phi_2^\alpha \dots \phi_t^\alpha$ ) et l'autre décrivant les électrons  $\beta$  ( $\phi_1^\beta \phi_2^\beta \dots \phi_u^\beta$ ) .

L'énergie totale du système est exprimée par la relation :

$$E = \sum_{i=1}^{t+u} H_{ii} + \frac{1}{2} \left[ \sum_{i=1}^{t+u} \sum_{j=1}^{t+u} J_{ij} - \sum_{i=1}^t \sum_{j=1}^t K_{ij}^{\alpha} - \sum_{i=1}^u \sum_{j=1}^u K_{ij}^{\beta} \right] \quad (10)$$

avec

$$K_{ij}^{\alpha} = \left\langle \phi_i^{\alpha}(1) \phi_j^{\alpha}(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \phi_j^{\alpha}(1) \phi_i^{\alpha}(2) \right. \right\rangle$$

où  $\sigma$  désigne les fonctions de spin usuelles  $\alpha$  ou  $\beta$ .

L'application du principe variationnel conduit, dans ce cas, à deux équations l'une relative aux électrons  $\alpha$  et l'autre aux électrons  $\beta$ .

$$F^{\sigma} \phi_i^{\sigma} = \epsilon_i^{\sigma} \phi_i^{\sigma}$$

$F^{\alpha}$  et  $F^{\beta}$  se distinguent uniquement dans la partie faisant intervenir le terme d'échange :

$$F^{\sigma}(1) = H^c(1) + \sum_{j=1}^{t+u} J_j(1) - \sum_{j=1}^{t+u} K_j^{\sigma}(1)$$

avec

$$K_j^{\sigma}(1) \phi_i^{\sigma}(1) = \phi_j^{\sigma}(1) \int_{\tau_2} \frac{1}{r_{12}} \phi_j^{\sigma*}(2) \phi_i^{\sigma}(2) d\tau_2$$

Le développement des orbitales de type  $\alpha$  et  $\beta$  sur une base d'orbitales atomiques

$$\phi_i^{\sigma} = \sum_{p=1}^m c_{pi}^{\sigma} \phi_p$$

aboutit aux équations de Berthier-Pople-Nesbet [6,7] données sous forme matricielle par :

$$F^{\sigma} C^{\sigma} = \epsilon^{\sigma} S C^{\sigma}$$

avec

$$F_{pq}^{\sigma} = H_{pq} + \sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m [P_{rs}(pq/rs) - P_{rs}^{\sigma}(pr/qs)]$$

$$P_{rs}^{\sigma} = \sum_{j=1}^{t+u} c_{rj}^{\sigma} c_{sj}^{\sigma*} \quad \text{et} \quad P_{rs} = P_{rs}^{\alpha} + P_{rs}^{\beta}$$

A cause de la matrice densité  $P$  dont les éléments sont les  $P_{rs}$ , les équations de Berthier-Pople-Nesbet sont couplées ; elles se résolvent simultanément et de façon itérative.

Compte tenu de la relation (10), l'énergie électronique du système est égale à :

$$E = \sum_{i=1}^{t+u} H_{ii} + \frac{1}{2} \left[ \sum_{i=1}^t \epsilon_i^{\alpha} + \sum_{i=1}^u \epsilon_i^{\beta} \right]$$

## II.2. Bases d'orbitales atomiques

Dans la méthode de Roothaan, les orbitales moléculaires sont développées sous la forme d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques. Deux types d'orbitales sont communément utilisés : les orbitales de Slater (STO pour Slater Type Orbital) [8] et les orbitales Gaussiennes (GTO pour Gaussian Type Orbital) [9]. Lorsque les fonctions de base sont les STO le calcul des intégrales biélectroniques à quatre centres est très laborieux, cette difficulté est surmontée avec l'emploi des GTO. Grâce à leur propriété remarquable (le produit de deux gaussiennes centrées sur deux noyaux A et B est égal à une gaussienne centrée en un point C), les intégrales à quatre centres se ramènent à des intégrales à deux centres qui se calculent facilement. Cependant, ces fonctions ont un comportement incorrect au voisinage du noyau et à grande distance. Pour atteindre une qualité semblable à celle d'un calcul effectué avec les STO, il faut un nombre important de GTO. D'autres problèmes apparaissent liés aux :

- ◆ stockage des intégrales biélectroniques
- ◆ nombre important de coefficients à optimiser dans la procédure SCF
- ◆ nombre important des orbitales moléculaires virtuelles, rendant impossible le traitement de l'interaction de configuration, lorsque celui-ci est indispensable.

L'utilisation des gaussiennes contractées (CGTO pour Contracted Gaussian Type Orbital) [10,11] permet de régler une partie de ces problèmes.

Une CGTO  $\varphi_r$  est une combinaison linéaire de gaussiennes dites primitives  $G_g$  :

$$\varphi_r = \sum_g c_{rg} G_g$$

où  $c_{rg}$  est le coefficient de contraction

$$G_g = x^i y^j z^k \exp(-\alpha_g r^2)$$

si  $i = j = k = 0$ , la gaussienne est de même symétrie qu'une orbitale s

si  $i + j + k = 1$ , la gaussienne est de même symétrie qu'une orbitale de type p

si  $i + j + k = 2$ , la gaussienne est de symétrie d

$\alpha_g$  est l'exposant de la gaussienne primitive  $G_g$

Selon le nombre de gaussiennes contractées qui intervient dans la base, on distingue :

- ♦ la base minimale ou simple Zeta (SZ) où chaque orbitale atomique est représentée par une seule fonction gaussienne contractée.
- ♦ la base de type N-Zeta (DZ, TZ, QZ) où chaque orbitale atomique est représentée par N (2, 3, 4) fonctions gaussiennes contractées.
- ♦ la base de type split-valence N-Zeta où l'orbitale interne est représentée par une seule fonction ; les orbitales de valence sont décrites par N fonctions gaussiennes contractées.

L'utilisation des fonctions de polarisation [12] donne une plus grande flexibilité à la base et permet de rendre compte de la déformation des orbitales atomiques dans une molécule. Elles sont de nombre quantique  $l$  supérieur à celui des orbitales atomiques occupées dans l'atome libre. Leur introduction dans la base est indispensable au calcul de la plupart des observables moléculaires.

La nécessité d'ajouter des fonctions diffuses dans la base lorsqu'on étudie des espèces chargées négativement a été démontrée [13]. Elles permettent une bonne description de l'espace au-delà des orbitales de valence. Les fonctions diffuses sont des gaussiennes de même nombre quantique que les orbitales de valence mais avec des exposants faibles qui leur permettent de balayer cet espace.

## II.2.1. Erreur de superposition de base

Un dimère peut être considéré comme la réunion de deux fragments (monomères). Si la base d'orbitales atomiques pour décrire les deux fragments n'est pas complète, ce qui est toujours le cas dans la pratique, l'énergie du dimère est artificiellement abaissée. En effet, alors que chaque monomère est décrit par sa propre base d'orbitales atomiques, le dimère est décrit par la réunion des bases des deux fragments. Cet effet est connu sous le nom d'erreur due à la superposition de base (BSSE pour Basis Set Superposition Error).

Pour corriger cette erreur, Boys et Bernardi [14] ont proposé une méthode dite de contreponds (counterpoise correction) où l'énergie de chaque fragment est calculée dans la base de la super-molécule (du dimère).

L'énergie corrigée du dimère est :

$$E_{corr} = E_D(B_D) - \sum_{M=1,2} (E_M(B_D) - E_M(B_M))$$

où D et M se rapportent au dimère et au monomère respectivement ( $B_D$  est la base du dimère et  $B_M$  celle de chacun des monomères). Le premier terme correspond à l'énergie du dimère dans la base du dimère  $B_D$ . Le second terme est la somme des énergies des monomères dans la même base  $B_D$ . Le dernier terme est la somme des énergies des monomères dans la base de chaque monomère  $B_M$ .

L'énergie d'interaction donnée par :

$$\Delta E = E_{corr} - \sum_{M=1,2} E_M(B_M)$$

est alors :

$$\Delta E = E_D(B_D) - \sum_{M=1,2} (E_M(B_D))$$

Cette dernière formule est valable tant que la géométrie du dimère n'a pas été réoptimisée totalement, c'est-à-dire que la géométrie des monomères à distance finie dans le dimère est la même que leur géométrie à distance infinie.

On peut signaler qu'il existe des traitements ab initio où les équations de Roothaan ont été modifiées en vue d'éliminer l'erreur due à la superposition de base [15].

## II.3. Les méthodes post-Hartree-Fock

### II.3.1. La corrélation électronique

Dans le modèle Hartree-Fock, la probabilité de présence d'un électron dans un volume élémentaire  $dv_1$  est calculée indépendamment de celle d'un autre électron dans un volume  $dv_2$ . La prise en compte du principe de Pauli dans ce modèle, fait que la probabilité de présence de deux électrons de même spin au même point de l'espace est nulle. Mais, rien n'empêche deux électrons de spins contraires de se trouver au même point de l'espace. En réalité, les mouvements des électrons ne sont pas indépendants les uns des autres. Ces derniers ont tendance à ajuster leurs positions de façon à être à chaque instant aussi éloignés que possible à cause des répulsions électrostatiques entres-eux. L'énergie Hartree-Fock est alors surestimée par rapport à l'énergie exacte. La différence entre les deux énergies est appelée énergie de corrélation.

$$E_{\text{corrélation}} = E_{\text{exacte}} - E_{\text{HF}}$$

Celle-ci peut être évaluée au moyen de la méthode d'interaction de configuration. Cette méthode peut être traitée variationnellement, ce qu'on appelle usuellement IC [16,17] ou par perturbation [18]. Il faut également signaler que Dunning et al. [19-23] ont mis au point des bases d'orbitales atomiques adaptées pour le traitement de la corrélation. Différentes tailles de ces bases sont disponibles et connues sous les acronymes : cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ, cc-pV5Z et cc-pV6Z (correlation consistent polarised Valence Double/Triple/Quadruple/Quintuple/ Sextuple zeta). Ces bases peuvent être étendues par addition de fonctions diffuses. Le préfixe aug- est alors ajouté à l'acronyme de la base.

### II.3.2. Méthode IC

La fonction d'onde totale électronique de l'état fondamental ou des états excités d'un système polyélectronique est développée sur la base de tous les déterminants

possibles de Slater construits en excitant un (déterminant simplement excité) ou plusieurs électrons (déterminant doublement, triplement ..excité) des spinorbitales occupées vers les spinorbitales inoccupées ( appelées orbitales virtuelles) :

$$\Psi = C_0 \Psi_0 + \sum_{a,p} C_{a,p} \Psi_{a,p} + \sum_{ab,pq} C_{ab,pq} \Psi_{ab,pq} + \sum_{abc,pqr} C_{abc,pqr} \Psi_{abc,pqr} + \dots \quad (11)$$

où  $C_0, C_{a,p}, C_{ab,pq}, C_{abc,pqr}$  sont des coefficients à déterminer

$\Psi_0, \Psi_{a,p}, \Psi_{ab,pq}, \Psi_{abc,pqr}$  sont les déterminants décrivant respectivement l'état fondamental, un état simplement excité, doublement excité ou triplement excité etc...

$$\Psi_0 = \left| \chi_1 \chi_2 \dots \chi_a \chi_b \chi_c \dots \chi_n \right|$$

$$\Psi_{a,p} = \left| \chi_1 \chi_2 \dots \chi_p \chi_b \chi_c \dots \chi_n \right|$$

$$\Psi_{ab,pq} = \left| \chi_1 \chi_2 \dots \chi_p \chi_q \chi_c \dots \chi_n \right|$$

$$\Psi_{abc,pqr} = \left| \chi_1 \chi_2 \dots \chi_p \chi_q \chi_r \dots \chi_n \right|$$

L'équation (11) peut s'écrire de manière simplifiée :

$$\Psi = \sum_{j=1}^L C_j \Psi_j$$

Cette fonction qui permet d'atteindre la valeur exacte de l'énergie si une base complète de déterminants a été utilisée pour son développement, correspond donc à une valeur de L en principe infinie. En pratique et à cause des difficultés de traitement de matrices de très grande taille, le développement est limité à un nombre de déterminants bien choisi. Par exemple, dans la méthode CIS seuls les déterminants Simplement excités sont ajoutés au déterminant de Hartree-Fock, alors que des déterminants Simplement Doublement et Triplement excités sont inclus dans la méthode CISDT.

La méthode des variations est utilisée pour déterminer le poids de chaque configuration par le calcul des  $C_j$  et de l'énergie totale du système qui sont les solutions de l'équation séculaire.

$$\sum_J C_J (H_{JJ} - ES_{JJ}) = 0$$

$$H_{JJ} = \langle \Psi_J | H \Psi_J \rangle$$

$$S_{JJ} = \langle \Psi_J | \Psi_J \rangle = \delta_{IJ}$$

### II.3.3. Méthode de perturbation de Moller Plesset

La méthode Moller-Plesset [18] prend en considération la corrélation électronique en utilisant la théorie des perturbations. L'hamiltonien H du système polyélectronique est écrit :

$$H = H^0 + \lambda V$$

où  $H^0$  est l'hamiltonien d'ordre zéro pris sous la forme d'une somme des opérateurs monoélectroniques de Fock  $F(i)$

$$H^0 = \sum_i F(i) = \sum_i (H^c(i) + \sum_j (J_j(i) - K_j(i)))$$

dont on connaît les valeurs propres  $E_k^0$  et les fonctions propres  $\Psi_k^0$ ,  $\lambda V$  est l'opérateur de perturbation ( $\lambda$  est le paramètre qui mesure l'intensité de la perturbation, et qui vaut 1 dans la méthode de Moller-Plesset) tel que :

$$\lambda V = H - H^0$$

La fonction  $\Psi_k^0$  est une fonction propre de  $H^0$  et  $E_k^0$ , l'énergie du  $K^{\text{ième}}$  état stationnaire du système égale à :

$$E_k^0 = \sum_I^{occ} \epsilon_I$$

La fonction d'onde et l'énergie du  $K^{\text{ième}}$  état du système peuvent s'exprimer comme :

$$\Psi_k = \Psi_k^0 + \lambda \Psi_k^1 + \lambda^2 \Psi_k^2 + \lambda^3 \Psi_k^3 + \dots \quad (12)$$

$$E_k = E_k^0 + \lambda E_k^1 + \lambda^2 E_k^2 + \lambda^3 E_k^3 + \dots \quad (13)$$

L'équation de Schrödinger du système s'écrivant pour l'état  $k$  :

$$H \Psi_k = E_k \Psi_k \quad (14)$$

en portant (12) et (13) dans (14) après développement et identification, nous obtenons au premier ordre de perturbation près les termes  $E_k^0$ ,  $E_k^1$ ,  $E_k^2$  :

$$E_k^1 = \langle \Psi_k^0 | V | \Psi_k^0 \rangle$$

En rappelant que

$$H_e = \sum_{i=1}^n H^c(i) + \sum_{i=2}^n \sum_{j<i} \frac{1}{r_{ij}}$$

$$\lambda V = H_e - H^0 = \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{j=1}^n (2J_j - K_j)$$

La correction au premier ordre de l'énergie s'écrit alors après développement :

$$E_k^1 = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n (J_{ik} - K_{ik})$$

$$E_k^2 = \langle \Psi_k^0 | V | \Psi_k^1 \rangle$$

Il s'en suit que la somme,

$$E_k^0 + E_k^1 = \langle \Psi_k^0 | (H^0 + \lambda V) | \Psi_k^0 \rangle$$

est égale à l'énergie HF.

La correction au premier ordre de la fonction d'onde est exprimée comme combinaison linéaire des déterminants de Slater relatifs aux configurations excitées  $\Psi_j^0$  qui sont également fonctions propres de  $H^0$ .

$$\Psi^1 = \sum_j c_j \Psi_j^0$$

L'énergie du second ordre est donnée par :

$$E_k^2 = \sum_i \sum_j \sum_a \sum_b \frac{\left| \left\langle \phi_i(1)\phi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} (\phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_b(1)\phi_a(2)) \right. \right\rangle \right|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_j - \epsilon_i}$$

L'énergie au second ordre (l'énergie MP2) est donc égale à :

$$E_{MP2} = E_k^{HF} + E_k^2$$

### III. Théorie de la fonctionnelle de la densité

#### III.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Rappelons que l'hamiltonien d'un système de n électrons de coordonnées  $\mathbf{r}$  se déplaçant dans un potentiel engendré par M noyaux supposés fixes est défini par :

$$H = \sum_{i=1}^n \left[ -\frac{1}{2} \Delta_i + v(r_i) \right] + \sum_{i=2}^n \sum_{j<i} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (15)$$

où

$$v(r_i) = - \sum_{K=1}^M \frac{Z_K}{|R_K - r_i|}$$

L'expression (15) montre que  $v(r)$  fixe l'hamiltonien et détermine ainsi, avec n, toutes les propriétés de l'état fondamental. A la place de n et  $v(r)$ , Hohenberg et Kohn [24] utilisent la densité électronique  $\rho(r)$  comme variable de base. Cette

dernière est définie à partir de la fonction d'onde multiélectronique de l'état fondamental  $\Psi(1,2,\dots,n)$  comme suit :

$$\rho(r) = n \int \Psi^*(1,2,\dots,n) \Psi(1,2,\dots,n) dr_2 \dots dr_n$$

avec

$$\int \rho(r) dr = n \tag{16}$$

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn s'énonce de la manière suivante :

**Théorème 1** *La densité d'électrons est suffisante pour déterminer le potentiel  $v(r)$  à une constante additive près.*

Ainsi, la densité électronique  $\rho(r)$  détermine  $n$  et  $v(r)$  et, par suite, toutes les propriétés de l'état fondamental. L'importance de ce théorème réside dans le fait qu'il n'y a pas à connaître la fonction d'onde à  $n$  électrons  $\Psi(1,2,\dots,n)$  pour obtenir les propriétés de l'état fondamental, mais que la densité  $\rho(r)$  suffit. Hohenberg et Kohn [24] montrent que l'énergie cinétique  $T[\rho]$ , l'énergie potentielle  $V[\rho]$  et l'énergie totale  $E[\rho]$  sont des fonctionnelles de la densité avec :

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \tag{17}$$

$$= T[\rho] + \int v(r) \rho(r) dr + V_{ee}[\rho] \tag{18}$$

L'énergie de répulsion électronique  $V_{ee}[\rho]$  contient le terme de répulsion coulombien  $J[\rho]$  et un terme non classique dû aux effets d'échange et de corrélation :

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + \text{terme non classique}$$

avec

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1) \rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2$$

**Théorème 2** *La densité exacte du système polyélectronique est celle qui minimise l'énergie. Ainsi toute autre densité  $\rho'$  est telle que*

$$E[\rho'] \geq E_0[\rho]$$

L'application du principe variationnel, compte tenu de la contrainte (16), impose à l'énergie de l'état fondamental de satisfaire la condition suivante :

$$\delta[E[\rho] - \mu[\int \rho(r) dr - n]] = 0$$

qui conduit à l'équation d'Euler-Lagrange :

$$\mu = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = v(r) + \frac{\delta T(\rho)}{\delta \rho} + \frac{\delta V_{ee}[\rho]}{\delta \rho} \quad (19)$$

Cette équation montre que l'énergie de l'état fondamental est déterminée par la minimisation de  $T[\rho]$  et  $V_{ee}[\rho]$  par rapport à la densité. Cependant, l'absence d'une expression analytique ou approchée pour  $T[\rho]$  et pour le terme non classique de  $V_{ee}[\rho]$  rend impossible un tel calcul.

### III.2. Formalisme de Kohn- Sham

Kohn et Sham [25] ont introduit des orbitales dans l'expression de la fonctionnelle énergie de Hohenberg et Kohn (équation 17), de telle sorte que l'énergie cinétique puisse être calculée.

D'une manière générale, l'expression de l'énergie cinétique peut être écrite sous la forme suivante :

$$T[\rho] = \sum_{i=1}^{n'} n_i \left\langle \chi_i \left| -\frac{1}{2} \Delta \chi_i \right. \right\rangle \quad (20)$$

où les  $\chi_i$  sont les spinorbitales et  $n_i$  les nombres d'occupation. L'antisymétrisation de la fonction d'onde totale du système d'électron impose que  $0 \leq n_i \leq 1$ .

La densité électronique est donnée par l'expression :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{n'} n_i \left| \chi_i(r) \right|^2 \quad (21)$$

Pour un système réel où les électrons interagissent entre eux, il y a une infinité de termes ( $n' = \infty$ ) dans les équations (20) et (21). Pour simplifier le problème, Kohn et

Sham ont considéré un système de référence de particules dites « non interagissantes » dans lequel les  $n$  électrons occupent  $n$  spinorbitales et conduisent à une densité  $\rho_s$  définie par :

$$\rho_s(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n |\chi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (22 \text{ a})$$

(tous les nombres d'occupation des spinorbitales  $\chi_i$  étant alors égaux à 1) et une énergie cinétique  $T_s$  égale à :

$$T_s[\rho_s] = \sum_{i=1}^n \left\langle \chi_i \left| -\frac{1}{2} \Delta \chi_i \right. \right\rangle \quad (22 \text{ b})$$

La notation  $T_s$ , avec  $s$  en indice signifie que pour des raisons de calcul, l'énergie cinétique est calculée par intégration sur les spinorbitales  $\chi_i$  et non pas directement à partir d'une fonctionnelle en  $\rho_s$ .

La fonctionnelle énergie correspondante  $E_{KS}[\rho_s]$  s'écrit :

$$E_{KS}[\rho_s] = T_s[\rho_s] + J[\rho_s] + E_{xc}[\rho_s] + \int v(\mathbf{r}) \rho_s(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (23)$$

où les contributions d'énergie coulombiennes classiques sont définies en fonction de  $\rho_s$ . Si maintenant on suppose que la densité  $\rho_s$  de Kohn-Sham est une bonne approximation de la densité exacte, l'énergie de Kohn-Sham et l'énergie exacte de Hohenberg et Kohn peuvent être identifiées l'une à l'autre :

$$E_{KS}[\rho_s] = E_{HK}[\rho]$$

Par suite, le terme supplémentaire  $E_{xc}[\rho_s]$  qui regroupe dans l'équation (23) les composantes non classiques de l'interaction électronique  $V_{ee}$  contient en plus de celles-ci une différence  $T[\rho] - T_s[\rho_s]$  résultant du remplacement de l'énergie cinétique  $T$  par son expression à la Kohn-Sham  $T_s$  :

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho_s]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho])$$

Dans la pratique, cette différence est absorbée dans la détermination approchée de la fonctionnelle  $E_{xc}$ .

Le réarrangement de l'équation (19) compte tenu de l'équation (23) conduit à :

$$\mu = \frac{\delta E_{KS}[\rho_s]}{\delta \rho_s} = \frac{\delta T_s[\rho_s]}{\delta \rho_s} + v_{eff}(r)$$

où

$$\begin{aligned} v_{eff} &= v(r) + \frac{\delta J[\rho_s]}{\delta \rho_s} + \frac{\delta E_{xc}[\rho_s]}{\delta \rho_s} \\ &= v(r) + \int \frac{\delta \rho_s(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_2 + v_{xc}(r) \end{aligned} \quad (24)$$

avec

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho_s]}{\delta \rho_s}$$

Insistons ici sur le fait qu'il n'est possible de définir un potentiel effectif  $v_{eff}$  que si la densité est calculée à l'aide d'une équation du type (22a) et que l'expression « particules non-interagissantes » employée par Kohn et Sham et leurs successeurs doit être comprise dans ce contexte (c'est-à-dire en sous-entendant l'existence de l'effet de répulsion électrostatique moyen représenté par le terme  $J[\rho_s]$ ).

Pour calculer l'énergie totale, il est beaucoup plus simple de minimiser celle-ci par rapport aux spinorbitales  $\chi_i$  tout en les maintenant orthonormées :

$$\int \chi_i^*(r) \chi_j(r) dr = \delta_{ij}$$

plutôt que de chercher une fonctionnelle  $T[\rho_s]$ . Ceci revient à satisfaire la condition suivante :

$$\frac{\delta}{\delta \chi_i} \left[ E[\rho_s] - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \varepsilon_{ij} \int \chi_i^*(r) \chi_j(r) dr \right] = 0$$

ce qui conduit aux équations de Kohn et Sham:

$$H_{KS} \chi_i = \varepsilon_i \chi_i \quad i=1, \dots, n \quad (25)$$

où  $H_{KS}$  est un opérateur mono électronique de la forme :

$$H_{KS} = -\frac{1}{2} \Delta + v_{eff}(r)$$

Comme  $v_{eff}$  dépend de  $\rho_s$ , la résolution des équations (25) est itérative : une densité  $\rho_s$  de départ permet de construire  $v_{eff}$  à partir de l'équation (24) et de définir une nouvelle densité  $\rho$  après résolution des équations (25). Ce processus est repris jusqu'à la convergence. L'énergie totale est calculée à partir de la formule suivante :

$$E[\rho_s] = \int v(r) \rho_s(r) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_s(r_1) \rho_s(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + T[\rho_s] + E_{xc}[\rho_s]$$

qu'on peut écrire sous la forme :

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_s(r_1) \rho_s(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho_s] - \int v_{xc}(r) \rho_s(r) dr$$

En effet la somme des valeurs propres  $\varepsilon_i$  correspond à :

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N \varepsilon_i &= \left\langle \chi_i \left| \left( -\frac{1}{2} \Delta + v_{eff}(r) \right) \chi_i \right\rangle \\ &= T[\rho_s] + \int \rho_s(r) v(r) dr + \iint \frac{\rho_s(r_1) \rho_s(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \int v_{xc}(r) \rho_s(r) dr \end{aligned}$$

### III.3. Approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation

Pour ne pas surcharger l'écriture, nous omettrons dans ce qui suit l'indice  $s$  de la densité de Kohn-Sham. De même,  $\rho_s$  sera noté  $\rho$ .

On admet généralement que l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}$  est séparée en deux termes, une énergie d'échange  $E_x$  et une énergie de corrélation  $E_c$ , chacune d'elles est exprimée en fonction d'énergie par particule (densité d'énergie),  $\epsilon_x$  et  $\epsilon_c$ . Ainsi :

$$\begin{aligned} E_{xc}[\rho] &= E_x[\rho] + E_c[\rho] \\ &= \int \rho(r) \epsilon_x[\rho] dr + \int \rho(r) \epsilon_c[\rho] dr \end{aligned}$$

Le potentiel correspondant qui apparaît dans l'équation est alors

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} = \epsilon_{xc}[\rho] + \rho(r) \frac{\delta \epsilon_{xc}[\rho]}{\delta \rho}$$

### III.3.1. Méthodes de la densité locale

L'approximation de la densité locale (LDA pour Local Density Approximation) est basée sur le comportement d'un gaz d'électron homogène. L'énergie d'échange est donnée par la formule de Dirac [26] :

$$E_x^{LDA}[\rho] = -C_x \int \rho^{4/3} dr$$

Avec  $C_x = -3/4 (3/\pi)^{1/3}$

Ainsi, la densité d'énergie d'échange vaut :

$$\epsilon_x^{LDA} = C_x \rho^{1/3} = \frac{0,4582}{r_s}$$

où  $r_s$  est le rayon de la sphère représentant le volume effectif d'un électron :

$$\frac{4}{3} \pi r_s^3 = \frac{1}{\rho} \quad (26)$$

Lorsque la densité de spin  $\alpha$  est différente de la densité de spin  $\beta$ , l'approximation de la densité locale est étendue de manière à tenir compte de la polarisation de spin (LSD ou LSDA pour Local Spin Density Approximation) :

$$E_x^{LSDA}[\rho] = -2^{1/3} C_x \int (\rho_\alpha^{4/3} + \rho_\beta^{4/3}) dr$$

$$\varepsilon_x^{LSDA}[\rho] = -2^{1/3} C_x (\rho_\alpha^{1/3} + \rho_\beta^{1/3})$$

La densité d'échange peut aussi être exprimée en fonction de la polarisation de spin  $\zeta$  par :

$$\varepsilon_x^{LSDA}[\rho] = -2^{1/3} C_x \rho^{1/3} [(1+\zeta)^{4/3} + (1-\zeta)^{4/3}]$$

avec  $\rho = \rho^\alpha + \rho^\beta$  et  $\zeta = (\rho^\alpha - \rho^\beta) / \rho$

L'énergie de corrélation par particule a fait l'objet de plusieurs traitements, la fonctionnelle la plus utilisée est celle de Vosko, Wilk et Nusair [27], de forme analytique issue d'une interpolation des résultats de calculs Monte-Carlo quantiques sur le gaz d'électrons homogène de Ceperley et Alder [28] pour différentes valeurs de  $\rho(r)$ . La fonctionnelle dite VWN est :

$$\varepsilon_c(x) = \frac{A}{2} \left[ \ln \frac{x^2}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \arctan \frac{Q}{2x+b} - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left( \ln \frac{(x-x_0)^2}{X(x)} + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \arctan \frac{Q}{2x+b} \right) \right] \quad (27)$$

où

$$x = \sqrt{r_s}, \quad X(x) = x^2 + bc + c, \quad Q = (4c - b^2)^{1/2} \text{ et } A, x_0, b, c \text{ sont des}$$

constantes ajustées dont la valeur est:

$A=0.0621814$ ,  $x_0 = -0.409286$ ,  $b=13.0720$ ,  $c=42.7198$  si tous les électrons sont appariés. Sinon:

$$A=0.0310907, \quad x_0 = -0.743294, \quad b=20.1231, \quad c=101.578$$

En toute rigueur, les méthodes locales ne peuvent être appliquées qu'à des systèmes où la densité varie peu dans l'espace. Dans le cas des molécules, ces méthodes sous-

estiment l'énergie d'échange d'un facteur de 10% à peu près créant ainsi une erreur plus grande que l'énergie de corrélation. De plus, l'énergie de corrélation est surestimée d'un facteur de 2% à peu près provoquant alors une surestimation des longueurs de liaisons [29].

### III.3.2. Méthodes de la densité non locale

Pour tenir compte de la non homogénéité du gaz d'électrons, l'énergie d'échange-corrélation dépend non seulement de la densité mais aussi de sa dérivée. Plusieurs méthodes ont été proposées, les plus anciennes dites méthodes du gradient étendu (GEA pour Gradient Expansion Approximation) n'améliorent pas les résultats des méthodes locales, au contraire, ils sont moins bons. Ces méthodes ont été abandonnées et remplacées par les méthodes du gradient généralisé (GGA pour Generalised Gradient Approximation). Plusieurs fonctionnelles d'échange et de corrélation ont été développées. Nous citons ici les plus populaires.

#### *III.3.2.1. Fonctionnelles d'échange GGA*

Perdew et Wang [30] ont proposé une modification de l'énergie d'échange LDA qui permet de garder la valeur de l'énergie d'échange du trou de Fermi négative et son intégration égale à  $-1$ . La densité d'échange est définie par :

$$\epsilon_x^{PW86} = \epsilon_x^{LDA} F[s]$$

avec

$$F[s] = (1 + as^2 + bs^4 + cs^6)^{1/15}$$

où a, b, et c sont des constantes ajustées dont les valeurs sont respectivement 1.296, 14 et 0.2

$$s = \frac{\Delta\rho}{2K_f\rho} \tag{28}$$

$$K_f=(3\pi^2\rho)^{1/3} \quad (29)$$

Becke [31] a proposé une correction à l'énergie d'échange LSDA ayant un bon comportement asymptotique de la densité ( $r^{-1}$ )

$$E_x^{B88}=E_x^{LDA}-b\sum_{\sigma}\int\rho_{\sigma}^{4/3}\frac{x_{\sigma}^2}{1+6bx_{\sigma}\sinh^{-1}x_{\sigma}}dr$$

Où  $\sigma$  dénote les électrons  $\alpha$  ou  $\beta$ , et  $b$  est une constante égale à 0.0042 u.a.

Perdew et Wang [32] ont développé une nouvelle fonctionnelle d'échange similaire à celle de B88 utilisé en connexion avec la fonctionnelle de corrélation PW91 donnée plus loin.

$$\varepsilon_x^{PW91}=\varepsilon_x^{LDA}\left(\frac{1+a_1s\sinh^{-1}(a_2s)+(a_3+a_4\exp(-100s^2))s^2}{1+a_1s\sinh^{-1}(a_2s)+a_5s^4}\right)$$

où  $a_1=0.19645$ ,  $a_2=7.7956$ ,  $a_3=0.2743$ ,  $a_4=-0.1508$  et  $a_5=0.004$   
 $s$  est le gradient réduit défini dans l'équation (28).

### III.3.2.2. Fonctionnelles de corrélation GGA

La fonctionnelle de corrélation la plus populaire est celle de Lee, Yang et Parr[33] qui a pour forme :

$$E_c^{LYP}=-a\int\frac{\rho}{1+d\rho^{-1/3}}dr$$

$$-ab\int\omega\rho^2\left[C_F\rho^{8/3}+|\nabla\rho|^2\left(\frac{5}{12}-\delta\frac{7}{12}\right)\right]-\frac{11}{24}\rho^2|\nabla\rho|^2dr$$

où

$$\omega=\frac{\exp(-c\rho^{-1/3})}{1+d\rho^{-1/3}}\rho^{-11/3}$$

$$\delta = c\rho^{-1/3} + \frac{d\rho^{-1/3}}{1+d\rho^{-1/3}}$$

$$C_F = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}$$

et a=0.04918, b=0.132, c=0.2533, d=0.349

Perdew et Wang [34] ont propose une autre fonctionnelle de corrélation PW91 à partir de la fonctionnelle VWN :

$$E_c^{PW91} = \int \rho \left[ \varepsilon_c(r_s) + H_1(t, r_s) + H_0(t, r_s) \right]$$

où  $r_s$  est défini dans l'équation (26),  $\varepsilon_c(r_s)$  est la densité d'énergie de corrélation VWN (équation 27) et t est un autre gradient réduit défini à partir de s (équation 28).

$$t = \frac{|\nabla \rho|}{2g\rho k_s}$$

$$g = \frac{\left[ (1+\zeta)^{2/3} + (1-\zeta)^{2/3} \right]}{2}$$

$$k_s = \left( \frac{4k_F}{\pi} \right)^{1/2}$$

$$H_0 = g^3 \frac{\beta^2}{2\alpha} \text{Ln} \left[ 1 + \frac{2\alpha}{\beta} \frac{t^2 + At^4}{1 + At^2 + A^2t^4} \right]$$

$$H_1 = \nu g^3 t^2 \left[ C_c(r_s) - C_c(0) - 3C_x/7 \right] \exp \left[ -100g^4 \frac{k_s^2}{k_F^2} t^2 \right]$$

$$A = \frac{2\alpha}{\beta} \frac{1}{\exp(-2\alpha\varepsilon_c(r_s)/g^3\beta^2) - 1}$$

avec  $\alpha = 0.09$ ,  $\beta = \nu C_c(0)$ ,  $\nu = (16/\pi)(3\pi^2)^{1/3}$ ,  $C_c(0) = 0.004235$ ,  $C_x = -0.001667$

### III.3.3 Connection adiabatique : approche hybride

La connexion adiabatique (ACF pour Adiabatic Connection Formula) [35] exprime l'énergie d'échange-corrélation en fonction du potentiel correspondant connectant le système d'électrons non interagissant et le système réel. La relation  $E_{xc}$  en fonction de  $V_{xc}$  est une intégration par rapport à un paramètre de couplage électronique  $\lambda$  de la forme :

$$E_{xc} = \int_0^1 \langle \Psi_\lambda | V_{xc}(\lambda) | \Psi_\lambda \rangle \quad (30)$$

Pour  $\lambda=0$ , le système est non interagissant et pour  $\lambda=1$ , le système est complètement interagissant. L'approximation la plus simple est d'écrire l'intégrale (30) comme une moyenne des deux valeurs aux points limites :

$$E_{xc} \approx \frac{1}{2} \langle \Psi_0 | V_{xc}(0) | \Psi_0 \rangle + \frac{1}{2} \langle \Psi_1 | V_{xc}(1) | \Psi_1 \rangle \quad (31)$$

En  $\lambda=0$ , les électrons n'interagissent pas, l'énergie de corrélation est alors nulle, le premier terme de l'équation (31) est exactement le terme d'échange donné par la méthode de Hartree-Fock. D'après Becke [36], et dans la méthode dite Half-and-Half méthode (H † H), le deuxième terme est donné par l'approximation LSDA.

$$E_{xc}^{H+H} = \frac{1}{2} E_x^{exact} + \frac{1}{2} (E_x^{LSDA} + E_c^{LSDA})$$

Comme les méthodes GGA sont une amélioration de LDA, une version généralisée de la méthode Half-and-Half introduite par Becke[37] permet d'écrire le terme d'échange comme combinaison d'un terme LSDA, d'un terme exact et d'une correction du gradient. L'énergie de corrélation peut être prise de manière similaire comme somme d'un terme LSDA et une correction du gradient. Ainsi, l'énergie d'échange-corrélation s'écrit comme :

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1-a)E_x^{LSDA} + aE_x^{exact} + b\Delta E_x^{B88} + E_c^{VWN} + c\Delta E_c^{LYP}$$

La méthode est dite Becke 3 ou B3 car elle fait intervenir trois paramètres  $a$ ,  $b$  et  $c$  déterminés par ajustement des valeurs expérimentales. Ces paramètres dépendent de

la fonctionnelles  $E_c^{GGA}$  mais ont pour valeurs approximatives respectivement 0.2, 0.7, et 0.8.

Dans le cadre de cette méthode, nous pouvons citer la fonctionnelle B3LYP qui a été utilisée dans notre travail et qui a pour forme :

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1-a)E_x^{LSDA} + aE_x^{exact} + b\Delta E_x^{B88} + E_c^{VWN} + c\Delta E_c^{LYP}$$

#### IV. Références

- [1] M. Born and J.R. Oppenheimer, Ann. Physik **84**, 457 (1927)
- [2] V.Fock, Z. Physik **61**, 126 (1930)
- [3] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. **24**, 89 (1928)

- [4] C.C.J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. **23**, 69 (1951)
- [5] T.A. Koopmans, Physica **1**, 104 (1933)
- [6] G. Berthier, C.R. Acad. Sci. Paris **238**, 91 (1954)
- [7] J.A. Pople and R.K. Nesbet, J. Chem. Phys. **22**, 571 (1954)
- [8] J.C. Slater, Phys. Rev. **36**, 57 (1930)
- [9] S.F. Boys, Proc. R. Soc. (London) **A200**, 542 (1950)
- [10] S. Huzinaga, J. Chem. Phys. **42**, 1293 (1965)
- [11] T.H. Dunning, J. Chem. Phys. **53**, 2823 (1970)
- [12] P.C. Hariharan and J.A. Pople, Theor. Chim. Acta **28**, 213 (1973)
- [13] W.J. Hehre, L. Radom, P. Schleyer and J.A. Pople, Molecular orbital theory (John Wiley & Sons, New York, 1986)
- [14] S. F. Boys and F. Bernardi, Mol. Phys. **19**, 553 (1970)
- [15] E. Gianinetti, M. Raimondi and E. Tornaghi, Int. J. Quant. Chem. **60**, 157 (1996)
- [16] J.A. Pople, R.Seeger and R.Krishnan, Int. J. Quant. Chem. Symp. 11 (1977)
- [17] J.R. Foresman, M.H. Gordon, J.A. Pople and M.J.Frisch, J. Phys. Chem. **96**, 135 (1992)
- [18] C. Moller and M.S. Plesset, Phys. Rev. **46**, 618 (1934)
- [19] D.E. Woon and T.H. Dunning Jr., J. Chem. Phys. **98**, 1358 (1993)
- [20] R.A. Kendall, T.H. Dunning Jr. And R.Harrison, J. Chem. Phys. **96**, 6796 (1992)
- [21] T.H. Dunning Jr., J. Chem. Phys. **90**, 1007 (1989)
- [22] K.A. Peterson, D.E. Woon and T.H. Dunning Jr., J. Chem. Phys. 100, 7410 (1994)
- [23] A. Wilson, T. van Mourik and T.H. Dunning Jr., Theochem **388**, 339 (1997)
- [24] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **B136**, 864 (1964)
- [25] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. **A140**, 1133 (1965)
- [26] P.A.M. Dirac, Proc. Cambridge Philos. Soc. **26**, 376 (1930)
- [27] S.J. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, Can. J. Phys. **58**, 1200 (1980)
- [28] D.M. Ceperley and B.J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**,1200 (1980)
- [29] F. Jensen, Introduction to computational chemistry (John Wiley & Sons,1999)
- [30] J.P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. **B33**, 8800 (1986)

- [31] A.D. Becke, Phys. Rev., **B38**, 3098 (1988)
- [32] J.P. Perdew and Y. Wang, Electronic structure of solids'91, Academic Verlag (P. Ziesche and H. Eschrig, Berlin, 1991)
- [33] C. Lee, W. Yang and R.G. Parr, Phys. Rev. **B37**, 785 (1988)
- [34] J.P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. **B45**, 13244 (1992)
- [35] J. Harris, Phys. Rev. **A29**, 1648 (1984)
- [36] A.D. Becke, J. Chem. Phys. 98, 1372 (1992)
- [37] A.D. Becke, J. Chem. Phys. 98, 5648 (1993)

# *Chapitre II*

## *Introduction à la chimie interstellaire*

### **I. Historique**

Pendant longtemps, l'existence d'édifices moléculaires fut supposée exclue dans le milieu interstellaire. En effet, ce dernier semblait hostile à la formation et à la survie de molécules. Les composés diatomiques CH, CH<sup>+</sup>, et CN découverts vers 1940 étaient considérés comme exceptionnels. Ce n'est que vingt ans plus tard, avec le développement de la radioastronomie que le radical OH puis les molécules polyatomiques : eau, ammoniac, et aldéhyde formique ont été détectés. De nos jours, une centaine de molécules interstellaires a été répertoriée, la plus grosse ayant treize atomes HC<sub>11</sub>N. Ces découvertes ont permis la naissance d'une nouvelle branche de la recherche spatiale dite astrochimie dont les recherches vont dans trois directions assez distinctes mais complémentaires : l'identification des molécules interstellaires, laquelle utilise des techniques tout à fait semblables à celle de la spectroscopie moléculaire ; l'étude de la formation et de la destruction de ces espèces dans l'espace, qui font appel aux processus élémentaires à l'origine de la réactivité chimique ; la spectroscopie fine de certaines molécules employées comme traceurs (par exemple, la molécule CO) dans l'étude physique du milieu lui-même.

Ce chapitre a pour but d'introduire la chimie interstellaire ; il sera débuté par une description du milieu interstellaire suivie des méthodes de détection des molécules interstellaires. Un rappel des processus responsables de la formation de ces molécules sera ensuite effectué. Enfin, par la présentation de quelques applications, on

effectuera le lien avec la chimie quantique, qui apparaît comme outil idéal pour la compréhension de la chimie interstellaire.

## II. Structure du milieu interstellaire

Le milieu interstellaire est l'espace entre les étoiles d'une galaxie. Ce milieu est constitué d'un gaz dont la composition est plus ou moins proche de l'abondance cosmique des éléments. Le tableau 1 donne les abondances relatives de ces éléments par rapport à l'hydrogène. Ce tableau montre que l'hydrogène est l'élément principal suivi de l'hélium avec une abondance relative d'environ 0.1. Les atomes les plus lourds sont en faible quantité ( $8.10^{-4}$  pour l'oxygène, le plus abondant après H et He).

Tableau 1 : Abondance relative des principaux éléments du milieu interstellaire.

Element	H	He	O	C	Ne	N	Mg	Si	Fe
Abondance	1	0.097	$8.5 \cdot 10^{-4}$	$3.6 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$	$3.8 \cdot 10^{-5}$	$3.6 \cdot 10^{-5}$	$3.2 \cdot 10^{-5}$
Elément	S	Ar	Al	Ca	Na	Ni	Cr	P	Mn
Abondance	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$3.6 \cdot 10^{-6}$	$3.0 \cdot 10^{-6}$	$2.2 \cdot 10^{-6}$	$2.1 \cdot 10^{-6}$	$1.8 \cdot 10^{-6}$	$4.8 \cdot 10^{-7}$	$3.7 \cdot 10^{-7}$	$3.4 \cdot 10^{-7}$

Le gaz interstellaire est mélangé à de fines poussières dont l'observation à diverses longueurs d'ondes laisse penser qu'elles sont constituées de petits grains de graphite et de silicate de tailles comprises entre 0.01 et 10  $\mu\text{m}$ . Par ailleurs, ces grains pourraient comporter des inclusions métalliques et pourraient être recouverts de glaces (ce mot incluant ici aussi bien l'eau que des petits systèmes organiques comme CO, CO<sub>2</sub>, ...).

Les constituants du milieu interstellaire (gaz et poussières) sont loin d'être répartis de manière uniforme. Etant très inhomogène, ce milieu est découpé en plusieurs régions (tableau 2) aux caractéristiques suivantes :

♦ les nuages diffus : Ils sont caractérisés par une très faible densité et une très basse température. Ils sont constitués essentiellement d'hydrogène neutre atomique, d'où l'appellation usuelle région HI. Leur faible densité rend la conversion de H en H<sub>2</sub> très peu probable. Toutefois, quelques molécules simples y sont observées comme OH, CH et CO. Ces nuages clairs sont transparents aux rayons ultraviolets qui peuvent donc ioniser les atomes dont le potentiel d'ionisation (PI) est inférieur à celui de l'atome d'hydrogène c'est-à-dire 13.595 eV, ce qui est le cas du carbone (PI=11.26eV), du soufre (PI=10.36eV) et du silicium (PI=8.15eV) d'où l'observation d'ions atomiques dans le milieu diffus.

♦ les régions HII : elles sont détectées à l'intérieur des nuages denses ; elles sont composées d'ions atomiques en particulier d'hydrogène ionisé par le rayonnement d'étoiles jeunes et massives.

♦ les nuages denses ou moléculaires : ils sont dus à une coalescence de nuages diffus. Leur température est plus basse que celle des nuages diffus (10 à 20K) et leur densité est plus importante ( $10^3$  à  $10^5$  particules/cm<sup>3</sup>). Ils sont opaques aux rayons ultraviolets permettant ainsi aux molécules de se former et de survivre. Ces nuages peuvent être le siège de formations d'étoiles.

♦ le milieu coronal : il est selon toute vraisemblance un gaz constitué de restes d'explosions de supernovae. Ce milieu étant très chaud ( $5 \cdot 10^5$  à  $10^6$  K), aucune molécule ne peut y exister. Les atomes sont ionisés plusieurs fois à cause des collisions, on peut citer l'exemple de O<sup>5+</sup>.

♦ les enveloppes circumstellaires et les nébuleuses planétaires : ce sont des zones gazeuses assez chaudes au voisinage de certaines étoiles qui y éjectent des matériaux moléculaires.

Tableau 2 : Différentes régions du milieu interstellaire

	Températures (K)	Nombre de particules par cm <sup>3</sup>	Composantes typiques
Nuages diffus (région HI)	100	100	H, CO, OH, CH
Région HII	10000	100-1000	H <sup>+</sup> , ions atomiques
Nuages denses	10-20	1000-100000	Molécules
Milieu coronal	10 <sup>5</sup> -10 <sup>6</sup>	10 <sup>2</sup> -10 <sup>3</sup>	Atomes plusieurs fois ionisés (O <sup>5+</sup> )
Enveloppes circumstellaires	10-1500	10 <sup>11</sup>	Molécules
Nébuleuses planétaires	10000(et plus)		Ions atomiques
Atmosphère terrestre	300	10 <sup>19</sup>	
Conditions expérimentales	4-300	10 <sup>10</sup>	

### III. Détection des molécules interstellaires

Les molécules interstellaires révèlent leur présence par leurs signatures spectrales en absorption ou en émission. Leurs spectres s'étendent de l'ultraviolet lointain à la région des microondes [1].

#### III.1. Spectres ultraviolets et visibles

Les spectres ultraviolets et visibles sont dus à des transitions électroniques. Ils sont observés en absorption dès qu'il existe une source de radiation très intense, généralement une étoile dans l'environnement du nuage moléculaire. Ainsi, les premières molécules CH [2], CH<sup>+</sup> [3] et CN [2] ont été détectées par leurs raies ultraviolettes aux environs de 4300 Å, 4232 Å et 3875Å respectivement dans le spectre de l'étoile ζ ophiuchi. Plus tard, l'ion CS<sup>+</sup> [4] a été identifié par sa raie aux environs de 6700 Å obtenue dans le spectre visible de la même étoile. Les spectres

ultraviolets de H<sub>2</sub> [5], CO [6] et OH [7] ont pu être observés à partir de mesures effectuées hors atmosphère terrestre au moyen d'un spectromètre placé à bord du satellite Copernicus.

### **III.2. Spectres infrarouges**

Les spectres infrarouges correspondent à des transitions vibrationnelles. Ils sont observés en émission. Compte tenu de la très basse température du milieu interstellaire, les molécules sont en général dans leur état vibrationnel fondamental. Cependant, la présence d'une étoile dans l'environnement du nuage moléculaire provoque l'augmentation de la température permettant ainsi l'excitation des niveaux vibrationnels et par suite l'obtention des spectres infrarouges. Comme pour les spectres ultraviolets et visibles, les spectres infrarouges ne sont généralement pas observables à partir de la terre. C'est l'emploi de satellites qui a permis d'obtenir le spectre infrarouge d'émission quadripolaire de H<sub>2</sub> [8] et les spectres IR de CO [9] et C<sub>2</sub> [10].

### **III.3. Spectres radio**

Les spectres radio résultant des transitions rotationnelles sont observés en absorption et en émission. Ils ont permis la plupart des découvertes de molécules interstellaires. Le tableau 3 donne la liste des molécules interstellaires connues à ce jour. Parmi ces molécules, 11% sont des cations, 21% des radicaux libres avec un nombre impair d'électrons, 27% des composés sans aucun atome de carbone, 62% des composés formés d'atomes légers (hydrogène, carbone, azote, oxygène). Le tableau 3 montre que la majorité des molécules sont aliphatiques (chaînes ouvertes), on ne compte que trois édifices cycliques à trois chaînons (C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H et SiC<sub>2</sub>). Ce nombre va certainement augmenter si l'hypothèse des hydrocarbures aromatiques polycycliques se confirme. Une variété de molécules oxygénées est présente dans le milieu interstellaire : aldéhydes, alcools, acides, esters. Les molécules azotées sont pour la

plupart de type cyané  $R-C\equiv N$  ou isocyané  $R-N=C$ . Il apparaît dans le tableau 3, des molécules carbéniques où l'atome de carbone possède une valence de deux au lieu de quatre comme dans la majorité des cas sur terre. Enfin, il convient de noter qu'à cette liste de molécules interstellaires, on doit ajouter les espèces substituées isotopiques où H est remplacé par D dans les molécules HD, HDO, DCN,  $DCO^+$ ,  $C_2D$ ,  $C_3HD$ , etc.,  $^{12}C$  par  $^{13}C$  dans les molécules  $^{13}CO$ ,  $^{13}CN$ ,  $H^{13}CN$ ,  $H^{13}CO^+$ ,  $H_2^{13}CO$ , etc. et  $^{16}O$  par  $^{18}O$  dans les molécules  $C^{18}O$ ,  $HC^{18}O^+$ ,  $H_2^{18}O$ , etc. .

Tableau 3 : liste des molécules interstellaires et circumstellaires identifiées jusqu'à la fin 2000.

<b>Radicaux libres</b>				
CH	NH <sub>2</sub>	OH	SH	PC
CH <sub>3</sub>	CN		NS	MgCN
C <sub>2</sub> H	H <sub>2</sub> CN			MgNC
C <sub>3</sub> H	H <sub>2</sub> CCN			SiH
C <sub>3</sub> H-cyc	C <sub>3</sub> N			
C <sub>4</sub> H	C <sub>4</sub> N			
C <sub>5</sub> H	C <sub>5</sub> N			
C <sub>6</sub> H				
C <sub>7</sub> H				
C <sub>8</sub> H				

<b>Molécules neutres</b>				
H <sub>2</sub>	NH    NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> S	SiH <sub>4</sub>
CH <sub>2</sub>	NO	CO	CS	SiC
CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> S	SiC <sub>2</sub> -cyc
C <sub>2</sub>	HCN	C <sub>3</sub> O	C <sub>3</sub> S	SiC <sub>4</sub>
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	HNC	C <sub>5</sub> O	C <sub>5</sub> S	SiN
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	HNO	HCO	H <sub>2</sub> CS	SiO
C <sub>3</sub>	HNCO	H <sub>2</sub> CO	CH <sub>3</sub> SH	SiS
C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> -cyc	HNCH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O-cyc	SO	PN
C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> -lin	H <sub>2</sub> NCHO	HCOOH	SO <sub>2</sub>	HCl
CH <sub>3</sub> C≡CH	CH <sub>3</sub> CN	CH <sub>3</sub> OH	OCS	NaCl
C <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub> CN	CH <sub>2</sub> CO	HNCS	AlCl
C <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> NC	CH <sub>3</sub> CHO		KCl
C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	HC <sub>3</sub> N	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO		NaCN
CH <sub>3</sub> (C≡C) <sub>2</sub> -H	CH <sub>2</sub> CHCN	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH		HF
	CH <sub>3</sub> CCCN	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>		AlF
	HC <sub>5</sub> N	CH <sub>3</sub> OCHO		SiCN
	HC <sub>7</sub> N	CH=C-CHO		MgCN
	HC <sub>9</sub> N			MgNC
	HC <sub>11</sub> N			SiC <sub>3</sub>
<b>Cations moléculaires</b>				
H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	N <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	CO <sup>+</sup>	HCS <sup>+</sup>	
CH <sup>+</sup>	HCNH <sup>+</sup>	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	SO <sup>+</sup>	
PAH <sup>+</sup>	HC <sub>3</sub> NH <sup>+</sup>	HCO <sup>+</sup>		
		HOC <sup>+</sup>		
		HOCO <sup>+</sup>		
		H <sub>2</sub> COH <sup>+</sup>		

## IV. La chimie du milieu interstellaire

Il est admis que les molécules interstellaires sont formées par synthèse à partir de constituants simples, plutôt que par destruction d'édifices plus complexes. Par contre, ce dernier mécanisme serait proposé pour la formation de certains petits grains et peut-être même de petits systèmes aromatiques. Les molécules interstellaires peuvent aussi être les produits de réactions stellaires, éjectés ensuite dans le milieu interstellaire. Cependant, ces voies de formation ne sont pas majoritaires et l'on considère essentiellement que les molécules interstellaires se forment *in situ* dans les nuages interstellaires à partir d'atomes et d'ions qui se combinent pour former des molécules de plus en plus complexes.

Les processus de la chimie interstellaire ont lieu soit en phase gazeuse soit sur grains.

### IV.1. Processus en phase gazeuse

Les conditions de température et de densité particulières du milieu interstellaire ainsi que la présence des radiations ultraviolettes, imposent un ensemble de règles pour que les processus en phase gazeuse puissent s'effectuer :

- ♦ la très basse température, impose aux réactifs d'être dans leur état électronique et vibrationnel fondamental. Les réactions endothermiques ou exothermiques avec barrière d'activation c'est-à-dire celles qui nécessitent un apport d'énergie extérieure sont exclues.

- ♦ la très basse densité entraîne que les processus soient binaires, ce qui exclut la présence d'un troisième corps qui permettrait d'apporter une énergie à la réaction ou au contraire d'emporter une énergie dégagée sans émission de photon par la réaction. Aussi, les processus trop exothermiques sont exclus car ils ne peuvent dégager leur énergie qu'en détruisant le produit formé.

- ♦ les réactions avec l'hydrogène atomique ou moléculaire sont prédominantes car l'hydrogène est mille à un million de fois plus abondant que les autres espèces.

- ♦ la présence du champ de radiation ultraviolet convertit certains atomes en ions dans les régions diffuses et détruit les molécules qui s'y trouvent par photodissociation ou photoionisation.

- ♦ l'espace interstellaire est parcouru par un rayonnement appelé rayonnement cosmique. Il est constitué de diverses particules (principalement des protons) provenant probablement des explosions de supernovae. Ce rayonnement de haute énergie, ionise les atomes dont le potentiel d'ionisation est supérieur à 13.595eV (l'azote par exemple). Il est ainsi à l'origine de l'ionisation de l'hydrogène atomique et moléculaire qui initie la plupart des réactions interstellaires.

## **IV.2. Processus sur grains**

Les processus en phase gazeuse n'expliquent pas la formation de certaines molécules, c'est pourquoi des processus sur grains ont été envisagés [11]. Ainsi, la molécule de dihydrogène, la plus abondante des molécules interstellaires ne peut pas se former en phase gazeuse : la réaction étant exothermique, l'énergie libérée est évacuée en détruisant la molécule H<sub>2</sub> formée. Une des hypothèses de sa formation est que les atomes d'hydrogène se collent à la surface des grains par des forces faibles de type Van der Waals (il s'agit d'une physisorption) se rencontrent, forment les molécules de dihydrogène qui ensuite sont expulsées des grains. L'énergie libérée lors de cette formation est adsorbée pour l'essentiel par le grain, le reste étant emporté avec H<sub>2</sub> sous forme d'énergie ro-vibrationnelle. Ce processus n'est pas spécifique de la molécule de dihydrogène et pourrait s'appliquer à des espèces plus complexes.

### IV.3. Principales réactions interstellaires

#### IV.3.1. Réactions entre espèce neutre et espèce ionique

##### IV.3.1.1. Réactions ions-molécules

Ces réactions sont très courantes dans la chimie interstellaire. Un grand nombre de données expérimentales (essentiellement établies à 300K) a montré que les constantes de vitesse de telles réactions ont un ordre de grandeur de  $10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  [12-14]. Cependant, lorsque les molécules possèdent un moment dipolaire permanent (  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CS}$  ), une augmentation d'un ou deux ordres de grandeur de la vitesse de réaction vers les basses températures est théoriquement prédite [15-18]. Les constantes de vitesses de réactions mettant en jeu  $\text{H}_3^+$  et une série de molécules polaires ont été calculées [19]. Certaines se sont avérées très grandes, de l'ordre de  $10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  à 10K. Des mesures en laboratoire confirment ces prévisions [20].

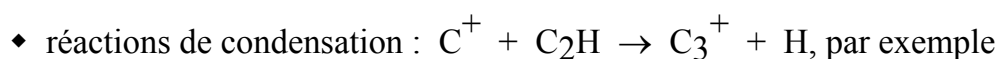
D'une manière générale, les réactions interstellaires ions-neutres peuvent être classées de la façon suivante :



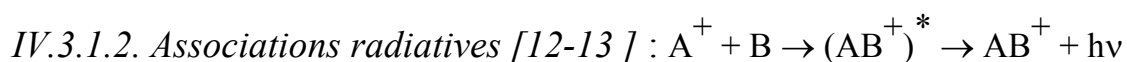
Cette réaction se produit facilement si elle est exothermique. Les valeurs des affinités protoniques (AP) indiquent les transferts possibles : dans ce cas si  $\text{AP}(\text{B}) > \text{AP}(\text{A})$ .



Cette réaction semble plus difficile à prévoir sans étude approfondie même dans un processus exothermique : pour certains transferts, la faiblesse des constantes de vitesse expérimentales suggère l'existence d'une barrière d'activation.



Ces réactions au cours desquelles se forment de nouvelles liaisons entre atomes lourds ( C, N, O,...) se font généralement avec élimination de H ou H<sub>2</sub>. Les hydrocarbures et les ions sulfurés participent activement à ce genre de processus.



La collision de deux atomes provoque rarement la formation d'une molécule car l'énergie libérée ne peut être emportée par un troisième corps. Si on élimine la fragmentation du produit, seule l'émission d'un photon au cours de la réaction peut évacuer le surplus d'énergie.

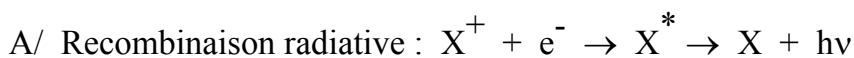
Les associations radiatives se font donc par l'intermédiaire d'un état excité moléculaire qui retrouve son état fondamental après émission d'un photon. Pour une efficacité maximale, la possibilité de transition radiative doit être aussi grande que possible : cela nécessite une transition dipolaire électrique permise entre l'état électronique excité et l'état fondamental de la future molécule ; il est également nécessaire que l'état excité soit attractif pour que la distance minimale d'approche soit la plus faible possible.

Des associations du type :  $A^+ + H_2 \rightarrow AH_2^+ + h\nu$  ont été observées en laboratoire mettant en évidence un état de transition  $(AH_2^+)^*$  [12]. Les mesures des constantes de vitesse déterminées à différentes températures ont permis une évaluation de leur grandeur dans le milieu interstellaire :  $2 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  [13]. Ces constantes sont très faibles comparées à celles des réactions présentées auparavant : mais cette faiblesse peut se trouver compensée par la très grande abondance de la molécule de dihydrogène, ce qui rendrait ce type de réaction non négligeable.

*IV.3.1.3. Recombinaison ion-électron [12-13 ]*

Les ions positifs peuvent se recombiner rapidement avec les électrons pour former des espèces neutres. Les réactions de recombinaison sont très exothermiques et l'énergie

est dissipée soit par émission d'un photon (recombinaison radiative) soit, plus fréquemment, par rupture d'une liaison (recombinaison dissociative).



On a longtemps cru que c'était le processus dominant de neutralisation des ions positifs, car il a été possible de mettre en évidence l'existence d'états de Rydberg hautement excités de H, He, C etc.

Cependant, il est maintenant clair que les ions atomiques réagissent sur des systèmes neutres pour donner des ions moléculaires bien plus rapidement qu'ils ne sont neutralisés.

B/ Recombinaison dissociative :

On distingue les recombinaisons dissociatives

- ♦ directes :  $XY^+ + e^- \rightarrow X + Y$
- ♦ indirectes :  $XY^+ + e^- \rightarrow (XY)^* \rightarrow X + Y$

La recombinaison directe induit une transition de l'état ionique initial vers un état répulsif de l'intermédiaire neutre correspondant, alors que la recombinaison indirecte passe par un état dissociatif excité de cet intermédiaire.

Un certain nombre de recombinaisons ion-électron ont été étudiées en laboratoire dans une gamme de températures variant de 95K à 300K [ 21-23]. Ces mesures ont montré une dépendance en  $T^{-1/2}$  et  $T^{-1/3}$  des constantes de vitesse.

Ainsi à  $T=100K$ , on attribue aux recombinaisons radiatives des constantes de vitesse de l'ordre de  $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  et aux réactions de recombinaison dissociative des constantes de vitesse comprises entre  $10^{-6}$  et  $10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  classant ces dernières parmi les processus les plus rapides du milieu interstellaire.

## IV.3.2. Réactions neutre-neutre [12], [21]

### *IV.3.2.1. Réactions espèce neutre-espèce neutre : $A + BC \rightarrow AB + C$*

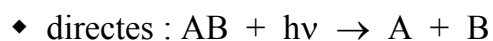
Longtemps négligées, ces réactions ont un rôle important dans la chimie interstellaire. Elles se produisent facilement entre un certain nombre d'atomes neutres ( N, O, C ) et radicaux ou molécules ( OH, NO, CO ). La dépendance de leurs constantes de vitesse en fonction de la température serait en  $T^{1/2}$ , conduisant à des valeurs de l'ordre de  $10^{-10}$ - $10^{-11}$   $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$  à la température du milieu interstellaire. Cependant, il existe des réactions dont les constantes de vitesse ne suivent pas cette dépendance en température ; dans ce cas, l'extrapolation des données expérimentales à 300K aux températures du milieu interstellaire n'est pas possible et un traitement spécifique tenant compte des barrières d'activation quand elles sont connues dans le calcul des constantes de vitesse est nécessaire.

### *IV.3.2.2. Réactions neutre-photon*

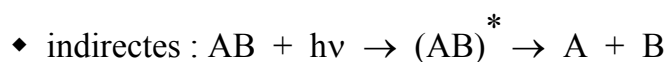
Les nuages interstellaires étant constamment exposés au rayonnement ultraviolet, les molécules peuvent être photodissociées ou photoionisées.

#### A/ Photodissociation

Les photodissociations peuvent être :



L'adsorption se fait directement vers un état répulsif de la molécule, la désexcitation radiative étant comparativement plus lente.



Elles peuvent se faire à travers des adsorptions discrètes dans des états électroniques liés. Si l'état excité et un état électronique répulsif se croisent, la molécule peut alors évoluer vers ce dernier et se dissocier. Il semble que ce soit le processus dominant de

la photodissociation de CO. L'état excité peut aussi interagir avec le continuum d'un état répulsif (processus important dans la dissociation de CH et OH), ou encore se désexciter spontanément vers le continuum d'un état inférieur, pour finalement donner les fragments, lesquels peuvent très bien se retrouver dans des états électroniquement, vibrationnellement ou rotationnellement excités.



Les photons les plus énergétiques ionisent l'hydrogène atomique. De ce fait, seules les espèces de potentiel d'ionisation inférieur à 13.595 eV pourront être ionisées une ou plusieurs fois dans les nuages diffus. Ainsi, C sera ionisé en  $C^+$  alors que N et O ne le seront que par action du rayonnement cosmique.

## **V. Chimie quantique et chimie interstellaire**

### **V.1. Chimie quantique et spectroscopie du milieu interstellaire**

La densité du milieu terrestre est de l'ordre  $10^{19}$  particules/cm<sup>3</sup>, les meilleurs vides atteignent actuellement  $10^{10}$  particules/cm<sup>3</sup>. En revanche, la densité du milieu interstellaire est de  $10^2$  à  $10^7$  particules/cm<sup>3</sup> suivant les types de nuages (tableau 2). Cette infime densité entraîne la survie de molécules exotiques : ions non neutralisés, radicaux libres non dimérisés etc. Ces molécules étant très instables dans les conditions terrestres, il est très difficile de les former puis de les isoler en laboratoire. Leurs spectres expérimentaux qui permettent leur identification compte tenu des observations astronomiques sont alors difficiles voire impossibles à réaliser.

Au contraire, se rapportant essentiellement à des systèmes isolés, l'approche de la chimie quantique est bien adaptée à ces conditions. Celle-ci peut avoir plusieurs rôles. Lorsque les porteurs possibles des raies observées sont suffisamment stables pour être formés et isolés en laboratoire, l'approche de la chimie quantique peut être un support aux expériences spectroscopiques. En effet, les spectres théoriques qu'elle fournit

sont de qualité tout à fait satisfaisante pour sélectionner un (ou quelques) porteur(s). Cette sélection a pour but d'aider et de guider le spectroscopiste qui aura à déterminer seulement les spectres expérimentaux des espèces retenues. Dans le cas contraire, c'est-à-dire le cas où les porteurs sont très instables et les spectres expérimentaux sont impossibles à réaliser, l'approche de la chimie quantique devient la seule alternative à l'identification des molécules interstellaires.

Enfin, dans la mesure où elle peut prédire des signatures spectrales, la chimie quantique peut, dans certains cas favorables, susciter le démarrage d'un programme d'observation de nouvelles espèces exotiques.

### V.1.1. Signatures radio

Comme il a été mentionné précédemment les spectres radio ont permis l'identification de la majorité des espèces interstellaires. L'interprétation de ces spectres nécessite la connaissance des constantes rotationnelles  $A_0$ ,  $B_0$  et  $C_0$  de la molécule dans son état vibrationnel fondamental. Les calculs de la chimie quantique effectués dans le cadre de l'approximation du rotateur rigide conduisent à des géométries d'équilibre et par suite aux valeurs  $A_e$ ,  $B_e$  et  $C_e$  des constantes rotationnelles à cette géométrie et ce, avec une précision de 1% [24]. Pour corriger l'effet vibrationnel du point zéro sur les constantes rotationnelles  $A_e$ ,  $B_e$  et  $C_e$ , plusieurs approches empiriques ont été utilisées. Toutes combinent les valeurs calculées aux valeurs expérimentales connues. La première approche a permis l'identification interstellaire de  $\text{HOCO}^+$ [25]. Appliquée directement aux constantes rotationnelles, cette technique de correction est basée sur la constance du rapport  $R$  pour des molécules isoélectroniques et de masses voisines dans un niveau de théorie donné. Ce rapport  $R$  étant égal à :

$$R = \frac{B_e^i}{B_0^i}$$

où  $B^i$  est l'une des constante A, B ou C.

Un rapport  $R_{\text{moyen}}$  a été calculé pour les isotopomères de  $\text{HNCO}$  et  $\text{HN}_3$  dont les spectres expérimentaux radio sont connus. Cette valeur a été ensuite utilisée pour

corriger les constantes rotationnelles des molécules  $\text{HOCO}^+$  et  $\text{HOCN}$  candidates à l'observation interstellaire suivant la relation :

$$B_0^i = B_e^i R_{moyen}$$

après correction, la précision obtenue est de l'ordre de 0.2 GHz. En comparant les fréquences de transition calculées à partir des constantes rotationnelles corrigées avec celles observées,  $\text{HOCO}^+$  est l'espèce retenue.

Une approche différente, basée sur la correction des paramètres géométriques, a conduit à des valeurs corrigées des constantes rotationnelles avec une précision de 0.2% à 0.4% [26]. Cette technique a été appliquée aux molécules  $\text{HOCO}^+$ ,  $\text{HOCS}^+$ ,  $\text{HSCO}^+$  et  $\text{HSCS}^+$  en vue d'une détection astronomique.

Une autre approche peut être utilisée quand on dispose d'une série de molécules. Celle-ci est basée sur des techniques d'extrapolation. Dans la série  $\text{HC}_n\text{N}$ , les constantes de rotation expérimentales satisfont la relation suivante [27]:

$$B_0 = a + b B_e (\text{théorique}) + c B_e (\text{théorique})^2$$

La connaissance des  $B_0$  et  $B_e$  des premières molécules de la série permet la détermination des coefficients  $a$ ,  $b$  et  $c$  utilisés pour corriger les constantes rotationnelles des autres molécules de la série. Ainsi, ont été prédites celles des molécules  $\text{HC}_{13}\text{N}$  et  $\text{HC}_{15}\text{N}$ .

Dans la série  $\text{C}_n\text{H}$ , et lorsque  $n$  augmente, le rapport  $B_0/B_e$  converge vers une constante. Sa valeur a rendu possible la prédiction des constantes rotationnelles de  $\text{C}_n\text{H}$  pour  $n=7-10$  avec une précision de 0.1% [28]. Ces constantes sont à la base de la détermination des spectres expérimentaux de  $\text{C}_7\text{H}$  [29],  $\text{C}_8\text{H}$  [30] et  $\text{C}_9\text{H}$  [31]. De plus, elles ont permis la détection spatiale de  $\text{C}_7\text{H}$  [32] et  $\text{C}_8\text{H}$  [33].

### V.1.2. Signatures Infrarouges (IR)

Pour la détection des molécules interstellaires les signatures spectrales IR sont complémentaires des signatures radio, aussi bien dans le cas des molécules individuelles que dans une série de molécules. De plus, elles ont l'avantage de caractériser les groupes de fonction dans une molécule. Cependant, les valeurs des

fréquences calculées ab-initio sont entachées d'erreurs qui proviennent, d'une part, de l'évaluation plus ou moins précise de la corrélation électronique, d'autre part, de la non-prise en compte de l'anharmonicité vibrationnelle. La reproduction correcte des fréquences IR observées ou expérimentales nécessite donc une correction des fréquences calculées. Cette correction peut être effectuée, soit directement sur les fréquences elles-mêmes, soit sur la matrice des constantes de force avant diagonalisation pour obtenir les fréquences. Dans les deux cas, la grandeur en question (fréquence ou constante de force) est multipliée par un facteur d'échelle prédéterminé censé corriger à la fois le déficit de la théorie électronique et l'approximation purement harmonique ; ce facteur est déduit de comparaisons de valeurs calculées et expérimentales d'un certain nombre de molécules [34].

Divers types de facteurs d'échelle sont utilisés. Le premier type est un facteur universel qui est le même pour toutes les fréquences ou toutes les constantes de force mais bien entendu, dépend de la méthode théorique utilisée. Le facteur d'échelle qui corrige les fréquences est obtenu à partir de la moyenne du rapport suivant :

$$\frac{\Delta E_{0 \rightarrow 1}(i)_{\text{experimental}}}{\nu(i)_{\text{théorique}}}$$

où  $\Delta E_{0 \rightarrow 1}(i)_{\text{experimental}}$  représente l'énergie de la transition observée 0→1 du ième mode de vibration et  $\nu(i)_{\text{théorique}}$  est la fréquence harmonique calculée. A titre d'exemple, si l'on prend un facteur de 0.89 dans un calcul simple de type HF/6-31G\* cela conduit à des erreurs de l'ordre de 50cm<sup>-1</sup> par rapport à l'expérience [35].

Le deuxième type de facteur d'échelle est variable et est fonction du type de mode de vibration envisagée. On peut distinguer ainsi les modes d'élongation des modes de déformation et, pour les molécules planes, les modes de déformation dans le plan et hors du plan. Par exemple, dans un calcul MP2/6-311++G\*\*, les facteurs d'échelle appliqués aux constantes de force correspondant aux fréquences d'élongation des liaisons CH et CC sont respectivement de 0.81 et 0.83 et aux autres fréquences de 0.80 [36]; ce qui conduit à des précisions inférieures à 5cm<sup>-1</sup> par rapport aux valeurs expérimentales.

Ainsi, suivant la sophistication du calcul initial et la précision finale requise, la correction des fréquences ou des constantes de force peut être soit uniforme (en utilisant un facteur d'échelle universel) soit dépendante du type de vibration. Il faut cependant noter que l'utilisation du deuxième type de facteur d'échelle implique une détermination théorique des modes de vibration associés aux fréquences, connaissance par ailleurs fort utile pour l'interprétation des spectres expérimentaux.

Une troisième manière de corriger les fréquences de vibration est d'utiliser un facteur d'échelle selon leur ordre de grandeur ; ce type de correction ne semble pas reposer sur un critère théorique mais plutôt sur l'observation de nombreux résultats ; cependant les seuils qui séparent les différentes zones de facteurs d'échelle correspondent aussi en général à des types de vibrations particulières. On peut citer l'exemple de calculs B3LYP/6-31G\* où les fréquences inférieures à  $1000\text{cm}^{-1}$  (c'est-à-dire essentiellement des vibrations impliquant des déformations de cycle) sont corrigées par un facteur égal à 1.0620 alors que toutes les autres (celles supérieures à  $1000\text{cm}^{-1}$ ) sont affectées d'un facteur égal à 0.9945 [34].

Du point de vue astrophysique, depuis presque un siècle, de nombreuses bandes infrarouges non identifiées (UIR pour Unrestricted InfraRed bands) sont observées en émission entre 2 et  $15\ \mu\text{m}$  dans tout l'espace interstellaire. Elles ont suscité de la part de la communauté un important travail mais leur origine est encore sujette à controverses : selon certains auteurs, les porteurs responsables de ces émissions pourraient être des hydrocarbures polycycliques aromatiques (PAH pour Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) [37,38] mais les charbons et les carbones amorphes ont également été proposés comme responsables de ces bandes [39]. Ainsi, un des problèmes d'actualité en astrochimie reste l'identification de ces bandes IR.

### V.1.3. Signatures Visibles et UltraViolettes (V-UV) [40,41]

Comme pour les UIR, l'origine des nombreuses (>200) bandes diffuses interstellaires (DIB pour Diffuse Interstellar Bands), observées en absorption du proche infra-rouge à l'ultraviolet dans nombre de spectres d'étoiles rougies, reste inconnue ; sont-elles dues à des PAH ionisés, à de longues chaînes carbonées, à des porphyrines, ou autres

composés ?. La comparaison des spectres observés, des spectres expérimentaux et des spectres théoriques V-UV ont pour but d'élucider ce problème. Les approches théoriques peuvent être soit semi-empiriques soit ab-initio , mais la calibration de ces résultats, afin de diminuer les marges d'incertitudes, est ardue et non standard, d'autant que le nombre de molécules à traiter est important.

## **V.2. Chimie quantique et processus astrochimiques [42]**

La chimie quantique peut aussi s'appliquer à l'analyse des réactions interstellaires dont la réalisation expérimentale directe n'est pas sans difficulté. Cette analyse est basée sur une étude thermodynamique et cinétique.

L'étude thermodynamique suppose le calcul des différents constituants (réactifs et produits éventuels). La réaction la plus favorable thermodynamiquement est celle qui conduit au produit le plus stable.

L'étude cinétique est basée sur la construction des courbes de potentiel permettant la mise en évidence des intermédiaires réactionnels et des états de transition lors des processus. Ces courbes permettent d'assurer la faisabilité d'un processus en phase gazeuse par la non-existence d'une barrière de potentiel le long du chemin réactionnel. Ensuite, leur utilisation dans les traitements collisionnels permet de déduire les constantes de vitesse des réactions étudiées, paramètres très sensibles des modèles astrochimiques.

La précision obtenue sur les courbes de potentiel calculées dépend de nombreux facteurs classiques : qualité de l'évaluation de la corrélation (par exemple à travers les choix de la dimension de l'interaction de configuration , de la qualité de la base ...), correction des artefacts (comme la BSSE ou l'incohérence de taille (size-consistency error)) ; mais le point à garder en mémoire dans ce type d'études est le futur de ces courbes c'est-à-dire que leur précision doit être reliée au type d'utilisation qui en est faite (par exemple les zones de croisement de voies différentes sont cruciales dans la détermination des rapports de branchement alors que des zones loin de toute interaction ont une importance toute relative).

## VI. Références

- [1] J. Lequeux, E. Roueff, *Phys. Rep.* **200**, 241 (1991)
- [2] A. McKellar, *Publ. Astr. Soc. Pac.* **52**, 187 (1940)  
*Publ. Dom. Astr. Obs.* **7**, 251 (1941)
- [3] A.E. Douglas and G. Herzberg *Astrophys. J.* **94**, 381 (1941)  
W.S. Adams *Astrophys. J.* **109**, 354 (1949)  
V.J. Bortolot and P. Thaddeus, *Astrophys. J. Lett.* **155**, L17 (1969)
- [4] R. Ferlet, E. Roueff, M. Horani and J. Rostas, *Astron.astrophys.* **125**, L5 (1983)
- [5] G.R. Carruthers, *Astrphys. J. Lett.* **166**, L81 (1970)  
B.D. Savage, R.C. Bohlin, J.F. Drake and W. Budich, *Astrophys. J.* **216**, 291 (1977)
- [6] A.M. Smith and T.P. Stecher, *Astrophys. J. Lett.* **164**, L43 (1971)
- [7] J.A. Black and A. Dalgarno, *Astrophys. J. Lett.* **15**, 79 (1973)
- [8] T.N. Gauthier III, U. Fink, R.R. Treffers and H.P. Larson, *Astrophys. J. Lett.* **207**, L129 (1976)
- [9] T. Geballe, E.R. Wollman and D.M. Rank, *Astrophys. J.* **183**, 499 (1973)
- [10] S.P. Souza and B.L. Lutz, *Astrophys. J. Lett.* **216**, L49 (1977)  
F.H. Chaflee and B.L. Lutz, *Astrophys. J. Lett.* **221**, L91 (1978)
- [11] D.A. Williams, in “Dust and Chemistry in Astronomy“ (1993)  
T.J. Millar D.A. Williams Eds, Chap. 7, Inst. Phys. Publ. Bristol
- [12] E. Herbst and W. Klemperer, *Astrophys. J.* **185**, 505 (1973)
- [13] A. Dalgarno, F. Masnou-Seeuws and R.W.P. McWhirter ,“Atomic and molecular processes in astrophysics”. Swiss Society of Astronomy and Astrophysics, fifth advanced course, Saas-fee (1975)
- [14] W.W. Duley, D.A. Williams (1984) “ Intersellar Chemistry” Acad. Press.  
London
- [15] K. Sakimoto and K. Takayanagi, *J. Phys. Soc. Japan.* **48**, 2076 (1980)
- [16] W.T. Chesnavich, T. Su and M.T. Bowers, *J. Chem. Phys.* **72**, 2641 (1980)

- [17] D.R. Bates Proc. R. Soc. London A **384**, 289 (1982)
- [18] D.C. Clary, Molec. Phys. **54**, 605 (1985)
- [19] N.G. Adams, D. Smith and D.C. Clary, Astrophys. J. Lett. **296**, L31 (1985)
- [20] J.B. Marquette, B.R. Rowe, G. Dupeyrat, G. Poissant and C. Rebrion, Chem. Phys. Lett. **122**, 431 (1985)
- [21] S.S. Prasad and W.T.Jr. Huntress, Astrophys. J. Suppl. Series. **43**, 1, (1980)
- [22] D.S. Smith and N.G. Adams, Astrophys. J. Lett. **284**, L13-L16 (1984)
- [23] E. Alge, N.G. Adams and D.Smith, J. Phys. B.: Atom. Molec. Phys. **16**, 1433 (1983)
- [24] P. Botschwina, M. Horn, J. Flügge, S. Seeger, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **98**, 2219 (1993)
- [25] D.J. De Frees, G.H. Loew, A.D. McLean, Astrophys. J. **254**, 405 (1982)
- [26] P. Taylor, M. Scarlett, Astrophys. J. Lett. **293**, L49 (1985)
- [27] D.J. De Frees, A.D. McLean, Chem. Phys. Lett. **158**, 540 (1989)
- [28] F. Pauzat, Y. Ellinger, A.D. McLean, Astrophys. J. **369**, L13 (1991)
- [29] M.C. Travers, M.C. McCarthy, C.A. Gottlieb, P. Thaddeus, Astrophys. J. **465**, L77 (1996)
- [30] M.C. McCarthy, J.M. Travers, P. Kalmus, C.A. Gottlieb, P. Thaddeus, Astrophys. J. **467**, L125 (1996)
- [31] M.C. McCarthy, M.J. Travers, A. Kovacs, C.A. Gottlieb, P. Thaddeus, Astron. astrophys. **309**, L31 (1996)
- [32] J. Cernicharo, M. Guelin, Astron. astrophys. **309**, L27 (1996)
- [33] M. Guelin, J. Cernicharo, J. Travers, et al., Astron. astrophys. **317**, L1 (1997)
- [34] D.J. DeFrees and A.D. McLean, J. Chem. Phys. **82**, 333 (1985)
- [35] A. P. Scott and L. Radom, J. Chem. Phys., **100**, 16502 (1996)
- [36] D. Talbi and F. Pauzat, Chem. Phys. Lett. **244**, 269 (1995)
- [37] F. Pauzat, D. Talbi and Y. Ellinger, Astron. astrophys. **319**, 318 (1997)
- [38] Y. Ellinger, F. Pauzat and B.H. Lengsfeld, THEOCHEM **458**, 203 (1999)
- [39] R. Papoular, J. Conrad, M. Giuliano, J. Kister and G. Mile, Astron. astrophys. **217**, 204 (1989)

- [40] O. Parisel, G. Berthier and Y. Ellinger, *Astron. astrophys.* **266**, L1 (1992)
- [41] J. Szczepanski, M. Vala, D. Talbi, O. Parisel and Y. Ellinger, *J. Chem. Phys.* **98**, 4494 (1993)
- [42] D. Talbi, *Chem. Phys. Lett.* **321**, 291 (1999)

## *Chapitre III*

### *Contribution théorique à la recherche des dioxydes polycarbonés $C_nO_2$ dans le milieu interstellaire*

#### **I. Introduction**

L'abondance cosmique de l'hydrogène est de loin supérieure à celle des autres espèces interstellaires. Sous ses formes ionisées,  $H^+$  et  $H_3^+$ , il donne lieu à des processus de protonation qui s'effectuent très souvent sans ou avec une petite barrière d'activation. Ces processus très importants dans la synthèse des espèces interstellaires, conduisent à des formes protonées, certaines connues depuis longtemps ( $HCO^+$ ,  $HCS^+$ ,  $HNN^+$ ) et d'autres plus récemment ( $HOCO^+$ ,  $HCNH^+$ ,  $HOC^+$ ), la dernière forme identifiée étant  $HCCCNH^+$ .

Les formes protonées jouent deux rôles importants. D'une part, elles peuvent être utilisées comme indicateurs de leurs parents neutres dont la détection directe n'est pas possible à cause de la faible intensité du moment dipolaire ou de son absence pour des raisons de symétrie. Dans ce contexte, nous pouvons citer deux exemples de détections indirectes : ceux de  $N_2$  et  $CO_2$  grâce à la détection de  $HNN^+$  et  $HOCO^+$ . D'autre part, leur abondance permet d'estimer celle de leurs parents neutres à partir d'un ajustement de la modélisation chimique. Cependant cette estimation est délicate car elle nécessite la considération de tous les isomères protonés possibles ; ainsi, s'il n'y a pas de problème pour  $N_2$ , la question se pose pour  $CO$  qui a deux sites de protonation non équivalents et dont les produits d'addition  $HCO^+$  et  $COH^+$  ont tous les deux été observés bien que  $HCO^+$  soit plus stable de 39.2kcal/mole selon les calculs B3LYP/6-311G\*\*.

Par ailleurs, l'existence inattendue de longues chaînes (du type  $C_nH$ ,  $C_nO$ , ...) dans l'espace interstellaire oriente la recherche de nouvelles espèces vers de nouvelles familles. Ainsi dans les schémas astrochimiques, l'existence de dioxydes polycarbonés

$C_nO_2$  est probable. Mais ces molécules sont inobservables directement en radio du fait de leur symétrie et donc de leur moment dipolaire nul (voire très faible dans le cas des faibles écarts à la symétrie). La recherche de l'existence de leurs formes protonées est donc la seule possibilité de les observer. Dans cette optique, une étude théorique fournissant les constantes spectroscopiques nécessaires à cette recherche a donc été entreprise.

La présente étude considère la possibilité d'existence de  $OC_nO$  dans un environnement de faible densité. Le premier composé de la série est  $CO_2H^+$ . Des approches interdisciplinaires ont permis son identification dans l'espace. En commençant par l'observation des lignes radio [1], une étude théorique a été entreprise en vue de déterminer l'espèce qui leur correspond. Deux candidats ont alors été retenus  $HOCO^+$  et  $HNCO$  [2]. La preuve finale d'identification de l'ion  $HOCO^+$  provient du spectre expérimental submillimétrique [3,4]. Ce résultat a été confirmé par le spectre expérimental infrarouge [5]. Les autres termes de la série n'ayant pas été traités, ce chapitre a pour but d'étudier toutes les possibilités de protonation de  $OC_nO$  où  $n$  prend les valeurs de 2 à 8 [6,7]. Pour chaque valeur de  $n$ , la stabilité relative des isomères protonés ainsi que celle par rapport aux fragments déjà identifiés dans le milieu interstellaire seront examinées. En vue de permettre leur identification astronomique, les constantes de rotation et les moments dipolaires seront estimés. Pour compléter les signatures spectrales dans le domaine des courtes longueurs d'onde, les spectres infrarouges seront aussi calculés.

## II. Choix de la méthode de calcul

Les constantes de rotation étant à la base de la détection astronomique, le choix de la méthode est réalisé de manière à les reproduire au mieux. Ce choix est accompli en deux étapes. Dans la première, une série de calculs est réalisée sur le système  $HOCO^+$  dont les constantes rotationnelles expérimentales sont connues. Le but de cette étape est de définir le niveau de la théorie le plus précis, en d'autres termes, celui dont les résultats sont les plus proches des valeurs expérimentales. Le niveau sélectionné est alors appliqué à la série  $C_nO$  similaire à la série  $C_nO_2$  du point de vue des structures électroniques et des

masses. Cette deuxième étape est destinée à estimer les incertitudes des constantes spectroscopiques calculées.

## II. 1. Tests sur HOCO<sup>+</sup>

L'ion HOCO<sup>+</sup> a fait l'objet de plusieurs travaux. Sur le plan théorique, les études ont montré que la forme O-protonée est la plus stable [9-12]. Frish et al. [10] ont montré que seul l'isomère O-protoné est produit par l'addition d'un H<sup>+</sup> sur CO<sub>2</sub> et ce, dans différentes conditions expérimentales. Yu et al. [11] ont étudié le réarrangement du proton entre le carbone et l'oxygène et ont obtenu une barrière énergétique de 8.47kcal/mole à partir d'un calcul assez élaboré, à savoir MCSCF.

Dans cette étude, nous nous sommes principalement intéressés à la détermination de la géométrie d'équilibre et des constantes rotationnelles de HOCO<sup>+</sup>. Plusieurs calculs de type ab initio et DFT ont été effectués. Les calculs ab initio ont été faits à plusieurs niveaux : MP2, MP3, MP4 et CCSD(T). Les calculs DFT ont été effectués au moyen de la fonctionnelle B3LYP. Dans tous ces calculs, la base 6-311G\*\* a été employée. Pour le niveau CCSD(T) et les calculs DFT, deux bases de dimension étendue (6-311++G\*\* et Aug-cc-pVTZ) ont également été utilisées. Les résultats théoriques ainsi que les constantes rotationnelles expérimentales tirées du spectre submillimétrique sont donnés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Energies et constantes spectroscopiques de OCOH<sup>+</sup>

methode/ base	énergie (u.a.)	moment dipolaire (D)	Contantes rotationnelles (GHz)

			A	B	C
ab initio					
HF/6-31G*	-187.844278	3.391	821.380	11.0700	10.9228
HF/6-311G**	-187.904470	3.361	813.175	11.2230	11.0702
MP2(FC)/6-311G**	-188.416194	3.515	740.298	10.6641	10.5127
MP2/6-311G**	-188.472500	3.517	743.854	10.6806	10.5294
MP3(FC)/6-311G**	-188.402025	3.389	749.401	10.8927	10.7366
MP3/6-311G**	-188.459700	3.390	752.115	10.9077	10.7518
MP4/6-311G**	-188.502219	3.535	738.712	10.5515	10.4029
CCSDT/6-311G**	-188.435101	3.459	736.076	10.6797	10.5269
CCSDT/6-311++G**	-188.438841	3.435	734.701	10.6733	10.5205
CCSDT/Aug-cc-pVTZ	-188.555455	3.420	734.693	10.6738	10.5201
DFT					
B3LYP/ 6-311G**	-188.854658	3.393	797.402	10.8140	10.6693
B3LYP/ 6-311++G**	-188.856635	3.375	799.855	10.8083	10.6642
B3LYP/Aug-cc-pVTZ	-188.876190	3.301	793.385	10.8041	10.6590
Experimentales					
Bogey et al. 1986			788.629	10.7737221	10.6094435
			$\delta=3.070$	$\delta=0.0000087$	$\delta=0.0000089$
Bogey et al. 1984				10.7710	10.6120
				$\delta=0.010$	$\delta=0.010$

Dans le cas ab initio, la qualité des résultats augmente de HF à MP2 puis MP3 (les constantes rotationnelles  $A_e$ ,  $B_e$  et  $C_e$  calculées sans aucun facteur d'échelle au niveau MP3 sont les plus proches des valeurs expérimentales  $A_0$ ,  $B_0$  et  $C_0$ ). Le calcul MP4 est de moins bonne qualité que le MP2. Le calcul CCSD(T), qui est le plus sophistiqué, conduit à des résultats analogues à MP2. Une petite influence est notée lorsque la flexibilité de la base augmente. La méthode DFT conduit à de meilleurs résultats. Les calculs entrepris au moyen de la fonctionnelle B3LYP donnent les valeurs les plus proches des valeurs expérimentales. Une amélioration de la constante rotationnelle A est obtenue avec l'extension de la base. La différence entre les constantes calculées ( $B_e$ ) et les constantes rotationnelles expérimentales ( $B_0$ ) estimées à 0.5% peut être considérée comme provenant essentiellement de la contribution vibrationnelle dont l'évaluation dépasse le cadre de cette étude. Dans le tableau 2, sont rassemblées les géométries obtenues pour chaque type de calcul.

Tableau2 : Paramètres géométriques de OCOH<sup>+</sup>

méthode/ base	énergie (u.a)	géométrie (Ang. deg.)				
		OH	CO1	CO2	COH	OCO
HF/6-31G*	-187.844278	0.9743	1.2111	1.1021	121.011	175.745
HF/6-311G**	-187.904470	0.9675	1.2051	1.0933	120.054	176.093
MP2(FC)/6-311G**	-188.416194	0.9845	1.2282	1.1349	117.071	174.026
MP2/6-311G**	-188.472500	0.9842	1.2269	1.1340	117.249	174.099
MP3(FC)/6-311G**	-188.402025	0.9788	1.2234	1.1138	117.110	174.771
MP3/6-311G**	-188.459700	0.9783	1.2224	1.1130	117.247	174.839
MP4/6-311G**	-188.502219	0.9842	1.2330	1.1433	116.938	173.820
CCSDT/6-311G**	-188.435101	0.9837	1.2315	1.1301	116.704	174.170
CCSDT/6-311++G**	-188.438841	0.9843	1.2324	1.1300	116.670	174.056
CCSDT/Aug-cc-pVTZ	-188.555455	0.9843	1.2324	1.1300	116.669	174.040
B3LYP/ 6-311G**	-188.854658	0.9877	1.2187	1.1227	120.735	174.241
B3LYP/ 6-311++G**	-188.856635	0.9880	1.2191	1.1228	120.855	174.251
B3LYP/Aug-cc-pVTZ	-188.876190	0.9882	1.2203	1.1224	120.527	174.321

Dans le cas DFT/B3LYP, les longueurs et les angles de liaison convergent avec des différences inférieures à  $10^{-3}\text{\AA}$  et  $0.3^\circ$  respectivement. Ainsi, le calcul DFT/B3LYP a un double avantage ; d'une part il évite l'étape délicate du calibrage des paramètres géométriques et d'autre part, il est le moins coûteux, avantage fondamental compte tenu de la taille des molécules à étudier. A ce point, le problème de la base reste posé, et des tests supplémentaires sont nécessaires.

## II.2. Test sur C<sub>n</sub>O

Compte tenu des résultats précédents, les calculs ont été entrepris au moyen de la méthode DFT et de la fonctionnelle B3LYP. Deux bases ont été utilisées, la 6-311G\*\* et Aug-cc-pVTZ. Celles-ci ont été utilisées pour estimer la précision des résultats par rapport à l'expérience sur les singulets C<sub>3</sub>O [13], C<sub>5</sub>O, C<sub>7</sub>O, C<sub>9</sub>O[14] et les triplets C<sub>2</sub>O,

C<sub>4</sub>O, C<sub>6</sub>O, C<sub>8</sub>O[15]. Les calculs avec la dernière base ont été limités à n=6 (n étant le nombre de carbones). Les résultats présentés dans le tableau 3 montrent que les calculs effectués conduisent à des constantes de rotation à 1% d'erreur des valeurs expérimentales. La fonction B3LYP donne de meilleures valeurs que la fonctionnelle BLYP utilisée par Moazzen-Ahmedi et Zerbetto [16], ce qui est dû à une meilleure description des longueurs de liaison systématiquement surestimées dans le cas de la fonctionnelle BLYP. La comparaison des deux bases au niveau B3LYP montre que la base Aug-cc-pVTZ supposée pouvoir mieux rendre compte de la corrélation ne semble pas améliorer les résultats obtenus au moyen de la 6-311G\*\*. Ceci provient vraisemblablement du fait que les corrections vibrationnelles et centrifuges (négligées dans ces calculs) ont été compensées par le déficit de la corrélation électronique. On retrouve que le choix de la base n'est pas indépendant du choix de la méthode ; pour une méthode donnée, la base la plus sophistiquée n'est pas forcément la plus appropriée. Le meilleur choix pour cette étude est donc la méthode B3LYP/6-311G\*\*.

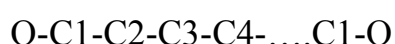
Tableau 3 : Constantes spectroscopiques expérimentales et théoriques de C<sub>n</sub>O dans leur état singulet (S) et triplet (T)

molécule	valeurs experimentales	valeurs calculées								
	Ohshima et al. [15]	cette étude [6] B3LYP/6-311G**			Moazzen-Ahmadi et Zerbetto [ 16] BLYP/6-311G**			cette étude [ 6] B3LYP/Aug-cc-pVTZ		
	B <sub>0</sub> (MHz)	Be (MHz)	ΔB%	μ (D)	Be (MHz)	ΔB%	μ (D)	Be (MHz)	ΔB%	μ (D)
CO S	57635.9660	58037.22	0.7	0.121				58154.55	0.9	0.095
C2O T	11545.5970	11578.94	0.3	1.354				11624.49	0.7	1.341
C3O S	4810.8864	4801.812	0.19	2.188	4715.053	2.0	2.191	4816.985	0.1	2.268
C4O T	2351.2625	2349.320	0.08	2.560	2310.456	1.7	2.577	2357.745	0.3	2.631
C5O S	1366.84709	1364.760	0.15	3.457	1343.801	1.7	3.376	1369.780	0.2	3.575
C6O T	849.75709	849.2431	0.06	3.661	836.548	1.6	3.630	852.3000	0.3	3.774
C7O S	572.94105	572.6526	0.05	4.585	564.262	1.5	4.417			
C8O T	400.64183	400.6327	0.00	4.729	394.931	1.4	4.629			
C9O S	293.73611	293.7576	0.01	5.694	289.600	1.4	5.421			

Une barre d'erreur peut être évaluée en comparant les valeurs calculées aux valeurs expérimentales. Les deux séries, singulet et triplet montrent que les résultats s'améliorent lorsque la longueur de la chaîne augmente. Dans le calcul B3LYP/6-311G\*\*, l'erreur décroît de 0.3% pour n=2 à 0.01% pour n=8-9. Un tel effet a déjà été observé dans la série C<sub>n</sub>H [17] où le rapport entre la valeur calculée et expérimentale tendait vers une valeur asymptotique.

### III. Résultats et discussion

La série OC<sub>n</sub>O présente une remarquable alternance d'états fondamentaux singulets et triplets selon que le nombre n des atomes de carbone est impair ou pair. Deux séries différentes peuvent être identifiées, l'une correspondant à n impair et l'autre à n pair. La première série présente un atome de carbone central à partir duquel les autres atomes sont disposés de manière symétrique. Dans cette série, (n+1)/2 isomères protonés sur les carbones et une forme protonée sur l'oxygène peuvent être envisagés. La deuxième série n'a pas d'atome central mais une liaison C=C centrale, n/2 isomères protonés sur les carbones et une forme protonée sur l'oxygène peuvent donc être considérés. Pour classer les isomères protonés, il semble approprié de numéroter le site de protonation par rapport à l'oxygène terminal comme indiqué sur la figure ci-dessous :



#### III.1. Produits d'addition protonés de OC<sub>2</sub>O

Des études théoriques antérieures ont montré que C<sub>2</sub>O<sub>2</sub> n'est lié qu'à l'état triplet [18]; à l'état singulet, cette molécule se dissocie en deux molécules CO [19]. Dans le tableau 4 sont rassemblées les énergies et les géométries optimisées ainsi que les figures des formes protonées (les angles dièdres valant 0° et 180° sont omis). Ce tableau montre que la protonation ne change pas la situation précédente. En effet, à l'état singulet, la protonation sur l'oxygène et sur le carbone conduisent respectivement aux complexes (CO, COH<sup>+</sup>) et (CO, HCO<sup>+</sup>), le dernier étant plus stable. Seuls les états triplets sont liés ;

cependant, étant des états excités, ils ne peuvent pas être candidats à une détection astronomique. Aussi l'espèce OC<sub>2</sub>O peut-elle être écartée de la série paire.

Tableau 4 : Géométries et énergies des produits protonés de C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

site de protonation	O		C	
	singulet	triplet	singulet	triplet
état				
géométrie (Ang.deg.)				
R (C1O1)	1.181	1.254	1.11	1.285
R (C2C1)	<b>2.489</b>	1.317	<b>2.523</b>	1.375
R (O2C2)	1.119	1.147	1.118	1.131
R (HO1)	0.991	0.982		
R (HC1)			1.087	1.103
<C2C1O1	108.	146.1	108.3	123.2
<O2C2C1	158.4	170.9	175.	178.1
<HO1C1	142.7	118.2		
<HC1O1			166.1	116.8
énergie (u.a.)	-226.87759	-226.87189	-226.94291	-226.85812

### III.2. Produits d'addition protonés de la série impaire

Les énergies, les moments dipolaires et les constantes rotationnelles des différents isomères protonés de  $OC_nO$  où  $n$  prend les valeurs 3, 5 et 7 à l'état singulet et triplet sont rassemblés dans les tableaux 5 et 6.

Tableau 5 : Energies, moments dipolaires et constantes spectroscopiques calculés des produits protonés de la série impaire à l'état singulet.

molécule	site de protonation	énergie (u.a.)	moment dipolaire (D)	constantes de rotation (GHz)		
				$A_e$	$B_e$	$C_e$
$C_3O_2H^+$	O	-265.05133	3.714	758.5184	2.1065	2.1007
	C1	-264.95947	3.546	31.5072	3.1687	2.9118
	C2	-265.09336	1.863	31.4587	2.6963	2.4835
$C_5O_2H^+$	O	-341.23942	3.871	715.4293	0.7671	0.7662
	C1	-341.16786	2.749	26.0129	0.9291	0.8970
	C2	-341.27995	1.734	17.7322	0.9314	0.8849
	C3	-341.20694	3.141	8.1494	1.3613	1.1665
$C_7O_2H^+$	O	-417.42585	3.955	695.4904	0.3659	0.3657
	C1	-417.37075	2.451	24.6723	0.4040	0.3975
	C2	-417.46737	1.699	13.6908	0.4215	0.4089
	C3	-417.36910	1.470	201.3007	0.3740	0.3733
	C4	-417.45944	1.362	6.7980	0.4630	0.4335

Tableau 6 : Energies, moments dipolaires et constantes spectroscopiques calculés des produits protonés de la série impaire à l'état triplet.

molécule	site de	énergie	moment	constantes de rotation (GHz)
----------	---------	---------	--------	------------------------------

	protonation	(u.a.)	dipolaire (D)	A <sub>e</sub>	B <sub>e</sub>	C <sub>e</sub>
C <sub>3</sub> O <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	O	-264.94498	4.065	117.8171	2.1973	2.1674
	C1	-264.96096	2.611	22.9702	3.0961	2.7284
	C2	-264.98066	3.726	14.1613	3.6571	2.9065
C <sub>5</sub> O <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	O	-341.15121	3.610	133.0432	0.7789	0.7755
	C1	-341.17976	2.672	27.7904	0.8667	0.8405
	C2	-341.19209	3.765	8.2660	1.2013	1.0489
	C3	-341.17579	1.774	6.7318	1.5005	1.2287
C <sub>7</sub> O <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	O	-417.35791	5.367	184.1765	0.3690	0.3683
	C1	-417.38513	3.307	28.8389	0.3901	0.3849
	C2	-417.39956	4.504	8.3991	0.4621	0.4380
	C3	-417.39113	2.041	11.4711	0.4185	0.4038
	C4	-417.38571	2.317	3.4162	0.5989	0.5096

La protonation du premier terme de la série, c'est-à-dire C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> peut conduire à trois isomères dont deux sont protonés sur les carbones et un sur l'oxygène. L'isomère le plus stable correspond au carbone central protoné à l'état singulet, en d'autres termes, à la protonation du deuxième carbone. Le deuxième isomère C-protoné est légèrement plus stable à l'état triplet. La forme O-protonée est plus stable à l'état singulet.

Quatre produits d'addition peuvent être considérés dans la protonation de OC<sub>5</sub>O ; trois isomères protonés sur les carbones et une forme protonée sur l'oxygène. Contrairement à C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, la forme C-central protonée n'est pas la plus stable. Cependant, en raisonnant sur le rang du carbone protoné, c'est encore la protonation du deuxième carbone à l'état singulet qui conduit à l'isomère le plus stable. Comme précédemment, les formes protonées sur le premier carbone et sur l'oxygène sont plus stables respectivement à l'état triplet et singulet.

Cinq produits d'addition peuvent être envisagés dans la protonation de OC<sub>7</sub>O ; quatre isomères protonés sur les carbones et une forme protonée sur l'oxygène. Le plus stable des isomères est toujours l'isomère C-protoné sur le deuxième carbone à l'état singulet. La forme O-protonée est plus stable à l'état singulet et le premier carbone protoné est

plus stable à l'état triplet. Dans le tableau 7 sont rassemblées les stabilités relatives des différents isomères ainsi que leurs stabilités par rapport aux formes dissociatives observées dans le milieu interstellaire.

Tableau 7 : Stabilités relatives des différents isomères protonés de la série impaire

$C_3O_2H^+$		$C_5O_2H^+$		$C_7O_2H^+$	
site protoné /état	énergie relative (kcal/mole)	site protoné /état	énergie relative (kcal/mole)	site protoné /état	énergie relative (kcal/mole)
C2 / S	0	C2 / S	0	C2 / S	0
O / S	26.4	O / S	25.4	C4 / S	5.
C2 / T	70.7	C3 / S	45.8	O / S	26.
C1 / T	83.1	C2 / T	55.1	C2 / T	42.5
C1 / S	84.0	C1 / T	62.9	C3 / T	47.8
O / T	93.1	C3 / T	65.4	C4 / T	51.2
		C1 / S	70.3	C1 / T	51.6
		O / T	80.8	C1 / S	60.6
				C3 / S	61.7
				O / T	68.7
formes dissociatives	énergie relative (kcal/mole)	formes dissociatives	énergie relative (kcal/mole)	formes dissociatives	énergie relative (kcal/mole)
$C_2O + HCO^+$	132.4	$C_4O + HCO^+$	134.2	$C_6O + HCO^+$	136.7
$H^+$	171.6	$C_4O + COH^+$	173.4	$C_6O + COH^+$	175.9
$C_3O_2 + H^+$	184.2	$C_5O_2 + H^+$	197.4	$C_7O_2 + H^+$	207.3
$C_2 + HOCO^+$	217.2	$C_4O + CO + H^+$	281.6	$C_6O + CO + H^+$	284.1
$C_2O + CO + H^+$	279.9				

Comme signalé précédemment, l'isomère protoné sur le deuxième carbone est le plus stable, le moins stable étant la forme O-protonée triplet. Toutes ces structures sont plus stables que les produits dissociatifs correspondants observés dans le milieu interstellaire ( $C_2O + HCO^+$ ;  $C_2O + COH^+$ ;  $C_2 + HOCO^+$ ;  $C_2O + CO + H^+$  etc.). En effet, le moins stable des produits d'addition de  $C_3O_2$  est plus bas énergétiquement que le plus stable des produits dissociatifs ( $C_2O + HCO^+$ ) de 39.3kcal/mole. Dans le cas de  $C_5O_2$  et  $C_7O_2$ , cette différence d'énergie est de 53.4kcal/mole et 68kcal/mole respectivement. Les géométries des différentes formes protonées sont rassemblées dans les tableaux 8, 9 et 10 (les angles

dièdres valant 0° ou 180° sont omis, la géométrie de l'isomère le plus stable est représentée en caractères gras). Le spectre infrarouge figure dans le tableau 11.

tableau 8 : Paramètres géométriques de C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>H<sup>+</sup>

molécule	C3O2H+					
	O		C 1		C2	
site de protonation						
état	singulet	triplet	singulet	triplet	<b>singulet</b>	triplet
géométrie (Ang. deg.)						
r (C1O1)	1.239	1.262	1.267	1.212	<b>1.127</b>	1.134
r (C2C1)	1.222	1.355	1.345	1.463	<b>1.359</b>	1.4
r (C3C2)	1.315	1.302	1.327	1.345	<b>1.359</b>	1.522
r (O2C3)	1.131	1.147	1.135	1.135	<b>1.127</b>	1.153
r (HO1)	0.98	0.98				
r (HC1)			1.089	1.093		
r (HC2)					<b>1.09</b>	1.085
< C2C1O1	174.6	126.2	79.7	109.9	<b>177.9</b>	162.3
< C3C2C1	179.8	157.9	155.7	136.7	<b>121.8</b>	118.
< O2C3C2	180.	176.8	174.3	171.5	<b>177.9</b>	134.6
< HO1C1	118.1	115.3				
< HC1O1			132.9	127.		
< HC2C1					<b>119.1</b>	122.1
< C3C2C1O1	174.4	-148.3	-87.9			
<O2C3C2C1	6.4	174.	-174.4			

Tableau 9 : Paramètres géométriques de C<sub>5</sub>O<sub>2</sub>H<sup>+</sup>

molécule	C5O2H+							
	O		C1		C2		C3	
site de protonation								
état	singulet	triplet	singulet	triplet	<b>singulet</b>	triplet	singulet	triplet
géométrie (Ang.deg.)								
r (C1O1)	1.252	1.258	1.23	1.207	<b>1.132</b>	1.13	1.142	1.142
r (C2C1)	1.223	1.331	1.388	1.462	<b>1.356</b>	1.402	1.322	1.337
r (C3C2)	1.317	1.268	1.282	1.266	<b>1.363</b>	1.367	1.359	1.423

r (C4C3)	1.237	1.281	1.259	1.276	<b>1.233</b>	1.297	1.359	1.423
r (C5C4)	1.309	1.299	1.308	1.306	<b>1.312</b>	1.308	1.322	1.337
r (O2C5)	1.137	1.148	1.141	1.141	<b>1.136</b>	1.152	1.142	1.142
r (HO1)	0.977	0.984						
r (HC1)			1.091	1.095				
r (HC2)					<b>1.09</b>	1.087		
r (HC3)							1.083	1.081
< C2C1O1	174.4	139.3	98.6	113.4	<b>178.4</b>	169.9	178.9	179.
< C3C2C1	179.4	161.7	164.1	164.	<b>121.7</b>	114.9	153.7	153.2
< C4C3C2	179.9	176.9	176.7	176.7	<b>177.9</b>	147.2	68.6	59.1
< C5C4C3	179.2	176.8	179.4	178.5	<b>179.7</b>	161.1	153.7	153.2
< O2C5C4	179.9	179.2	180.	179.7	<b>180.</b>	174.1	178.9	179.2
< HO1C1	116.1	116.7						
< HC1O1			129.2	126.2				
< HC2C1					<b>117.2</b>	119.5		
< HC3C2							145.7	139.4
< C3C2C1O1		156.2			<b>-176.3</b>			68.
< C4C3C2C1	172.9	-169.8						177.2
< C5C4C3C2	6.4				<b>-6.7</b>			-177.8
< O2C5C4C3	-176.7				<b>-104.5</b>			-64.5
<HC3C2C1								45.8

tableau 10 : Paramètres géométriques de  $C_7O_2H^+$

molécule	$C_7O_2H^+$									
site de protonation	O		C1		C2		C3		C4	
état	singulet	triplet	singulet	triplet	<b>singulet</b>	triplet	singulet	triplet	singulet	triplet
géométrie (Ang. deg.)										
r (C1O1)	1.26	1.269	1.216	1.205	<b>1.135</b>	1.131	1.15	1.155	1.14	1.148
r (C2C1)	1.222	1.311	1.424	1.464	<b>1.353</b>	1.388	1.297	1.288	1.306	1.308
r (C3C2)	1.321	1.267	1.256	1.246	<b>1.369</b>	1.349	1.308	1.357	1.238	1.251
r (C4C3)	1.238	1.29	1.284	1.298	<b>1.234</b>	1.275	1.325	1.35	1.359	1.376
r (C5C4)	1.308	1.276	1.284	1.279	<b>1.312</b>	1.287	1.284	1.264	1.359	1.376
r (C6C5)	1.243	1.27	1.258	1.262	<b>1.242</b>	1.272	1.259	1.275	1.238	1.251
r (C7C6)	1.304	1.297	1.304	1.304	<b>1.305</b>	1.298	1.301	1.296	1.306	1.308
r (O2C7)	1.141	1.149	1.144	1.143	<b>1.14</b>	1.153	1.144	1.148	1.14	1.148
r (HO1)	0.975	0.976								
r (HC1)			1.094	1.098						
r (HC2)					<b>1.089</b>	1.089				
r (HC3)							1.14	1.1		
r (HC4)									1.091	1.09
<C2C1O1	174.5	136.8	108.1	116.6	<b>178.8</b>	174.6	175.2	178.8	179.9	179.2
<C3C2C1	179.3	163.7	165.5	170.2	<b>121.3</b>	114.1	156.6	173.	180.	174.5
<C4C3C2	179.6	176.4	177.1	178.4	<b>178.2</b>	168.2	155.9	128.	178.1	169.2

<C5C4C3	179.9	179.1	180.	179.6	<b>179.9</b>	175.9	165.5	176.	122.7	112.
<C6C5C4	179.9	179.5	179.7	179.9	<b>180.</b>	178.8	175.9	179.3	178.1	169.2
<C7C6C5	179.3	178.8	179.9	179.7	<b>179.8</b>	177.2	179.9	179.6	180.	174.5
<O2C7C6	179.9	179.7	180.	179.9	<b>180.</b>	179.	179.9	179.9	179.9	179.2
<HO1C1	115.1	112.9								
<HC1O1			127.1	125.3						
<HC2C1					<b>116.9</b>	119.2				
<HC3C2							111.2	115.6		
<HC4C3									118.7	124.
<C3C2C1O1	-173.5									
<C4C3C2C1	174.7									
<C5C4C3C2	-36.8									
<C6C5C4C3	-148.5									

Tableau 11: Spectres Infrarouges des isomères les plus stables de la série impaire

C <sub>3</sub> O <sub>2</sub> H <sup>+</sup>				C <sub>5</sub> O <sub>2</sub> H <sup>+</sup>				C <sub>7</sub> O <sub>2</sub> H <sup>+</sup>			
singulet		triplet		singulet		triplet		singulet		triplet	
v (cm <sup>-1</sup> )	I (kcal/mol)	v (cm <sup>-1</sup> )	I (kcal/mol)	v (cm <sup>-1</sup> )	I (kcal/mol)	v (cm <sup>-1</sup> )	I (kcal/mol)	v (cm <sup>-1</sup> )	I (kcal/mol)	v (cm <sup>-1</sup> )	I (kcal/mol)
155	8	127	10	77	1	71	0	49	0	35	0
437	6	161	1	95	3	131	2	65	2	77	1
466	1	259	60	182	1	174	9	112	1	84	1
545	0	479	0	409	3	224	12	164	2	201	6
638	108	627	3	426	5	278	11	220	3	210	5
673	6	679	27	507	0	416	17	404	3	270	15
997	4	717	5	538	35	506	5	417	9	381	2
1125	1	985	7	569	0	584	2	479	4	395	2
1421	85	1229	44	611	26	586	14	499	2	427	14
2305	1163	1928	639	648	73	741	31	539	28	470	1
2379	101	2182	253	821	7	754	1	563	0	495	1
3121	161	3206	81	1077	17	971	6	567	4	568	16
				1231	3	1270	16	605	26	620	3
				1486	164	1346	18	654	72	634	5
				2194	503	1740	16	719	4	728	41
				2283	2289	2185	1331	1001	0	989	4
				2400	1248	2256	284	1120	47	1065	6
				3126	111	3153	48	1312	60	1295	37
								1533	157	1526	25

								2117	902	1913	36
								2222	5089	1921	33
								2321	121	2238	3027
								2369	2256	3369	228
								3134	91	3113	31

### III.3. Produits d'addition protonés de la série paire

Les énergies, les moments dipolaires et les constantes rotationnelles des différents isomères protonés de  $OC_nO$  où  $n$  prend les valeurs 4, 6 et 8 à l'état singulet et triplet, sont rassemblés dans les tableaux 12 et 13.

Tableau 12 : Energies, moments dipolaires et constantes spectroscopiques calculés des produits protonés de la série paire à l'état singulet.

molécule	site de protonation	énergie (u.a.)	moment dipolaire (D)	constantes de rotation (GHz)		
				$A_e$	$B_e$	$C_e$
$C_4O_2H^+$	O	-303.08733	3.915	161.0435	1.2432	1.2337
	C1	-303.12386	3.228	36.5184	1.3723	1.3226
	C2	-303.14312	3.085	35.7623	1.4554	1.3985
$C_6O_2H^+$	O	-379.28766	5.411	416.8878	0.5173	0.5166
	C1	-379.32103	3.778	33.2726	0.5562	0.5471
	C2	-379.33949	3.999	15.1216	0.6197	0.5953
	C3	-379.32754	3.568	17.7306	0.6057	0.5857
$C_8O_2H^+$	O	-455.48156	6.054	622.9334	0.2685	0.2684
	C1	-455.51305	4.736	31.5693	0.2817	0.2792
	C2	-455.53180	4.546	11.3425	0.3094	0.3012
	C3	-455.51755	4.376	12.7515	0.3031	0.2961
	C4	-455.51889	4.427	4.7094	0.3511	0.3267

Tableau 13 : Energies, moments dipolaires et constantes spectroscopiques calculés des produits protonés de la série paire à l'état triplet.

molécule	site de protonation	énergie (u.a.)	moment dipolaire (D)	constantes de rotation (GHz)		
				A <sub>e</sub>	B <sub>e</sub>	C <sub>e</sub>
C <sub>4</sub> O <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	O	-303.09589	4.333	710.9568	1.2001	1.1981
	C1	-303.06635	2.367	51.7578	1.3198	1.2870
	C2	-303.11884	2.045	24.9096	1.4501	1.3703
C <sub>6</sub> O <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	O	-379.29805	4.687	714.6833	0.5143	0.5139
	C1	-379.26250	1.045	45.0879	0.5463	0.5398
	C2	-379.33120	2.269	15.7661	0.6011	0.5791
	C3	-379.30804	1.745	11.5032	0.6201	0.5884
C <sub>8</sub> O <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	O	-455.49166	4.938	701.1697	0.2679	0.2678
	C1	-455.45249	2.957	39.8897	0.2799	0.2780
	C2	-455.52905	2.453	12.7489	0.3013	0.2943
	C3	-455.49720	1.702	8.0128	0.3124	0.3007
	C4	-455.51295	1.757	5.6424	0.3299	0.3117

Les énergies relatives des différents isomères ainsi que leur stabilité par rapport aux formes dissociatives observées dans le milieu interstellaire sont rassemblées dans le tableau 14. Les résultats montrent comme précédemment que la protonation du deuxième carbone correspond à l'isomère le plus stable. L'isomère le moins stable n'est plus la forme O-protonée triplet comme pour la série impaire mais l'isomère protoné sur le premier carbone à l'état triplet. La forme O-protonée est plus stable à l'état triplet qu'à l'état singulet. Les isomères C-protonés sont plus stables à l'état singulet qu'à l'état triplet. Toutes les structures sont plus stables que leurs formes dissociatives observées dans le milieu interstellaire. La différence d'énergie entre l'isomère protoné le moins stable et la forme dissociative la plus stable est de 24.2kcal/mole, 43.5kcal/mole et 54.6kcal/mole dans le cas de C<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>O<sub>2</sub> et C<sub>8</sub>O<sub>2</sub> respectivement.

Tableau 14 : Stabilité relative des différents isomères protonés de la série paire

C <sub>4</sub> O <sub>2</sub> H <sup>+</sup>		C <sub>6</sub> O <sub>2</sub> H <sup>+</sup>		C <sub>8</sub> O <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	
site protoné /état	énergie relative (kcal/mole)	site protoné /état	énergie relative (kcal/mole)	site protoné /état	énergie relative (kcal/mole)

C2 / S	0	C2 / S	0	C2 / S	0
C1 / S	12.1	C2 / T	5.2	C2 / T	1.7
C2 / T	15.2	C3 / S	7.5	C4 / S	8.1
O / T	29.6	C1 / S	11.6	C3 / S	8.9
O / S	35.0	C3 / T	19.7	C1 / S	11.7
C1 / T	48.2	O / T	26.0	C4 / T	11.8
		O / S	32.5	C3 / T	21.7
		C1 / T	48.3	O / T	25.2
				O / S	31.5
				C1 / T	49.8
formes dissociatives	énergie relative (kcal/mole)	formes dissociatives	énergie relative (kcal/mole)	formes dissociatives	énergie relative (kcal/mole)
C <sub>3</sub> O + HCO <sup>+</sup>	72.4	C <sub>5</sub> O + HCO <sup>+</sup>	91.8	C <sub>7</sub> O+HCO <sup>+</sup>	104.4
C <sub>3</sub> O + COH <sup>+</sup>	111.6	C <sub>5</sub> O + COH <sup>+</sup>	131.0	C <sub>7</sub> O+COH <sup>+</sup>	143.6
C <sub>3</sub> + HOCO <sup>+</sup>	134.6	C <sub>5</sub> + HOCO <sup>+</sup>	147.0	C <sub>8</sub> O <sub>2</sub> + H <sup>+</sup>	208.7
C <sub>4</sub> O <sub>2</sub> + H <sup>+</sup>	195.5	C <sub>6</sub> O <sub>2</sub> + H <sup>+</sup>	202.1	C <sub>7</sub> O+CO+H <sup>+</sup>	251.9
C <sub>3</sub> O+CO+H <sup>+</sup>	219.8	C <sub>5</sub> O+CO+H <sup>+</sup>	239.3		

Les géométries des différentes formes protonées sont rassemblées dans les tableaux 15, 16 et 17 (les angles dièdres valant 0° ou 180° sont omis). Les spectres infrarouges figurent dans le tableau 18.

Tableau 15 : Paramètres géométriques de C<sub>4</sub>O<sub>2</sub>H<sup>+</sup>

molécule	C <sub>4</sub> O <sub>2</sub> H <sup>+</sup>					
	O		C 1		C2	
site de protonation						
état	singulet	triplet	singulet	triplet	singulet	triplet

géométrie (Ang. deg.)						
r (C1O1)	1.254	1.251	1.195	1.278	<b>1.12</b>	1.133
r (C2C1)	1.32	1.251	1.494	1.361	<b>1.419</b>	1.363
r (C3C2)	1.256	1.284	1.22	1.27	<b>1.334</b>	1.363
r (C4C3)	1.311	1.299	1.33	1.315	<b>1.336</b>	1.293
r (O2C4)	1.14	1.147	1.127	1.138	<b>1.14</b>	1.154
r (HO1)	0.98	0.979				
r (HC1)			1.097	1.104		
r (HC2)					<b>1.091</b>	1.094
< C2C1O1	137.1	171.	114.9	125.2	<b>178.3</b>	178.3
< C3C2C1	162.	177.3	171.3	178.6	<b>112.6</b>	123.6
< C4C3C2	168.6	178.3	179.4	179.9	<b>136.8</b>	173.8
< O2C4C3	177.6	179.7	179.8	180.	<b>169.5</b>	179.1
< HO1C1	113.1	117.2				
< HC1O1			127.3	113.7		
< HC2C1					<b>116.5</b>	116.
< C3C2C1O1		-173.9				
< C4C3C2C1		-173.9				-176.8
<O2C4C3C2		-171.5				173.
< HC2C1O1						2.5

Tableau 16 : Paramètres géométriques de  $C_6O_2H^+$

molécule	$C_6O_2H^+$							
	O		C1		C2		C3	
site de protonation								
état	singulet	triplet	singulet	triplet	singulet	triplet	singulet	triplet
géométrie (Ang.deg.)								

r (C1O1)	1.252	1.258	1.2	1.281	<b>1.126</b>	1.135	1.146	1.157
r (C2C1)	1.252	1.237	1.477	1.356	<b>1.393</b>	1.357	1.325	1.289
r (C3C2)	1.287	1.301	1.222	1.241	<b>1.336</b>	1.366	1.341	1.361
r (C4C3)	1.281	1.274	1.328	1.31	<b>1.257</b>	1.26	1.403	1.361
r (C5C4)	1.263	1.268	1.231	1.245	<b>1.267</b>	1.282	1.227	1.238
r (C6C5)	1.3	1.299	1.316	1.306	<b>1.3</b>	1.297	1.318	1.309
r (O2C6)	1.147	1.147	1.133	1.142	<b>1.147</b>	1.149	1.132	1.14
r (HO1)	0.979	0.976						
r (HC1)			1.098	1.103				
r (HC2)					<b>1.09</b>	1.091		
r (HC3)							1.092	1.095
< C2C1O1	161.5	172.4	117.1	125.3	<b>177.9</b>	178.7	169.3	179.
< C3C2C1	172.5	177.5	173.	179.	<b>114.9</b>	122.3	138.5	174.6
< C4C3C2	177.7	178.7	179.1	180.	<b>172.2</b>	177.3	116.3	125.2
< C5C4C3	178.9	179.6	179.8	180.	<b>177.</b>	179.6	179.7	178.
< C6C5C4	174.8	179.9	179.9	179.8	<b>170.7</b>	179.5	179.1	179.
< O2C6C5	178.6	179.9	180.	180.	<b>177.7</b>	179.9	179.8	180.
< HO1C1	114.4	115.8						
< HC1O1			125.8	112.9				
< HC2C1					<b>117.7</b>	116.4		
< HC3C2							126.7	117.7
< C4C3C2C1				168.8				
< C5C4C3C2		-177.2		16.5				
< C6C5C4C3				-27.5				-39.
< O2C6C5C4		169.2		140.3				169.4

Tableau 17 : Paramètres géométriques de  $C_8O_2H^+$

molécule	$C_8O_2H^+$									
	O		C1		C2		C3		C4	
site de protonation										
état	singulet	triplet	singulet	triplet	singulet	triplet	singulet	triplet	singulet	triplet
géométrie (Ang. deg.)										
r (C1O1)	1.256	1.263	1.201	1.284	<b>1.13</b>	1.137	1.15	1.159	1.136	1.143
r (C2C1)	1.238	1.23	1.47	1.353	<b>1.379</b>	1.353	1.318	1.286	1.311	1.305
r (C3C2)	1.3	1.31	1.221	1.242	<b>1.347</b>	1.37	1.34	1.362	1.233	1.24
r (C4C3)	1.266	1.261	1.331	1.309	<b>1.262</b>	1.248	1.404	1.361	1.385	1.359
r (C5C4)	1.276	1.282	1.234	1.248	<b>1.279</b>	1.296	1.229	1.24	1.341	1.362
r (C6C5)	1.285	1.282	1.314	1.303	<b>1.284</b>	1.276	1.318	1.308	1.269	1.261
r (C7C6)	1.261	1.263	1.239	1.249	<b>1.261</b>	1.268	1.237	1.246	1.273	1.282
r (C8C7)	1.297	1.297	1.309	1.302	<b>1.297</b>	1.297	1.309	1.303	1.295	1.293
r (O2C8)	1.148	1.148	1.138	1.144	<b>1.148</b>	1.149	1.137	1.144	1.151	1.151
r (HO1)	0.978	0.975								
r (HC1)			1.1	1.101						
r (HC2)					<b>1.09</b>	1.089				
r (HC3)							1.092	1.095		
r (HC4)									1.091	1.093
<C2C1O1	167.8	-173.	118.5	124.2	<b>178.6</b>	178.9	169.4	179.2	179.8	179.9
<C3C2C1	175.1	177.6	174.4	179.8	<b>116.1</b>	121.7	139.5	175.3	179.6	179.8

<C4C3C2	178.4	178.8	179.2	179.5	<b>177.1</b>	177.8	118.1	125.4	179.	178.2
<C5C4C3	179.8	179.7	179.6	179.9	<b>179.4</b>	179.7	179.9	177.9	117.1	124.1
<C6C5C4	179.8	179.8	179.8	179.9	<b>179.2</b>	179.8	179.5	180.	177.	177.1
<C7C6C5	179.4	180.	179.9	180.	<b>179.4</b>	179.8	180.	180.	178.1	179.6
<C8C7C6	177.	179.9	179.8	180.	<b>176.7</b>	179.8	179.8	179.8	168.3	179.3
<O2C8C7	179.2	180.	180.	180.	<b>179.2</b>	179.9	180.	180.	176.9	179.9
<HO1C1	114.2	114.9								
<HC1O1			124.9	113.2						
<HC2C1					<b>117.7</b>	116.5				
<HC3C2							125.4	117.		
<HC4C3									118.8	117.4
<C3C2C1O1									3.2	-171.9
<C4C3C2C1		177.4								-53.1
<C5C4C3C2	-175.3	173.7				-143.4	60.3			
<C6C5C4C3						161.2	-61.4	92.6		
<C7C6C5C4	174.7	96.3		172.9	<b>-177.4</b>	-125.7	-167.1	75.8	-175.8	177.4

Tableau 18: Spectres infrarouges des isomères les plus stables de la série paire

C <sub>4</sub> O <sub>2</sub> H <sup>+</sup>				C <sub>6</sub> O <sub>2</sub> H <sup>+</sup>				C <sub>8</sub> O <sub>2</sub> H <sup>+</sup>			
singulet		triplet		singulet		triplet		singulet		triplet	
v (cm <sup>-1</sup> )	I (kcal/mol)	v (cm <sup>-1</sup> )	I (kcal/mol)	v (cm <sup>-1</sup> )	I (kcal/mol)	v (cm <sup>-1</sup> )	I (kcal/mol)	v (cm <sup>-1</sup> )	I (kcal/mol)	v (cm <sup>-1</sup> )	I (kcal/mol)
95	2	75	3	40	0	55	1	32	0	39	0
152	1	167	3	77	1	79	1	58	1	53	1
246	22	267	1	94	1	130	0	60	0	89	0
434	6	446	14	235	15	235	2	135	0	131	2
527	18	458	0	280	9	295	4	158	5	171	2
585	21	479	16	439	25	398	9	260	13	288	5
643	40	582	3	453	0	433	1	309	1	317	3
857	31	628	54	503	16	476	5	428	3	428	1
931	42	848	1	529	9	493	9	448	0	430	0
981	50	1091	1	571	0	517	1	466	0	437	1
1295	5	1296	13	645	33	520	17	471	28	486	2
1699	27	1701	64	732	38	639	59	506	10	503	22
2257	652	2180	685	771	42	742	3	532	9	534	21
2333	448	2302	528	989	11	1033	5	614	12	568	1
3113	23	3081	114	1190	13	1152	8	659	22	576	1
				1341	45	1369	61	702	23	643	56
				1805	76	1761	54	738	37	677	2
				2118	80	2064	92	941	3	922	2

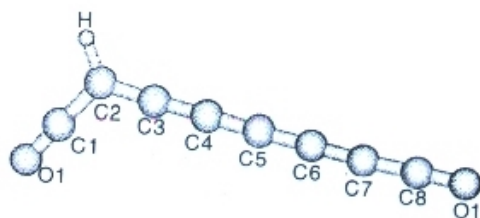
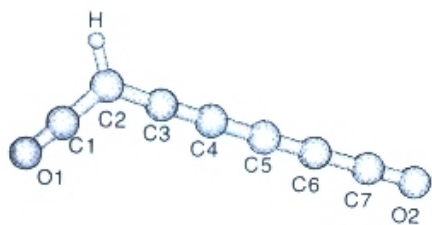
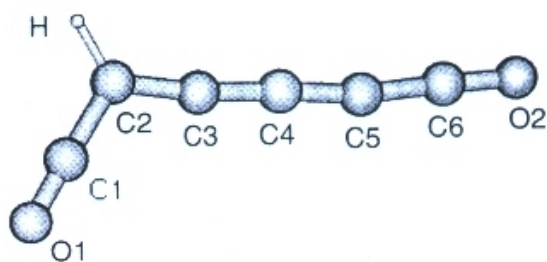
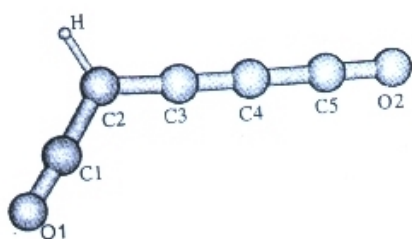
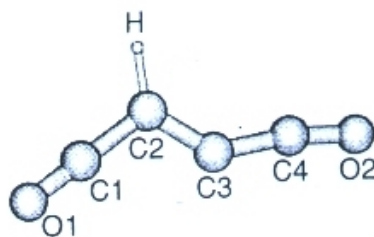
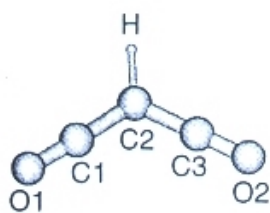
				2300	2562	2240	2728	1052	58	1093	35
				2315	367	2293	318	1268	3	1242	1
				3107	34	3112	101	1416	98	1425	114
								1817	223	1784	144
								2058	55	2020	1
								2131	275	2105	532
								2282	3884	2254	4894
								2330	1510	2300	616
								3114	40	3126	92

### III.4. Les produits d'addition les plus stables

Des incertitudes calculées pour les constantes rotationnelles dans la chaîne  $C_nO$  (tableau 3), on peut déduire les barres d'erreur pour les isomères protonés les plus stables (représentés dans la figure 1) de la chaîne  $OC_nO$  de masse voisine. Le cas le plus défavorable donne comme borne supérieure de l'erreur 0.2% pour  $n=3,4$  et 0.1% pour  $n=5-8$ . Les erreurs absolues correspondantes sont alors estimées et rassemblées dans le tableau 19 où figurent également les constantes rotationnelles des isotopomères  $OC_nOD^+$ .

Tableau 19: Constantes spectroscopiques calculées des états les plus stables de  $C_nO_2H^+$

molécule	énergie (u.a.)	moment dipolaire (D)	constantes rotationnelles (GHz)		
			$A_e$	$B_e$	$C_e$
$C_3O_2H^+$ $C_3O_2D^+$	-265.09336	1.86	$31.458 \pm 0.06$ 25.980	$2.6963 \pm 0.005$ 2.6964	$2.4835 \pm 0.005$ 2.4429
$C_4O_2H^+$ $C_4O_2D^+$	-303.14312	3.08	$35.762 \pm 0.07$ 28.235	$1.4554 \pm 0.003$ 1.3929	$1.3985 \pm 0.003$ 1.3274
$C_5O_2H^+$ $C_5O_2D^+$	-341.27995	1.73	$17.732 \pm 0.02$ 15.708	$0.9314 \pm 0.0009$ 0.9267	$0.8849 \pm 0.0009$ 0.8751
$C_6O_2H^+$ $C_6O_2D^+$	-379.33949	4.00	$15.121 \pm 0.01$ 13.560	$0.6197 \pm 0.0006$ 0.6156	$0.5953 \pm 0.0006$ 0.5888
$C_7O_2H^+$ $C_7O_2D^+$	-417.46737	1.70	$13.691 \pm 0.01$ 12.534	$0.4215 \pm 0.0004$ 0.4182	$0.4089 \pm 0.0004$ 0.4047
$C_8O_2H^+$ $C_8O_2D^+$	-455.53180	4.55	$11.343 \pm 0.01$ 10.531	$0.3095 \pm 0.0003$ 0.3067	$0.3013 \pm 0.0003$ 0.2980



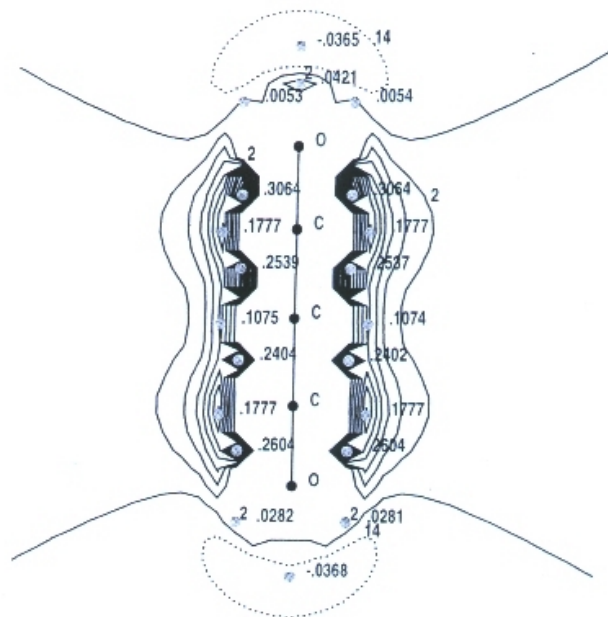


Figure 1 : Structures géométriques des formes protonées les plus stables de la série  $OC_nO$

### III.5. Le potentiel électrostatique

Le potentiel électrostatique  $V(r)$  dû à la distribution de charge nucléaire et électronique d'une molécule en un point quelconque de l'espace est de :

$$V(r) = \int \frac{\gamma(r_e)}{|r-r_e|} dr_e$$

avec

$$\gamma(r_e) = \sum_a Z_a \delta(r_e - R_a) - \rho(r_e)$$

où  $\rho(r_e)$  est la distribution de charge électronique, c'est-à-dire le premier ordre de la fonction densité et  $\delta$  la fonction de Dirac.

Bien que le potentiel électrostatique soit plutôt utilisé en tant que propriété des molécules isolées, il peut aussi fournir une approximation au premier ordre de l'énergie d'interaction entre la distribution de charge électronique moléculaire et une charge ponctuelle unitaire en l'occurrence un proton. Ainsi, une des applications du potentiel électrostatique est de prédire pour une molécule donnée les sites favorables à la protonation. En effet, les sites autour desquels le potentiel est négatif sont préférentiellement protonés.

En vue de comprendre le pourquoi de la protonation préférentielle sur le deuxième carbone des deux séries paires et impaires  $OC_nO$ , des cartes du potentiel électrostatique des premiers termes des deux séries ( $C_3O_2$  et  $C_4O_2$ ) ont été établies (figures 2 et 3). Lorsque ces molécules sont linéaires, ces cartes n'affichent que des valeurs positives des potentiels électrostatiques autour des carbones, donc aucun site préférentiel de protonation n'est mis en évidence sur un carbone. Par contre il apparaît une possibilité de protonation aux extrémités, sur les oxygènes.

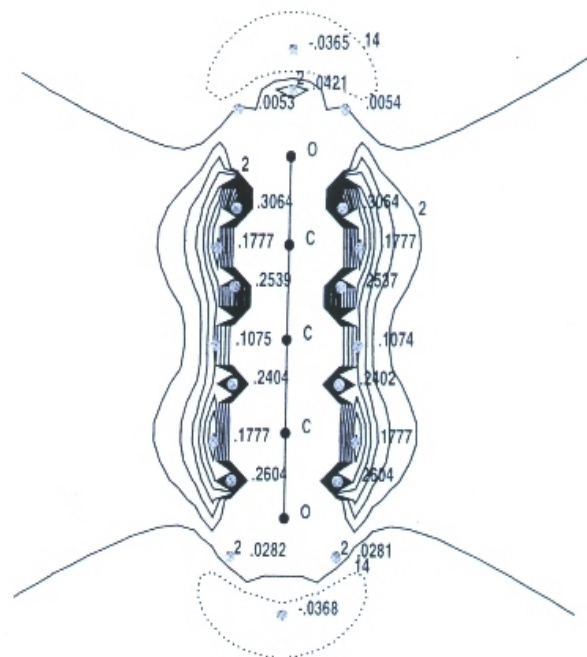


Figure 2 : Carte de potentiel électrostatique de OC<sub>3</sub>O linéaire

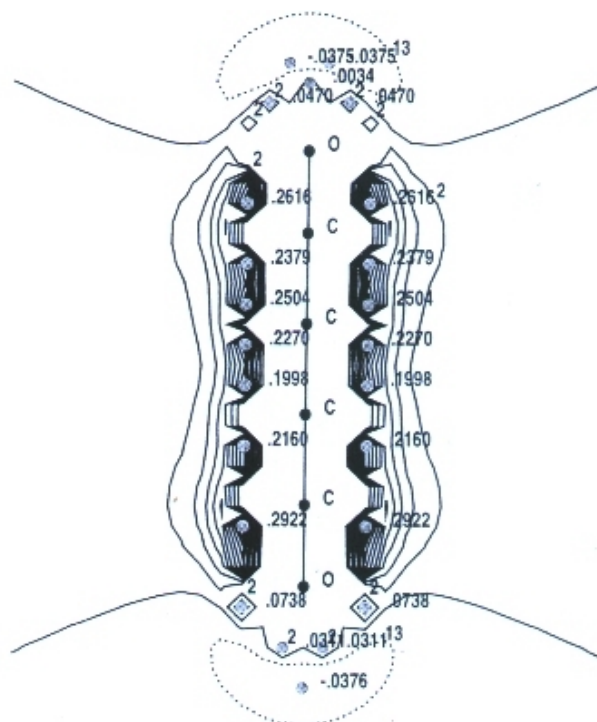


Figure 3 : Carte de potentiel électrostatique de OC<sub>4</sub>O linéaire

Pour se rapprocher de l'aspect des formes protonées qui ne sont pas linéaires, C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> et C<sub>4</sub>O<sub>2</sub> sont pliées une fois au niveau du deuxième carbone (figures 4 et 5). Il apparaît alors une région attractive caractérisée par un potentiel électrostatique négatif autour du deuxième carbone, ce qui est cohérent avec les résultats des calculs obtenus.

Le potentiel électrostatique sur la molécule isolée ne rend donc pas compte de la géométrie préférentielle du produit protoné correspondant. Etant une approximation du

premier ordre, il ne peut indiquer le produit le plus stable quand il y a réorganisation des liaisons. Pour ce faire, il convient d'utiliser la molécule isolée dans une géométrie calquée sur celle du produit protoné final.

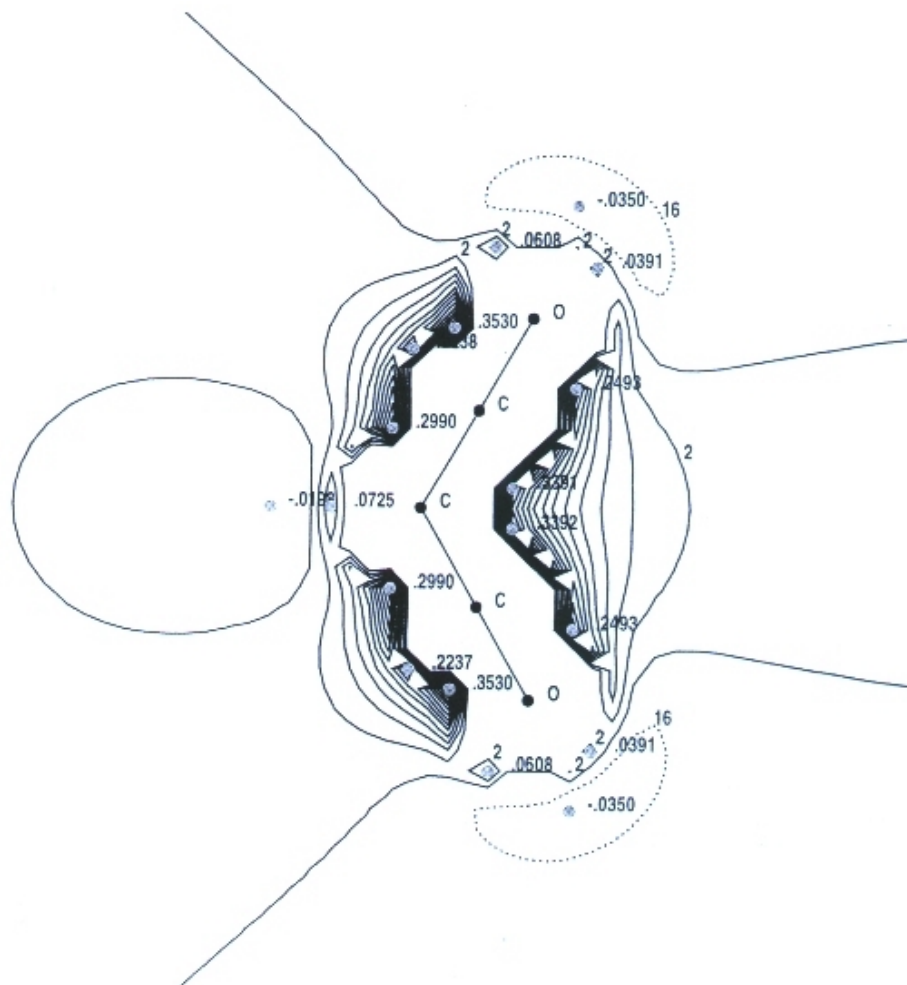


Figure 4 : Carte de potentiel électrostatique de OC<sub>3</sub>O coudé au niveau du deuxième carbone

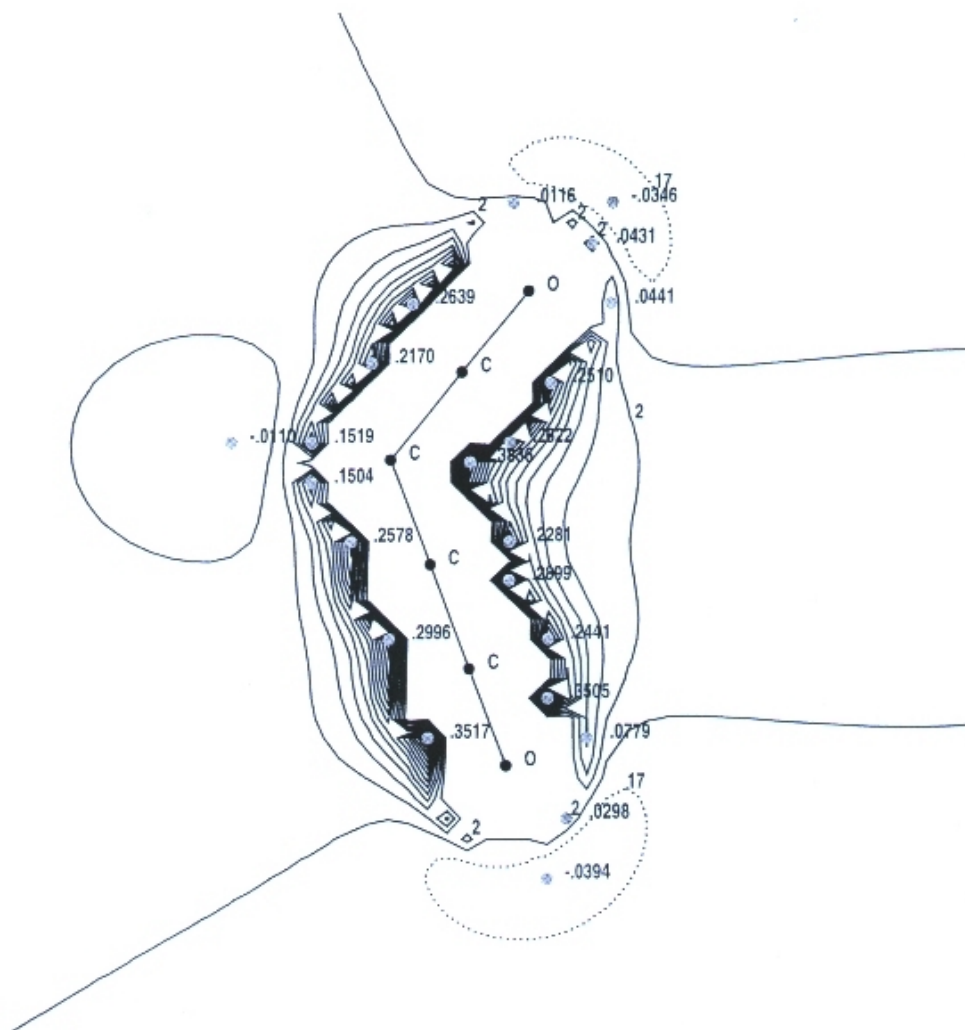


Figure 5 : Carte de potentiel électrostatique de OC<sub>4</sub>O coudé au niveau du deuxième carbone

## IV. Conclusion

Les calculs DFT effectués au moyen de la fonctionnelle B3LYP et la base 6-311G\*\* montrent que les isomères protonés  $\text{OC}_n\text{OH}^+$  peuvent être de bons candidats à l'observation astronomique. En effet, ces structures ont des moments dipolaires suffisamment grands pour que leurs bandes rotationnelles aient des intensités observables. De plus, leur dissociation est peu probable car elles sont plus stables que leurs formes dissociées correspondantes, elles-mêmes observées dans le milieu interstellaire.

La prédiction des constantes rotationnelles a été effectuée avec une marge d'erreur qui décroît de 0.3% pour  $n=2$  à 0.01% pour  $n=8-9$  ; elle est suffisamment précise pour indiquer, aux astrophysiciens comme aux expérimentateurs, quelles espèces chercher et dans quelle plage de fréquences rechercher leurs transitions.

En vue de compléter cette étude spectroscopique, les signatures spectrales dans le domaine des courtes longueurs d'ondes ont été déterminées par les spectres infrarouges des mêmes espèces.

## V. Références

- [1] P. Thaddeus, M. Guelin, R. Linke, *Astrophys. J.* **246**, L41 (1981)
- [2] D.J. DE Frees, G.H. Loew, A.D. Mclean, *Astrophys. J.* **254**, 405 (1982)
- [3] M. Bogey, C. Demuynck, J.L. Destombes, *Astron. astrophys.* **138**,  
L11 (1984)
- [4] M. Bogey, C. Demuynck, J.L. Destombes, *J. Chem. Phys.* **84**, 10 (1986)
- [5] C. Amano, K. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **82**, 1045 (1985)
- [6] F. Cheikh, F. Pauzat, *Astron. astrophys.* **348**, 17 (1999)
- [7] F. Cheikh, F. Pauzat, Y. Ellinger ( à paraître)
- [8] Gaussian 94 (Revision A.x), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1994.
- [9] U. Seeger, R. Seeger, A. Pople, P. von Schleyer, *Chem. Phys. Lett.* **55**,  
399 (1978)
- [10] M.J. Frisch, H.F. Schaefer III, J.S. Binkley, *J. Phys. Chem.* **89**, 2192 (1985)
- [11] J.G. Yu, X.Y. Fu, R.Z. Liu, K. Yamashita, N. Koga, K. Morokuma,  
*Chem. Phys. Lett.* **125**, 438 (1986)
- [12] F. Pauzat, D. Talbi, Y. Ellinger, *Astron. astrophys.* **159**, 246 (1986)
- [13] R. Brown, P. Godfrey, P. Elmes, M. Rodler, L. Tack, *J. Amer. Chem. Soc.* **107**,  
4112 (1985)
- [14] T. Ogata, Y. Ohshima, Y. Endo, *J. Amer. Chem. Soc.* **117**, 3593 (1995)
- [15] Y. Ohshima, Y. Endo, T. Ogata, *J. Chem. Phys.* **102**, 1493 (1995)
- [16] M. Moazzen-Ahmedi, F. Zerbetto, *J. Chem. Phys.* **103**, 6343 (1995)
- [17] F. Pauzat, Y. Ellinger, A.D. McLean, *Astrophys. J.* **369**, L13 (1991)

- [18] R.C. Haddon, D. Poppinger, L. Radom, J. Amer. Chem. Soc. **97**, 1945(1975)
- [19] G.P. Raine, H.F. Schaefer, R.C. Haddon, J. Amer. Chem. Soc. **105**, 194(1983)

## *Chapitre IV*

# *Collage de la molécule de dihydrogène sur les poussières carbonées*

### **I. Position du problème**

Sous toutes ses formes (atomique, moléculaire, cluster, neutre ou ionique), l'hydrogène occupe une place importante en astrophysique [1].  $H_2$  est la première molécule à s'être formée dans l'univers. Capable de survivre dans les environnements hostiles, existant dans divers objets astronomiques, elle est la plus abondante des molécules. En dépit des nombreux travaux qui lui ont été consacrés, des problèmes restent posés : le mécanisme même de sa formation étant l'un de ces problèmes. Il est bien établi que cette molécule n'a pas pu se former en phase gazeuse et que la compréhension du processus de sa formation nécessite de considérer les interactions gaz/surface. Parmi les surfaces possibles, le graphite est supposé la plus probable [2]. Le deuxième problème que nous pouvons citer est le déficit en masse de cette molécule. En effet, l'abondance observée de  $H_2$  est bien inférieure à celle attendue. La question qui se pose alors est : où est la masse manquante ?

Les interactions gaz/surface peuvent affecter la composition du gaz interstellaire, ce qui est interprété en terme d'adsorption (ou de collage). Ainsi, l'hypothèse selon laquelle le graphite pourrait être responsable du déficit des métaux de transition [3] a été émise. De plus, la présence généralisée des PAH dans le milieu interstellaire, hypothèse la plus souvent avancée pour l'interprétation des UIR [4,5], soulève la question du rôle possible des PAH dans la chimie de l'hydrogène. Ces derniers pourraient-ils être impliqués dans l'origine du déficit en masse de  $H_2$  dans l'univers ?

Dans la présente étude, nous allons tenter de proposer un début de réponse à cette question [6]. Ainsi, nous allons examiner l'adsorption de H<sub>2</sub> sur des PAH (représentés dans la figure 1). De petits PAH tels que le benzène, l'anthracène et le perylène, dont on suppose l'existence à l'état libre dans le milieu interstellaire, seront considérés. Le coronène et l'ovalène seront traités en tant que modèle pour de plus gros grains éventuellement graphitiques.

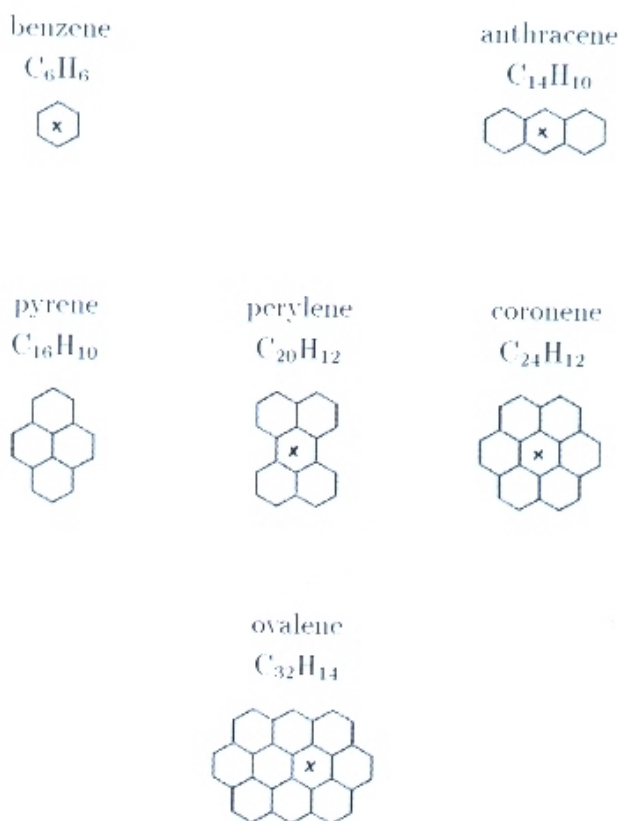


Figure 1 : Structures géométriques des différents PAH

Deux méthodes de calcul seront utilisées : la première est basée sur le formalisme Kohn-Sham (KS) et la seconde, qui sera détaillée dans le paragraphe suivant, repose sur le formalisme Kohn-Sham avec densité électronique contrainte (KSCED pour Kohn Sham with Constrained Electron Density).

## **II. Méthodes de calcul**

Compte tenu de la taille des systèmes à considérer (plusieurs cycles benzéniques), on ne peut mettre en oeuvre les méthodes post-SCF traditionnelles comme MP2 ou d'autres techniques plus élaborées, les temps de calcul étant prohibitifs. Aussi, nous nous sommes tournés vers la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

### **II.1. DFT et interactions faibles**

En dépit des applications remarquables dans les systèmes covalents et les structures solides, l'approche Kohn-Sham n'est pas bien acceptée pour l'étude des complexes de van der Waals. En effet, il existe plusieurs problèmes de caractère pratique et conceptuel, pour décrire les interactions faibles. Les fonctionnelles approchées qui ont été développées jusqu'ici souffrent de sérieuses lacunes. Ainsi, les fonctionnelles locales et semi-locales de l'énergie d'échange et de corrélation ont des difficultés à représenter les forces de dispersion de London en  $-C/R^6$ . Cette difficulté peut être illustrée dans le cas de deux gaz rares où aucune fonctionnelle semi-locale ne conduit à une attraction entre les deux atomes. De plus, dans les complexes de type  $C_6H_6...X_2$  [7], l'approche LDA conduit systématiquement à une attraction trop forte alors que les résultats obtenus avec les GGA dépendent de manière critique du choix de la fonctionnelle d'échange et de corrélation. Par exemple, la fonctionnelle B88/B86 surestime la répulsion. Ainsi, le léger minimum obtenu dans la surface de potentiel disparaît lorsque celle-ci est corrigée de l'erreur de superposition de base.

Plusieurs travaux récents ont mis en valeur des fonctionnelles d'échange et de corrélation avec lesquelles il est possible d'obtenir des géométries et des énergies de liaison des dimères de gaz rare [8] ainsi que des complexes de van der Waals tel que

$C_6H_6 \dots X_2$  [7]. Tous ces travaux ont montré que la PW91 apparaît comme la fonctionnelle la plus appropriée pour le traitement des interactions faibles. Ceci est dû à son bon comportement (non divergeant à l'infini) pour les grandes valeurs du gradient réduit noté  $s$  précédemment (équation (28) du chapitre I). Ces valeurs, correspondant à de faibles valeurs de  $\rho$  ( $s$  étant inversement proportionnel à  $\rho$ ), décrivent la zone interfragment.

## II.2. Méthode KSCED [9]

La méthode KSCED offre une alternative pour l'étude des interactions faibles. Cette méthode est basée sur une partition de la densité électronique. Celle-ci est découpée en deux sous-systèmes (par exemple deux monomères formant un complexe) de densité  $\rho_1$  et  $\rho_2$ . L'énergie totale de l'ensemble des deux sous-systèmes est représentée comme une bi-fonctionnelle  $E^{KSCED}[\rho_1, \rho_2]$  de  $\rho_1$  et  $\rho_2$  [10].

$$\begin{aligned}
 E^{KSCED}[\rho_1, \rho_2] = & T_s[\rho_1] + T_s[\rho_2] + T_s^{nadd}[\rho_1, \rho_2] \\
 & + \frac{1}{2} \iint \frac{(\rho_1(r) + \rho_2(r))(\rho_1(r') + \rho_2(r'))}{|r - r'|} dr dr' \\
 & + E_{xc}[\rho_1 + \rho_2] - \sum_K \int \frac{Z_K}{|r - R_K|} (\rho_1(r) + \rho_2(r)) dr
 \end{aligned}$$

où  $T_s^{nadd}[\rho_1, \rho_2]$  désigne l'énergie cinétique non-additive. Cette énergie est une bi-fonctionnelle définie comme suit :

$$T_s^{nadd}[\rho_1, \rho_2] = T_s[\rho_1 + \rho_2] - T_s[\rho_1] - T_s[\rho_2]$$

Comme dans le cas de la fonctionnelle d'échange-corrélation, la forme analytique de  $T_s^{nadd}[\rho_1, \rho_2]$  n'est pas connue et doit être approchée.

La partition de la densité électronique rend possible la minimisation avec contrainte de l'énergie totale  $E[\rho_1, \rho_2]$ . Cette minimisation est effectuée par rapport à la variation

de l'une des densités électroniques ( $\rho_1$  par exemple) l'autre,  $\rho_2$  étant maintenue gelée [11].

La densité électronique  $\rho_J$  ( $J=1,2$ ) est représentée par

$$\rho_J(r) = \sum_{i=1}^{N_J} \left| \psi_i^{KSCED}(r) \right|^2$$

où  $\psi_i(j)$  est la fonction d'onde d'un électron dans le sous système  $J$  composé de  $N_J$  électrons. Des étapes similaires à celles du formalisme KS conduisent aux équations monoélectroniques suivantes [11,12] :

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + v_{eff(J)}^{KSCED}(r)\right) \psi_{i(J)}^{KSCED}(r) = \epsilon_{i(J)} \psi_{j(J)}^{KSCED}$$

où

$$v_{eff(J)}^{KSCED}(r) = \int \frac{\rho_1(r')}{|r-r'|} dr' + \int \frac{\rho_2(r')}{|r-r'|} dr' - \sum_K \frac{Z_K}{|r-R_K|} \\ + \frac{\delta E_{xc}[\rho_1 + \rho_2]}{\delta \rho_J(r)} + \frac{\delta T_s^{nadd}[\rho_1, \rho_2]}{\delta \rho_J(r)}$$

L'utilisation des équations KSCED pour minimiser l'énergie totale du système est effectuée en plusieurs étapes :

Etape 0 : La densité  $\rho_1$  du sous-système 1 (le support, c'est-à-dire le PAH) est minimisée par la méthode KS traditionnelle.

Etape 1 : La densité du sous-système 2 (la molécule en interaction, c'est-à-dire  $H_2$ ) est minimisée dans le champ du système 1 par les équations KSCED.

Etape 2 : le rôle des deux sous-systèmes 1 et 2 est permuté et l'énergie minimisée par les équations KSCED.

Le procédé est répété jusqu'à convergence (stabilité) des densités  $\rho_1$  et  $\rho_2$  [13].

### II.3. Mise en oeuvre des calculs

Les calculs basés sur le formalisme KS ont été effectués au moyen des fonctionnelles d'échange et de corrélation PW91 avec la chaîne de programme Gaussian98 [14].

Les calculs KSCED ont été réalisés au moyen de la version modifiée du programme DeMon dans lequel le formalisme KSCED a été introduit [15]. Les fonctionnelles PW91 d'échange, de corrélation et de l'énergie cinétique  $T_s^{nadd}$  ont été employées. Les bases utilisées sont de type triple zéta avec polarisation pour l'atome de carbone. Elles sont construites selon le schéma (41/11) pour l'atome d'hydrogène et (7111/411/1\*) pour l'atome de carbone. Les coefficients des fonctions auxiliaires sont (5,1 ;5,1) pour l'atome d'hydrogène et (4,4 ;0,0) pour l'atome de carbone. Pour chaque PAH, trois approches de la molécule d'hydrogène notées X, Y, et Z ont été considérées. Elles correspondent à une orientation de l'axe internucléaire de H<sub>2</sub> parallèle au trois axes x, y et z respectivement. Le centre de masse de H<sub>2</sub> est localisé au-dessus du centre (indiqué par x dans la figure 1) du cycle aromatique. Pour chaque PAH nous avons pris R<sub>c-c</sub>=1,42 Å correspondant à la distance CC du graphite et R<sub>C-H</sub>=1.10 Å qui est la valeur standard pour une liaison CH aromatique. La distance R<sub>H-H</sub>= 0.74 Å est celle de H<sub>2</sub> isolée.

### III. Résultats et discussion

L'étude de l'adsorption de la molécule de dihydrogène a été effectuée sur les cinq PAH mentionnés plus haut. Pour chaque PAH, et dans chaque orientation (X, Y et Z), l'énergie d'interaction est calculée au moyen de la formule :

$$\Delta E(R) = E_{PAH...H_2}(R) - E_{PAH}(R) - E_{H_2}(R)$$

pour différentes distances Z séparant les centres de masse des deux fragments. Des courbes d'énergie potentielles sont alors obtenues. Chacune d'entre-elles est caractérisée par son minimum (position d'équilibre Z<sub>m</sub> et énergie d'interaction ΔE<sub>m</sub> correspondante).

Rappelons que la série de PAH considérée dans cette étude, a pour but de modéliser la surface (001) infinie du graphite. Aussi, les données expérimentales auxquelles les valeurs calculées seront comparées sont de -1.19 kcal/mole pour l'énergie

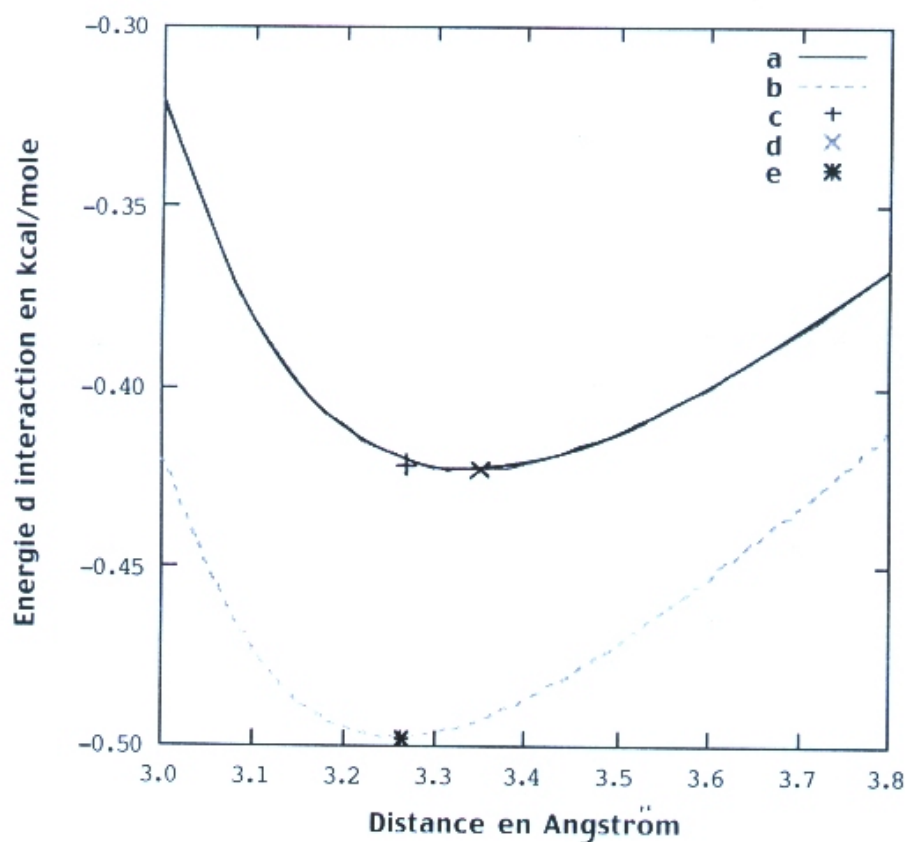
d'interaction et de 2.87Å pour la distance d'équilibre, valeurs mesurées pour ce matériau [16,17].

### III.1. Calcul dans l'approche Kohn-Sham

#### III.1.1. Importance de l'erreur de superposition de base

La correction de l'erreur de superposition de base peut se faire de deux manières : a priori, c'est-à-dire en chaque point de la courbe d'énergie potentielle, ou a posteriori, c'est-à-dire uniquement sur le minimum de la courbe d'énergie potentielle (déterminée par un calcul non corrigé).

(déterminée par un calcul non corrigé).



a : courbe d'énergie potentielle avec correction de la BSSE a priori

b : courbe d'énergie potentielle sans correction de la BSSE

c : point d'équilibre de la courbe b corrigée a posteriori

d : point d'équilibre de la courbe a

e : point d'équilibre de la courbe b

Figure 2

Dans la figure 2, sont représentées, dans le cas du complexe benzène...H<sub>2</sub>, les deux courbes d'énergie potentielle (corrigée de la BSSE a priori (courbe a) et non corrigée de la BSSE (courbe b)) ainsi que leurs minimums (respectivement le point d et e). Le point c est obtenu en corrigeant a posteriori la courbe b. Etant donné que ce dernier point ne se confond pas avec le point d, on peut conclure que la correction a posteriori de la BSSE ne reproduit pas les mêmes résultats qu'une correction a priori de la BSSE dont les valeurs sont plus fiables. Ceci est en accord avec des travaux antérieurs [18,19] qui ont montré que la correction a posteriori conduit à des résultats erronés en particulier dans le cas des systèmes présentant des interactions faibles. De ce fait, les calculs basés sur le formalisme Kohn-Sham ont été effectués en corrigeant a priori la BSSE.

### III.1.2. Complexe benzène...H<sub>2</sub>

Les résultats obtenus, rassemblés dans le tableau 1, montrent que la molécule H<sub>2</sub> est adsorbée même sur le plus petit cycle aromatique considéré dans cette étude, en l'occurrence le benzène.

Tableau 1 : Distances d'équilibre et énergies d'interaction du complexe C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>...H<sub>2</sub> dans les bases 6-311++G\*\*, AUG-cc-PVTZ et AUG-cc-PVQZ.

Base	orientation	Z <sub>m</sub> (Å)	ΔE <sub>m</sub> (kcal/mole)
6-311++G**	X	3.35	-0.42
	Y	3.35	-0.42
	Z	3.32	-0.75

AUG-cc-PVTZ	X	3.45	-0.43
	Y	3.45	-0.43
	Z	3.41	-0.68
AUG-ccPVQZ	Y	3.46	-0.43

Trois bases ont été employées lorsque la molécule H<sub>2</sub> est parallèle au benzène :

6-311++G\*\*, AUG-cc-PVTZ et AUG-cc-PVQZ. L'extension de la base conduit à une augmentation de 0.1 Å dans les distances d'équilibre (c'est-à-dire de 3%) et à un changement de 0.01kcal/mole dans les énergies d'interaction lorsque H<sub>2</sub> est parallèle au plan du cycle. Lorsque la molécule H<sub>2</sub> est perpendiculaire au benzène (orientation Z), deux bases ont été utilisées : 6-311++G\*\*, et AUG-cc-PVTZ. Une variation de 0.07kcal/mole est observée dans l'énergie d'interaction et de 0.09Å dans la distance d'équilibre. Nous constatons que l'extension de la base étant sans influence significative sur les valeurs calculées, il nous suffit donc de retenir la base 6-311++G\*\*, qui est la moins étendue, pour la suite de cette étude.

En conclusion l'orientation Z où la molécule H<sub>2</sub> est perpendiculaire au benzène est la plus stable avec une énergie d'interaction de 0.75kcal/mole et une distance d'équilibre de 3.32 Å. Les deux autres orientations X et Y où la molécule H<sub>2</sub> est parallèle au benzène conduisent à des résultats similaires ( $Z_m=3.35$  Å et  $\Delta E_m=-0.42$ kcal/mole).

### III.1.3. Du complexe anthracène...H<sub>2</sub> au complexe ovalène...H<sub>2</sub>

Le tableau 2 (colonnes 3 et 4) montre que l'orientation Z reste toujours la plus stable lorsque la taille du PAH augmente. Cependant, la préférence énergétique par rapport aux deux autres orientations (X et Y) observée dans le cas du complexe benzène...H<sub>2</sub> se réduit lorsque le nombre de noyaux aromatiques croît : dans le cas du complexe C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>...H<sub>2</sub>, l'orientation Z est plus stable de 0.33kcal/mole par rapport aux orientations X et Y. Cette stabilisation ne dépasse pas 0.14kcal/mole dans le cas du complexe anthracène...H<sub>2</sub> et n'est plus que de 0.02kcal/mole dans le cas des complexes coronène...H<sub>2</sub> et ovalène...H<sub>2</sub>. Par ailleurs, on constate que dans le cas du complexe benzène...H<sub>2</sub>, la préférence énergétique de l'orientation Z a décliné de

0.33kcal/mole à 0.25kcal/mole lorsque la base a été étendue de la 6-311++G\*\* à AUG-cc-PVTZ, ce qui pourrait s'expliquer par le fait que l'augmentation de la base permet une description plus isotrope de la molécule H<sub>2</sub>.

Tableau 2 :Distances d'équilibre et énergies d'interaction des PAH...H<sub>2</sub> dans le traitement Kohn-Sham avec la base 6-311++G\*\*. X, Y et Z indiquent l'orientation de l'axe internucleaire de H<sub>2</sub>.

Cluster	Orientation de H <sub>2</sub>	avec BSSE		sans BSSE	
		Zm (Å)	ΔE (kcal/mol)	Zm (Å)	ΔE (kcal/mol)
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ...H <sub>2</sub>	X	3.35	-0.42	3.27	-0.50
	Y	3.35	-0.42	3.27	-0.50
	Z	3.32	-0.75	3.30	-0.84
C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> ...H <sub>2</sub>	X	3.42	-0.47	3.30	-0.61
	Y	3.34	-0.43	3.23	-0.57
	Z	3.41	-0.57	3.39	-0.74
C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> ...H <sub>2</sub>	X	3.44	-0.44	3.32	-0.59
	Y	3.42	-0.48	3.28	-0.65
	Z	3.54	-0.47	3.38	-0.69
C <sub>24</sub> H <sub>12</sub> ...H <sub>2</sub>	X	3.44	-0.45	3.29	-0.64
	Y	3.44	-0.45	3.28	-0.64
	Z	3.50	-0.47	3.43	-0.71
C <sub>32</sub> H <sub>14</sub> ...H <sub>2</sub>	X	3.41	-0.46	3.30	-0.62
	Y	3.41	-0.46	3.28	-0.63
	Z	3.46	-0.48	3.41	-0.69

Le complexe perylène...H<sub>2</sub> est légèrement différent des autres complexes, l'orientation Y est plus stable que Z, elle-même plus stable que X, mais la différence

entre les énergies d'interaction ne dépasse pas 0.03kcal/mole ce qui n'est pas significatif. La particularité du perylène...H<sub>2</sub> pourrait être reliée au fait que la structure électronique du perylène qui ressemble à celle de deux naphthalènes rattachés par deux liaisons CC, diffère de celle des autres PAH qui sont délocalisés de manière régulière.

Concernant les géométries des complexes, la distance entre le centre de masse de H<sub>2</sub> et la surface passe de 3.35 Å dans le complexe du benzène à 3.45 ± 0.05 Å dans les autres complexes. Cette distance reste supérieure de 0.6 Å à la valeur expérimentale observée pour le graphite qui est de 2.87 Å.

L'énergie de stabilisation tend rapidement vers une valeur de l'ordre de 0.4 à 0.5kcal/mole avec la croissance du PAH, c'est-à-dire à mesure que l'on se rapproche d'un plan graphitique. On peut donc estimer qu'une valeur de l'énergie de physisorption de l'ordre de -0.5kcal/mole correspond dans le cadre de la méthode Kohn-Sham à l'interaction de H<sub>2</sub> avec le solide, estimée à -1.2kcal/mole. Cette méthode sous-estime donc l'énergie de physisorption, ce qui est cohérent avec la surévaluation de la distance PAH...H<sub>2</sub>

Pour illustration, les résultats non corrigés de l'erreur de superposition de base sont aussi rassemblés dans le tableau 2 (colonnes 5 et 6). Les distances d'équilibre sont systématiquement plus courtes de 0.02 Å à 0.16 Å et, sur le plan énergétique, on observe une stabilité artificielle des complexes allant de 0.08kcal/mole à 0.24kcal/mole.

## **III.2. Calcul dans l'approche Kohn-Sham avec densité électronique contrainte**

### III.2.1. Complexe benzène...H<sub>2</sub>

Comme dans le cas Kohn-Sham, les résultats obtenus, rassemblés dans le tableau 3, montrent que la molécule H<sub>2</sub> se colle à tous les PAH y compris le plus petit qui est le benzène. La différence d'énergie entre les trois orientations est de 0.01 kcal/mole.

Aussi, peut-on les considérer comme énergétiquement équivalentes. Les distances d'équilibre dans les orientations X et Y respectivement de 2.66 Å et 2.64 Å sont plus courtes que celle dans l'orientation Z qui est égale à 2.88 Å. On soulignera que cette dernière distance est en très bon accord avec la valeur expérimentale ( 2.87 Å).

Tableau 3 : Distances d'équilibre et énergies d'interaction des PAH...H<sub>2</sub> dans les traitements Kohn-Sham et Kohn-Sham avec densité électronique contrainte.

Cluster	Orientation de H <sub>2</sub>	KS		KSCED	
		Zm (Å)	ΔE (kcal/mol)	Zm (Å)	ΔE (kcal/mol)
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ...H <sub>2</sub>	X	3.35	-0.42	2.66	-1.16
	Y	3.35	-0.42	2.64	-1.17
	Z	3.32	-0.75	2.88	-1.18
C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> ...H <sub>2</sub>	X	3.42	-0.47	2.66	-1.22
	Y	3.34	-0.43	2.61	-1.23
	Z	3.41	-0.57	2.89	-1.00
C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> ...H <sub>2</sub>	X	3.44	-0.44	2.64	-1.26
	Y	3.42	-0.48	2.61	-1.31
	Z	3.54	-0.47	2.89	-0.90
C <sub>24</sub> H <sub>12</sub> ...H <sub>2</sub>	X	3.44	-0.45	2.65	-1.25
	Y	3.44	-0.45	2.62	-1.26
	Z	3.50	-0.47	2.89	-0.92
C <sub>32</sub> H <sub>14</sub> ...H <sub>2</sub>	X	3.41	-0.46	2.65	-1.24
	Y	3.41	-0.46	2.62	-1.27
	Z	3.46	-0.48	2.89	-0.92

### III.2.2. Du complexe anthracène...H<sub>2</sub> au complexe ovalène...H<sub>2</sub>

Comme dans le complexe benzène...H<sub>2</sub>, les orientations X et Y sont énergétiquement équivalentes (la différence d'énergie entre ces deux orientations ne dépasse pas 0.05kcal/mole). Les distances d'équilibre sont comprises entre 2.61 Å et 2.66 Å. L'orientation Z est légèrement moins favorable que les deux premières. Cependant, elle conduit invariablement à une distance d'équilibre de 2.89 Å en très bon accord avec la valeur expérimentale (2,87 Å). Enfin, une stabilisation de l'énergie est observée lorsque le nombre de cycles aromatiques croît. Pour le plus gros des PAH, cette énergie est en moyenne sur les trois orientations égale à -1.14 kcal/mole et au maximum pour l'orientation Y égale à -1.27 kcal/mole, reproduisant bien la valeur expérimentale du graphite (-1.19 kcal/mole).

### III.2.3. Complexe des deux couches : pyrène...anthracène...H<sub>2</sub>

Pour s'assurer que les bons résultats (en accord avec l'expérience) obtenus précédemment ne sont pas perdus en changeant de modélisation, un modèle de double couche pour le graphite : le complexe pyrène...anthracène...H<sub>2</sub>, a été traité dans l'approche KSCED. La double couche est formée de pyrène et d'anthracène à 3.35 Å (figure 3), distance expérimentale séparant deux couches successives du graphite.

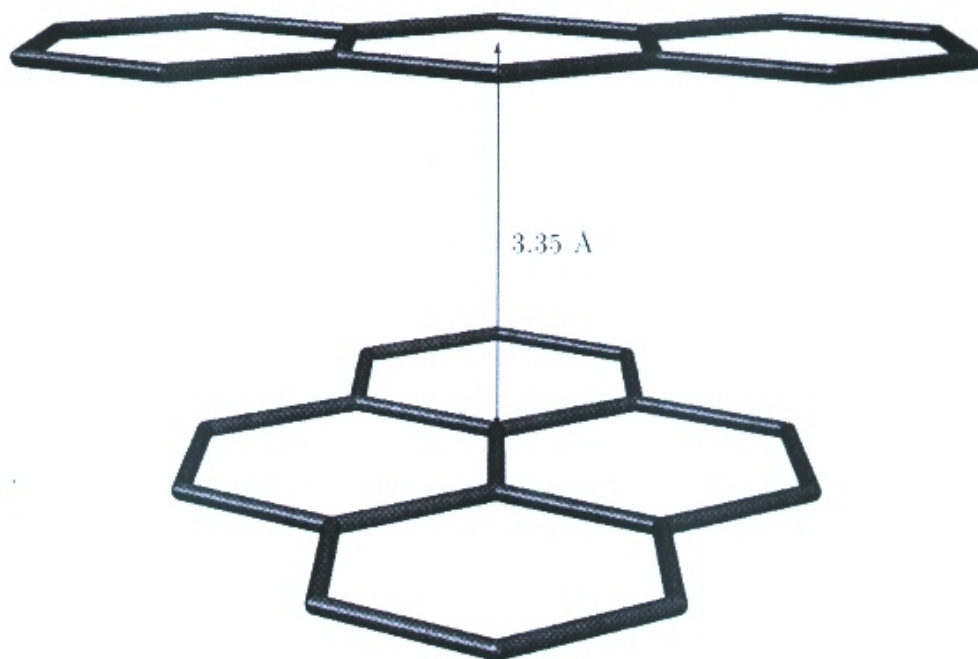


Figure 3 : Structure géométrique de la double couche

Les énergies d'interaction et les distances d'équilibre obtenues (tableau 4) diffèrent respectivement de 0.01 Kcal/mole et de 0.01 Å par rapport au modèle à une seule couche (anthracène). Cette différence, négligeable, montre que la deuxième couche n'affecte pas de manière significative les valeurs obtenues précédemment et que la méthode KSCED donne de bons résultats indépendamment du modèle utilisé.

Tableau 4 : Distances d'équilibre et énergies d'interaction du complexe pyrène...anthracène...H<sub>2</sub> dans l'approche Kohn-Sham avec densité électronique contrainte.

Cluster	Orientation de H <sub>2</sub>	KSCED	
		Z <sub>m</sub> (Å)	ΔE (kcal/mol)
C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> ...C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> ...H <sub>2</sub>	X	2.66	-1.21
	Y	2.62	-1.22
	Z	2.89	-1.03

### III.2.4. BSSE dans le traitement KSCED

Dans la méthode KSCED, le modèle de la supermolécule est remplacé par le modèle des deux sous-systèmes. La densité électronique de chaque sous-système est développée en utilisant seulement les orbitales atomiques localisées sur le sous-système en question. Cette approximation est appropriée aux fragments en interaction : les effets tel que le transfert de charge et les interactions orbitales sont négligeables. Le développement local de la densité électronique implique que la qualité de la base est indépendante de la géométrie et par suite, que l'énergie KSCED n'est pas affectée par la BSSE.

## **IV. Conclusion**

Sur le plan méthodologique, l'application des méthodes de calcul DFT pour l'étude des interactions faibles entre cycles aromatiques et l'hydrogène moléculaire conduit aux résultats suivants :

- les énergies d'interaction dépendent légèrement du nombre de cycles aromatiques de la molécule de PAH ;elles sont stabilisées lorsque ce nombre croît.
- dans l'approche Kohn-Sham/PW91, l'orientation privilégiée de la molécule H<sub>2</sub> est celle où elle est perpendiculaire au PAH. Cependant, cette préférence se réduit au fur

et à mesure que la taille du PAH augmente, les trois orientations devenant alors équivalentes.

- ♦ les énergies KS/PW91 calculées sont sous-estimées par rapport à la valeur mesurée expérimentalement : ces énergies varient de -0.42 kcal/mole à -0.48 kcal/mole alors que la valeur expérimentale est de -1.19 kcal/mole. Au contraire, les distances sont surestimées (3.3 Å à 3.5 Å au lieu de 2.87 Å). Ces résultats sont en accord avec des travaux antérieurs sur des complexes comportant des noyaux aromatiques [20,21].

- ♦ en revanche, les résultats KSCED présentent des distances d'équilibre plus courtes (2.7 Å à 2.9 Å) et des énergies d'interaction plus grandes allant de -0.96kcal/mole à -1.27kcal/mole. Ces dernières valeurs sont en excellent accord avec les valeurs expérimentales mesurées sur le graphite.

- ♦ les résultats KSCED montrent que la présence d'une double couche est sans influence significative sur le collage de la molécule H<sub>2</sub> au PAH.

Ainsi, nous pouvons retenir que la méthode KSCED est la mieux adaptée pour l'étude des interactions faibles.

Sur le plan astrophysique, cette étude montre clairement que la molécule de dihydrogène peut facilement s'adsorber sur des PAH à l'état libre ou sur des grains graphitiques. Ceci est particulièrement vrai dans les régions froides compte tenu du fait que l'énergie de collage de -1.2 kcal/mole correspond à une température de 592K largement supérieure à celle de la majorité des nuages moléculaires. Ceci nous permet alors de proposer une explication possible du déficit en masse de H<sub>2</sub> dans l'univers : une partie de l'hydrogène moléculaire pourrait être attachée à la surface de la matière carbonée et devient de ce fait inaccessible à l'observation.

## V. Références

- [1] F. Combes and G. Pineau des Forêt, *Molecular Hydrogen in space*, Cambridge University Press, Cambridge, 2000
- [2] M.J. Barlow and J. Silk, *Astrophys. J.* **207**, 131 (1976)
- [3] P. Marty, G. Serra, B. Chaudret and I. Ristorcelli, *Astron. astrophys.* **282**, 916 (1994)
- [4] A. Leger and J.L. Puget, *Astron. astrophys.* **137**, L5 (1984)
- [5] L.J. Allamanddola, A.G.G.M. Tielens and J.R. Barker, *Astrophys. J. Lett.* **290**, L25 (1985)

- [6] F. Tran, T.A. Wesolowski, J. Weber, F. Cheikh, F. Pauzat and Y. Ellinger  
J. Phys. Chem. (à paraître)
- [7] T.A. Wesolowski, O. Parisel, Y. Ellinger and J. Weber, J. Phys. Chem. A **101**,  
7818 (1997)
- [8] Y. Zhang, W. Pan and W. Yang, J. Chem. Phys. **107**, 7921 (1997)
- [9] T.A. Wesolowski, J. Chem. Phys. **107**, 8516 (1997)
- [10] R.G. Gordon and Y.S. Kim, J. Chem. Phys. **56**, 3122 (1972)
- [11] T.A. Wesolowski and A. Warshel, J. Phys. Chem. **97**, 8050 (1993)
- [12] P. Cortona, Phys. Rev. **B44**, 8454 (1991)
- [13] T.A. Wesolowski and J. Weber, Chem. Phys. Lett. **248**, 71 (1996)
- [14] Gaussian 98 (Revision A.x), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [15] (a) A. St-Amant and D.R. Salahub, Chem. Phys. Lett. **169**, 387 (1990) ; (b) A. St-Amant, Ph.D. Thesis, University of Montreal (1992) ; (c) deMon-KS version 3.5, M.E. Casida, C. Daul, A. Goursot, A. Koester, L.G.M. Pettersson, E. Proynov, A. St-Amant, and D.R. Salahub principal authors, S. Chretien, H. Duarte, N. Godbout, J. Guan, C. Jamorski, M. Leboeuf, V. Malkin, O. Malkina, M. Nyberg, L. Pedocchi, F. Sim, and A. Vela contributing authors, deMon Software, 1998 ; (d) Implementation of KSCED formalism by T.A. Wesolowski in deMon program ; T.A. Wesolowski and J. Weber, Chem. Phys. Lett. **248**, 71 (1996)
- [16] L. Mattera, F. Rosatelli, C. Salvo, F. Tommazini, U. Valbusa and G. Vidali, Surf. Sci. **93**, 515 (1980)

- [17] G. Vidali, G. Ihm, H.Y. Kim and M.W. Cole, Surf. Sci. Rep. **12**, 133 (1991)
- [18] O. Couronne and Y. Ellinger, Chem. Phys. Lett. **306**, 71 (1999)
- [19] S. Simon, M. Duran and J.J. Tannenberg, J. Chem. Phys. **105**, 11024 (1996)
- [20] T.A. Wesolowski, Y. Ellinger and J. Weber, J. Chem. Phys. **108**, 6078 (1998)
- [21] S. Tsuzuki and H.P. Lüthi, J. Chem. Phys. **114**, 3949 (2001)

# *Chapitre V*

## *Chimie atmosphérique et pollution*

### **I. Position du problème**

Diverses questions de pollution atmosphérique ont fait l'objet de médiatisation : on peut citer à titre d'exemple les pics estivaux des concentrations d'ozone dans et autour des grandes agglomérations ou la dispersion d'éventuels produits toxiques. On a également vu débattre la question des brouillards acides des villes en hiver, de la trajectoire du panache des particules radioactives de Tchernobyl, du devenir du plomb des essences ou de la dispersion des gaz d'échappement des voitures. Ces débats médiatiques traduisent clairement les préoccupations actuelles des populations face aux problèmes de pollution atmosphérique.

La réponse à ces questions nécessite la connaissance de la nature des polluants émis (pouvant être des polluants primaires soufrés ou azotés, des hydrocarbures et des polluants secondaires issus de l'évolution physico-chimique des précédents), de leur transport dans l'atmosphère, de leurs transformations chimiques et physiques au cours de ce transport et enfin de leur déposition.

Dans ce chapitre, nous présenterons la chimie atmosphérique en tenant compte des différentes couches de l'atmosphère terrestre. Nous insisterons sur la complexité de la chimie troposphérique, source des difficultés que l'on rencontre pour interpréter et résoudre les problèmes de pollution. En effet, la diversité des produits émis dans la troposphère, qui sont dans la plupart des cas polluants, le grand nombre de réactions pouvant y avoir lieu aussi bien en phase gazeuse qu'en phase condensée et le

couplage de la chimie atmosphérique et de la dynamique atmosphérique rendent particulièrement complexe le traitement des problèmes de pollution.

## **II. De la chimie ionosphérique à la chimie stratosphérique [1-5]**

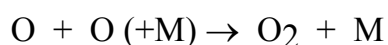
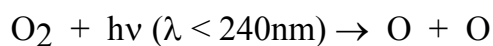
Le point de départ de la chimie de l'atmosphère terrestre est la dissociation de la molécule de dioxygène par absorption de la radiation ultraviolette du soleil, suivie de la formation de la molécule d'ozone dans l' "air pur et sec " constitué essentiellement de 78% d'azote, 21% d'oxygène et 1% d'argon.

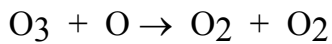
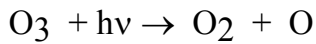
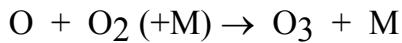
La chimie atmosphérique présente cependant des aspects différents compte tenu des altitudes des diverses couches constituant l'homosphère (altitude <100km; domaine de l' "air sec " à composition majoritaire quasi-invariante). En effet, en montant dans l'atmosphère, on distingue plusieurs niveaux. Le tableau suivant indique ces derniers ainsi que leur altitude en kilomètres, le niveau de la mer étant pris comme origine.

Tableau : Caractéristiques des différentes couches de l'atmosphère terrestre

couche	altitude (km)	caractéristiques
Troposphère	de 0 à 15	290-220K dT/dz = -6.5K/km p=10 <sup>3</sup> -10 <sup>2</sup> mb " air sec " + H <sub>2</sub> O + NO <sub>x</sub>
Stratosphère	de 15 à 50	220-270K p=10 <sup>2</sup> -1mb " air sec " + O <sub>3</sub>
Mésosphère	de 50 à 85	270-180K p=1-10 <sup>-2</sup> mb molécules neutres
Thermosphère	de 85 à 500	180-1500K p<10 <sup>-2</sup> mb conc (e-) forte
Ionosphère	de 500 à 3000	conc (e-) forte photoionisation de O <sub>2</sub> et N <sub>2</sub>
Plasmasphère	de 3000 à 60000	ions majoritaires gravité <<< magnétisme
Milieu interplanétaire	au-delà de 60000	voir ch II qq degrésK; quasi-vide

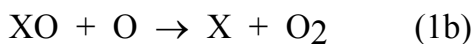
La chimie ionosphérique est caractérisée par la photoionisation des molécules de dioxygène et de diazote. Dans la thermosphère une forte photodissociation est observée. Celle-ci conduit à la dissociation définitive de la molécule de dioxygène en atomes d'oxygène. Cependant, l'essentiel de la photodissociation de O<sub>2</sub> apparaît d'abord dans la mésosphère au-dessous de 85km et dans la stratosphère, selon le cycle suivant :





Dans ces équations, M est un troisième corps, généralement  $\text{N}_2$  ou  $\text{O}_2$ , donnant lieu à une collision triple requise pour capter l'énergie de dissociation de la molécule formée. Les valeurs numériques des constantes de ces réactions indiquent que le maximum de photodissociation de la molécule de dioxygène apparaît dans la stratosphère à quelques 25 km. Au-dessus de cette valeur, l'ozone est en équilibre avec la molécule de dioxygène mais à partir de 60 km la concentration de  $\text{O}_2$  l'emporte sur celle de  $\text{O}_3$ .

Outre l'oxygène atomique, moléculaire et l'ozone, de nombreux constituants minoritaires sont présents dans l'atmosphère, les uns d'origine naturelle, les autres provenant de l'activité humaine (Composés Organiques Volatils (COV), polluants,...). Tous ces composés peuvent réduire la concentration de  $\text{O}_3$  par l'action du cycle catalytique suivant :

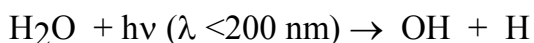


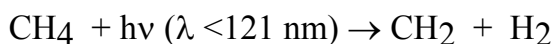
où X désigne H,  $\text{H}_2$ , NO, OH,  $\text{HO}_2$  ou des atomes halogénés.

Le fait que la destruction de l'ozone relève d'un processus catalytique qui régénère en permanence le corps à l'origine de cette destruction montre combien la concentration du polluant est un paramètre critique.

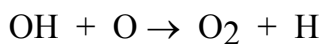
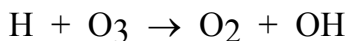
## II.1. Les constituants hydrogénés et la chimie mésosphérique

On assiste dans la mésosphère à la photodissociation de  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CH}_4$  selon les processus suivants :

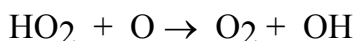




Ces processus conduisent à l'apparition de l'atome d'hydrogène et du radical hydroxyle qui donnent lieu au cycle catalytique suivant :



on observe même :

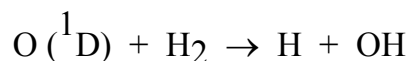
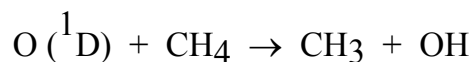
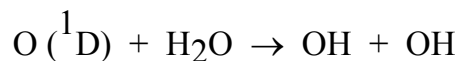


Ces réactions constituent une attaque continue de l'ozone atmosphérique.

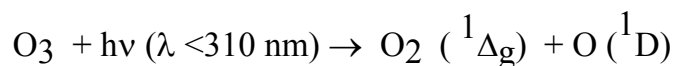
## II.2. La chimie stratosphérique

### II.2.1. Les composés hydrogénés

La photodissociation de  $\text{H}_2\text{O}$  n'apparaît pas dans la stratosphère. La production de H et OH est observée selon :

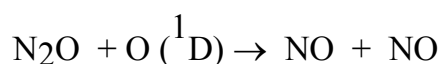


L'origine de l'atome d'oxygène excité est due à l'ozone :

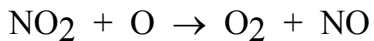
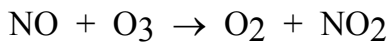


### II.2.2. Les composés oxygénés de l'azote

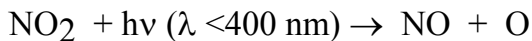
Outre la production de H et OH, l'oxygène excité conduit à la formation de l'oxyde d'azote NO à partir de l'hémioxyde d'azote  $\text{N}_2\text{O}$  :



L'importance de NO se manifeste par le cycle catalytique suivant :

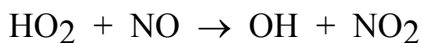


Ce cycle conduit à une destruction considérable de l'ozone. Cependant, la photodissociation de NO<sub>2</sub> selon :

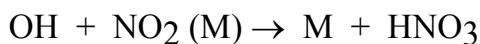


modère cette destruction par une production d'un atome d'oxygène pouvant s'associer avec O<sub>2</sub> pour former O<sub>3</sub>.

La production de NO<sub>2</sub> peut être également due à une interaction entre l'hydroperoxyde et le monoxyde d'azote :



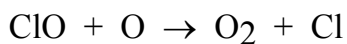
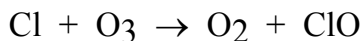
Cette production est cependant limitée par la formation de l'acide nitrique HNO<sub>3</sub> selon la réaction :



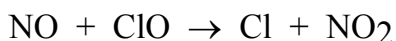
L'acide nitrique passe dans la troposphère où il disparaît car il est soluble dans l'eau.

### II.2.3. Les composés halogénés

Il s'agit du fluor, du chlore, du brome et de l'iode. Le cycle catalytique (1) peut être appliqué avec un atome tel que le chlore :

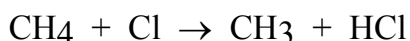


Parmi les interactions possibles qui limitent ce cycle :

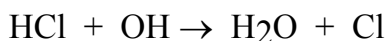


Cette réaction restitue l'atome de chlore mais produit NO<sub>2</sub> qui donne lieu, comme il a été signalé précédemment, à la formation d'atome d'oxygène par photodissociation pouvant conduire à l'ozone.

Une autre réaction limitant l'importance du cycle (1) est la formation de l'acide chlorhydrique :



Mais HCl réagit avec OH :



qui non seulement limite sa production mais restitue un atome de chlore. De plus, HCl passe dans la troposphère où il se dissout dans l'eau.

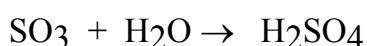
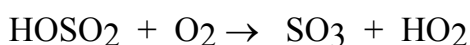
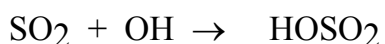
La chimie atmosphérique du brome a à peu près la même forme que celle du chlore. Tandis que dans le cas du fluor, HF ne réagissant pas avec OH limite la concentration de F et FO. Cependant, son passage dans la troposphère où il disparaît limite sa concentration.

Bien qu'il y ait des réactions qui limitent la destruction de l'ozone par les halogénures, la concentration de ces derniers est critique. En effet, ils sont restitués lors des processus de destruction de O<sub>3</sub>

#### II.2.4. Les composés soufrés

De grandes quantités de SO<sub>2</sub> sont introduites chaque année dans l'atmosphère. Ces quantités proviennent essentiellement des combustions de fuel, par exemple. Des origines naturelles sont également connues telles que les émissions volcaniques.

Le SO<sub>2</sub> est incontestablement classé parmi les plus grands polluants. Il se convertit en acide sulfurique en phase gazeuse selon les réactions suivantes:



La combinaison SO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> peut causer des irritations de bronches pulmonaires. Par ailleurs, comme HCl et HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> peut passer dans la troposphère où il disparaît car il est soluble dans l'eau.

### III. Chimie troposphérique et pollution [6]

Une grande variété de produits biogéniques (terpènes,...) et anthropiques (aromatiques, oxygénés,...) est émise dans la troposphère. Une fois émis, ces produits qui sont en général des polluants, vont subir de nombreuses transformations correspondant pour l'essentiel à des oxydations de plus en plus poussées. Le principal moteur de la chimie troposphérique est le rayonnement solaire. Les mécanismes de la pollution photo-oxydante sont d'une grande complexité. L'oxydation en phase gazeuse de plusieurs centaines de COV, en présence d'oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>) et de rayonnement solaire, est amorcée par réaction avec les radicaux OH, NO<sub>3</sub> ou l'ozone. La chaîne d'oxydation comporte des radicaux peroxy (RO<sub>2</sub>) et oxy (RO) dont les réactions, complexes elles aussi, déterminent la nature des photo-oxydants dont l'ozone. Le traitement d'un si grand nombre de réactions n'étant pas possible, la méthode consiste à étudier des réactions spécifiques, représentatives des différentes familles d'espèces (COV, RO<sub>2</sub>, RO,...). Les données cinétiques obtenues servent à établir des relations structure-réactivité pour les différentes réactions (par exemple, relation entre la structure d'un COV et sa vitesse d'oxydation par le radical OH). De telles relations permettent de prédire la réactivité d'espèces non encore étudiées. Ces relations conduisent à de bonnes prédictions pour les réactions d'oxydation primaires des COV et pour les réactions des RO<sub>2</sub>, mais la fiabilité est encore limitée pour les réactions des RO.

Outre les réactions en phase homogène (phase gazeuse principalement), la troposphère est le siège de réactions multiphasiques (mettant en jeu des phases gazeuses, liquides et solides) pouvant aboutir à la formation d'aérosols solides ou liquides qui sont parfois aussi agressifs que leurs homologues gazeux. Les réactions multiphasiques peuvent être des réactions en phase aqueuse ou des réactions hétérogènes à la surface de particules. Ces réactions jouent un rôle significatif dans la pollution photooxydante et acide. Cependant, très peu de données sont disponibles et en particulier pour l'oxydation des COV.

La présence de la matière condensée entraîne la modification de la composition atmosphérique. Ceci peut être expliqué par la faculté qu'un gaz possède à se fixer sur des particules solides. Cependant, les processus en question sont très complexes et peu d'études portent sur ce point. Parmi les particules solides, les PAH. Ces derniers sont d'origine anthropique : ils sont émis par les combustions de combustibles fossiles et par la combustion de la biomasse (feux de forêts). Ils sont donc présents dans toutes les régions du monde. De plus, en raison de l'industrialisation, leur concentration a augmenté de manière exponentielle : il y a 150 ans, ils ont été produits par la combustion du charbon, ensuite, par la combustion des fuels et enfin, depuis 20 ans par la motorisation diesel. En plus du rôle de support à des composés polluants, les PAH sont eux-même polluants : ils sont toxiques et cancérogènes. Récemment, il a été établi par des méthodes de biologie moléculaire [7,8], un rapport entre le benzo(a)pyrène et le cancer du poumon. Ainsi, les PAH constituent un risque majeur pour la santé humaine.

Enfin, la dynamique atmosphérique n'est pas sans influence sur la réactivité atmosphérique. Au contraire, il existe en général un fort couplage dynamique atmosphérique/chimie atmosphérique. Ce couplage est dans la plupart des cas à un seul sens : la dynamique atmosphérique influe sur la composition et les réactions chimiques de l'atmosphère mais pas l'inverse. Les modes de transport de la pollution déterminent en grande partie les types de pollution à combattre à un endroit ou un autre; ainsi  $\text{SO}_2$  produit à Londres et fixé sur des PAH se déverse avec les pluies sur le Nord-Est de la France et la pollution parisienne se retrouve sur la région nantaise.

#### **IV. Chimie quantique et chimie atmosphérique**

La chimie quantique est un outil-clé pour l'étude des processus atmosphériques. En effet, celle-ci donne accès à la structure des espèces instables ainsi qu'aux déroulements des processus réactionnels qui s'effectuent dans des conditions extrêmes, difficilement accessibles à l'expérimentation. De plus, elle permet d'accéder à des mécanismes qui permettent de prévoir la faisabilité des

transformations chimiques sans avoir à réaliser des séries d'expériences longues et coûteuses : parmi une série de réactions, la plus susceptible d'avoir lieu est, thermodynamiquement, celle qui conduit au(x) produit(s) le(s) plus stable(s) et cinétiquement, celle dont la barrière énergétique lorsqu'elle existe est faible. Enfin, la chimie quantique permet d'avoir accès à des paramètres primordiaux en amont de l'étude de la dynamique atmosphérique, tels que la propension au collage des différents polluants sur les nombreuses particules en suspension de la stratosphère. La détermination de ces paramètres est fondamentale pour apprécier la "volatilité" des petits polluants répandus dans notre atmosphère.

## IV. Références

- [1] G. Brasseur, Physique et chimie de l'atmosphère moyenne, Masson (1982)
- [2] G. Mégie, Ozone : l'équilibre rompu, CNRS (1989)
- [3] M. Nicolet, Etudes des réactions chimiques de l'ozone dans la stratosphère, Institut royal météorologique de Belgique, Bruxelles, (1980)
- [4] Scientific Assessment of Stratospheric Ozone, (1989)
- [5] Rapport n°20, Organisation météorologique mondiale, Genève, (1990)
- [6] Pollution atmosphérique aux échelles local et régionale CNRS, (1999)
- [7] M.F. Denissenko, A. Pao, M.S. Tang, G.P. Pfeiffer, Science **274**, 430 (1996)
- [8] K. Siegmann, L. Scherrer, H.C. Siegmann, Teochem **458**, 191 (1999)
- [9] M.T. Rayez, R. Mereau, F. Caralp, J.C. Rayez, Phy. Chem. and Chem. Phys. **2**, 1919 (2000) ; **2**, 3765 (2000)

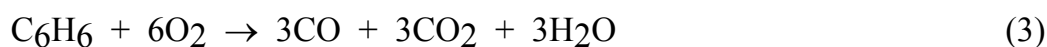
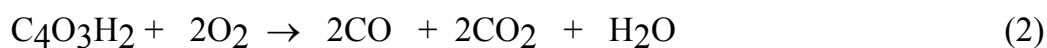
# *Chapitre VI*

## *Etude théorique de l'addition d'une molécule d'oxygène au benzène*

### **1. Introduction**

Les réactions atmosphériques sont pour l'essentiel des réactions d'oxydation. Les constituants majeurs des aérosols carbonés sont des hydrocarbures. Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'oxydation d'un hydrocarbure aromatique qui est le benzène.

L'oxydation du benzène à 400°C en présence du catalyseur V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub> conduit aux réactions suivantes :



La réaction (1) est sélective, l'anhydride maléique C<sub>4</sub>O<sub>3</sub>H<sub>2</sub> en est le produit principal. L'identification d'éventuels intermédiaires réactionnels présente un réel problème. Ahmad et al. [1] ont proposé un mécanisme entraînant la formation du phénol et de la paraquinone. Au contraire, Bulter et Weston [2] estiment que la paraquinone ne peut pas être un intermédiaire réactionnel. Waugh et al. [3-5] ont suggéré que l'oxydation sélective du benzène en anhydride maléique s'effectue à la surface du catalyseur entre les molécules de benzène adsorbées et des molécules

d'oxygène également adsorbées, postulant que  $O_2^-$  est l'oxydant sélectif. Ces auteurs ont également montré qu'à 400°C, l'hydroquinone s'oxyde en anhydride maléique et que la sélectivité de cette réaction est analogue à celle de la transformation du benzène en anhydride maléique. De plus, ils ont montré que la paraquinone ne peut pas se transformer en anhydride maléique. Ces auteurs ont alors proposé l'hydroquinone comme un intermédiaire dans l'équation (1).

Sur le plan théorique, des calculs MINDO/2 et MNDO ont été effectués par Brocklawik et al. [6,7]. Ces auteurs en ont déduit que le catalyseur activerait la molécule d'oxygène en allongeant sa liaison. Dans ce chapitre nous nous intéresserons à l'identification des intermédiaires et des états de transition de la première attaque élémentaire de la molécule d'oxygène sur le noyau aromatique en phase gazeuse. Un profil énergétique de cette réaction sera alors proposé [8].

## **II. Calculs, résultats et discussion**

### **II.1. Méthodes**

L'étude d'une réaction aussi complexe qui comporte plusieurs ruptures et formations de liaisons demande, a priori, un traitement de la corrélation électronique le long du chemin réactionnel. En raison de la taille des systèmes envisagés, il est impossible d'effectuer un tel traitement à l'aide des méthodes corrélées à un haut niveau de théorie ab initio (MRSDCI, ou CCSD(T)). L'alternative la plus appropriée est d'inclure les effets de corrélation au moyen des théories relevant de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant une base atomique de qualité (par exemple triple zeta avec orbitales de polarisation). Dans l'optique de systèmes de moyenne dimension, on peut envisager de se restreindre au niveau SCF avec une base plus réduite. Enfin, pour les très gros systèmes, il peut être utile d'effectuer des études semi-empiriques pour préparer des travaux ponctuels ab initio ou DFT sur des structures déjà optimisées par ces méthodes économiques.

Dans ce travail, trois types de calculs ont été effectués : des calculs DFT au moyen de la fonctionnelle d'échange-corrélation B3LYP dans la base 6-311G\*\*, des calculs ab initio au niveau SCF dans la base 3-21G\*, et enfin, des calculs semi-empiriques basés sur les méthodes AM1 [9] et PM3[10,11]. Les chaînes de programmes utilisées ont été, le Gaussian94 pour les calculs SCF et DFT et le MOPAC [12] pour les calculs semi-empiriques.

## II.2. Profil réactionnel aux niveaux DFT et ab-initio

L'état initial (**a**) est composé d'une molécule de benzène et d'une molécule d'oxygène dans son état singulet, obtenu sous l'effet de la lumière. Différentes approches de la molécule d'oxygène ont été envisagées. La configuration la plus favorable sur le plan énergétique est celle où la molécule d'oxygène est parallèle au plan de la molécule de benzène et est orientée selon l'axe joignant deux sommets opposés (Figure 1). Ce résultat DFT est semblable à celui que nous avons obtenu dans une étude préliminaire à un niveau de théorie plus élémentaire [13].

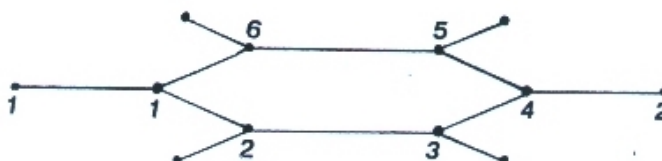
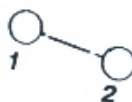


Figure 1 : Etat initial de la réaction.

Le profil énergétique de la réaction est donné sur la Figure 2 pour le traitement corrélé B3LYP/6-311G\*\* et sur la Figure 3 dans le cas du modèle à particules indépendantes RHF/3-21G\*.

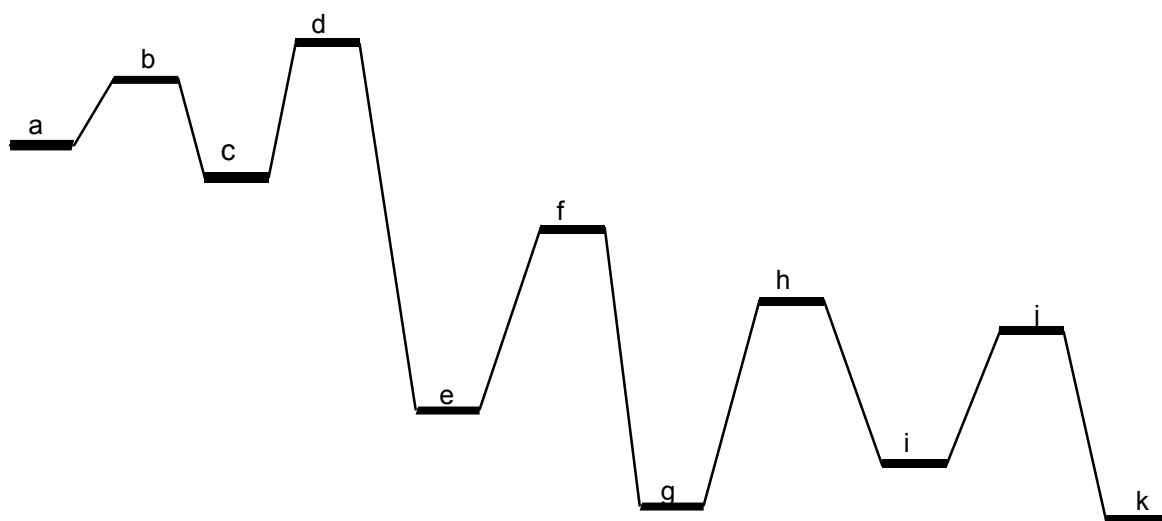


Figure 2 : Profil réactionnel au niveau B3LYP/6-311G\*\*.

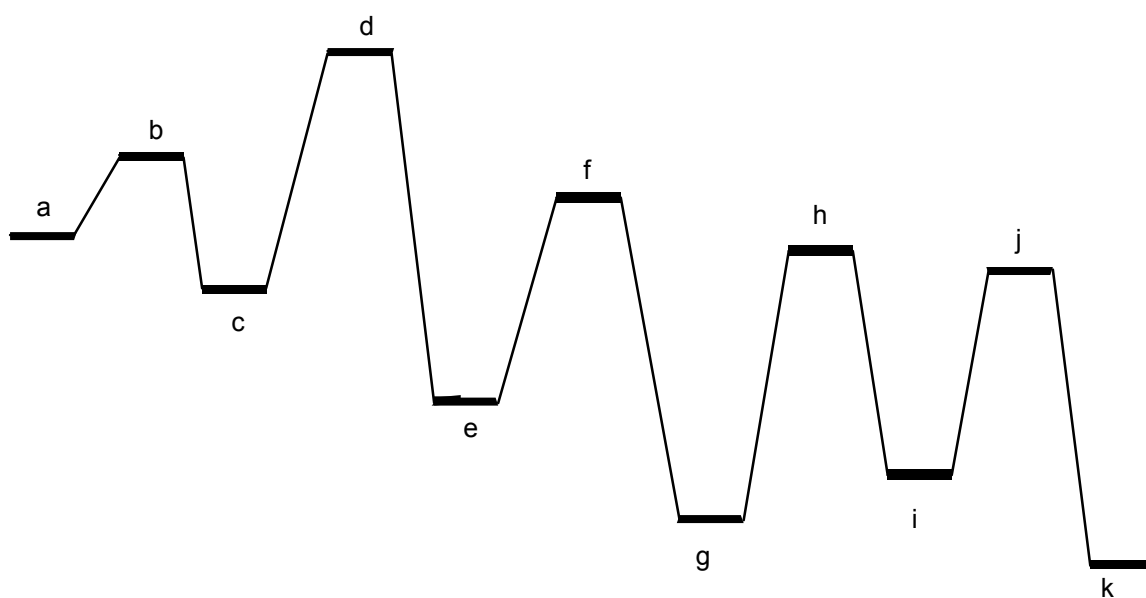


Figure 3 : Profil réactionnel au niveau SCF/3-21G\*.

Tableau 1 : Energies et paramètres géométriques significatifs des points stationnaires du profil réactionnel B3LYP/6-311G\*\*.

Structure	Energie (hartree)	Distances internucléaires (Å)	Nature
<b>(a)</b>	-382.6168877		Etat initial
<b>(b)</b>	-382.5957722	C <sub>1</sub> O <sub>1</sub> =C <sub>4</sub> O <sub>2</sub> =1.90 O <sub>1</sub> O <sub>2</sub> =1.32	Etat de transition
<b>(c)</b>	-382.6193126	C <sub>1</sub> O <sub>1</sub> =C <sub>4</sub> O <sub>2</sub> =1.48 O <sub>1</sub> O <sub>2</sub> =1.46	Structure stable
<b>(d)</b>	-382.5799373	C <sub>1</sub> O <sub>1</sub> =1.32 C <sub>1</sub> H <sub>1</sub> =1.17                      C <sub>2</sub> H <sub>1</sub> =1.93	Etat de transition
<b>(e)</b>	-382.7331129	C <sub>1</sub> O <sub>1</sub> =1.21 C <sub>1</sub> H <sub>1</sub> =2.12                      C <sub>2</sub> H <sub>1</sub> =1.09	Structure stable
<b>(f)</b>	-382.6354123	C <sub>4</sub> O <sub>2</sub> =1.31 C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> =1.91                      C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> =1.17	Etat de transition
<b>(g)</b>	-382.7793606	C <sub>1</sub> O <sub>1</sub> =C <sub>4</sub> O <sub>2</sub> =1.21 C <sub>1</sub> H <sub>1</sub> =C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> =2.11 C <sub>2</sub> H <sub>1</sub> =C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> =1.09	Structure stable
<b>(h)</b>	-382.6697243	C <sub>1</sub> O <sub>1</sub> =1.21                      C <sub>4</sub> O <sub>2</sub> =1.28 O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> =1.30	Etat de transition
<b>(i)</b>	-382.7657555	C <sub>1</sub> O <sub>1</sub> =1.21                      C <sub>4</sub> O <sub>2</sub> =1.36 O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> =0.96	Structure stable
<b>(j)</b>	-382.6785917	C <sub>4</sub> O <sub>2</sub> =1.28 O <sub>1</sub> H <sub>1</sub> =1.38	Etat de transition
<b>(k)</b>	-382.7919512		Etat final

Tableau 2 : Energies et paramètres géométriques significatifs des points stationnaires du profil réactionnel SCF/3-21G\*.

Structure	Energie (hartree)	Distances internucléaires (Å)	Nature
<b>(a)</b>	-378.1086614		Etat initial
<b>(b)</b>	-378.0790971	C <sub>1</sub> O <sub>1</sub> =C <sub>4</sub> O <sub>2</sub> =2.04 O <sub>1</sub> O <sub>2</sub> =1.33	Etat de transition
<b>(c)</b>	-378.1461361	C <sub>1</sub> O <sub>1</sub> =C <sub>4</sub> O <sub>2</sub> =1.41 O <sub>1</sub> O <sub>2</sub> =1.49	Structure stable
<b>(d)</b>	-378.0231955	C <sub>1</sub> O <sub>1</sub> =1.36 C <sub>1</sub> H <sub>1</sub> =1.15                      C <sub>2</sub> H <sub>1</sub> =1.90	Etat de transition
<b>(e)</b>	-378.2242057	C <sub>1</sub> O <sub>1</sub> =1.21 C <sub>1</sub> H <sub>1</sub> =2.00                      C <sub>2</sub> H <sub>1</sub> =1.07	Structure stable
<b>(f)</b>	-378.0923519	C <sub>4</sub> O <sub>2</sub> =1.35 C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> =1.90                      C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> =1.15	Etat de transition
<b>(g)</b>	-378.2821123	C <sub>1</sub> O <sub>1</sub> =C <sub>4</sub> O <sub>2</sub> =1.21 C <sub>1</sub> H <sub>1</sub> =C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> =2.11 C <sub>2</sub> H <sub>1</sub> =C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> =1.07	Structure stable
<b>(h)</b>	-378.1364031	C <sub>1</sub> O <sub>1</sub> =1.21                      C <sub>4</sub> O <sub>2</sub> =1.28 O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> =1.27	Etat de transition
<b>(i)</b>	-378.2666654	C <sub>1</sub> O <sub>1</sub> =1.21                      C <sub>4</sub> O <sub>2</sub> =1.37 O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> =0.96	Structure stable
<b>(j)</b>	-378.1438744	C <sub>4</sub> O <sub>2</sub> =1.29 O <sub>1</sub> H <sub>1</sub> =1.36	Etat de transition
<b>(k)</b>	-378.2978228		Etat final

L'état final du processus réactionnel représenté sur la Figure 4 a été identifié comme étant l'hydroquinone (**k**), ce qui nous permet ainsi de confirmer l'hypothèse de Waugh et al.[5].

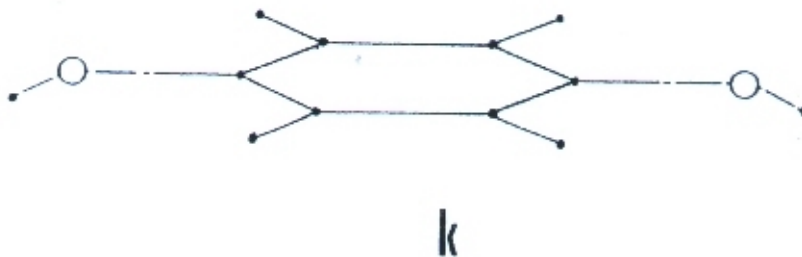


Figure 4 : Etat final de la réaction.

Les géométries des différents points stationnaires trouvés sur le chemin de la réaction sont totalement optimisées. Les valeurs des paramètres géométriques les plus significatifs ainsi que les géométries correspondantes sont données dans les tableaux 1 et 2 pour les calculs DFT et ab initio respectivement. Les dessins ainsi que la représentation des modes normaux de vibration sont obtenus au moyen des programmes Chimiste [14] et Mad [15].

Un examen rapide des profils énergétiques montre que le traitement non corrélé SCF reproduit qualitativement le traitement DFT : même état initial, même état final, mêmes intermédiaires et mêmes états de transition. La réaction est exothermique :

$$\Delta H=109.8 \text{ kcal/mol au niveau DFT,}$$

$$\Delta H=118.7 \text{ kcal/mol au niveau ab initio.}$$

La première étape de la réaction (**a**) → (**c**) représentée sur la Figure 5 correspond à la formation d'un intermédiaire bicyclique avec fixation d'un pont dioxygène en positions 1,4 sur le benzène. La structure (**b**) est un état de transition caractérisé par une seule valeur propre négative de la matrice hessienne. Dans cette structure, le

benzène adopte une conformation bateau pour faciliter l'approche de la molécule d'oxygène en position 1-4. La distance internucléaire  $d_{CO}$  varie de 3.23 Å à 1.90 Å (2.04 Å au niveau SCF). Un allongement de la liaison OO est observé, la distance  $d_{OO}$  variant de 1.24 Å dans la molécule isolée à 1.32 Å dans **(b)** (1.33 Å au niveau SCF). La barrière d'activation est de 13.2 kcal/mol (18.6 kcal/mol au niveau SCF).

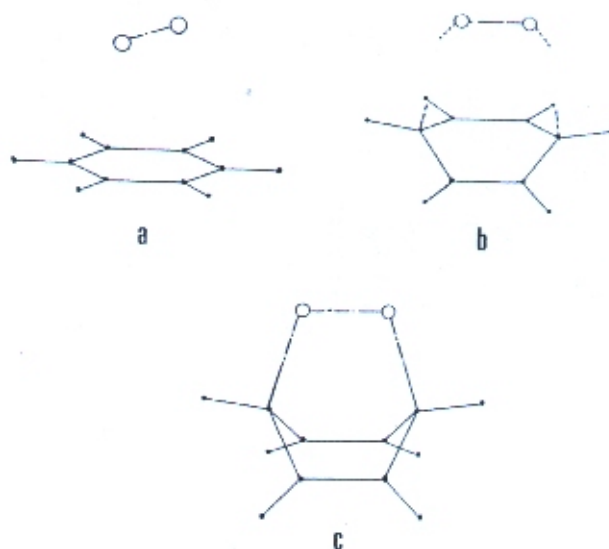


Figure 5 : Formation de l'intermédiaire bicyclique.

Dans la structure **(c)**, toutes les valeurs propres de la matrice hessienne sont positives ; cette structure est donc stable. Le pont dioxygène est formé par un enchaînement de liaisons simples ( $d_{OO}=1.46$  Å ;  $d_{CO}=1.48$  Å). Récemment, les travaux de Bobrowski et al. [16] ont confirmé nos résultats.

La deuxième étape de la réaction **(c)** → **(e)** représentée sur la Figure 6 correspond à la formation d'un intermédiaire époxycétone par rupture du pont O-O et migration 1-2

d'un hydrogène. La barrière d'activation de ce processus est de 24.7 kcal/mol (77.1 kcal/mol au niveau SCF).

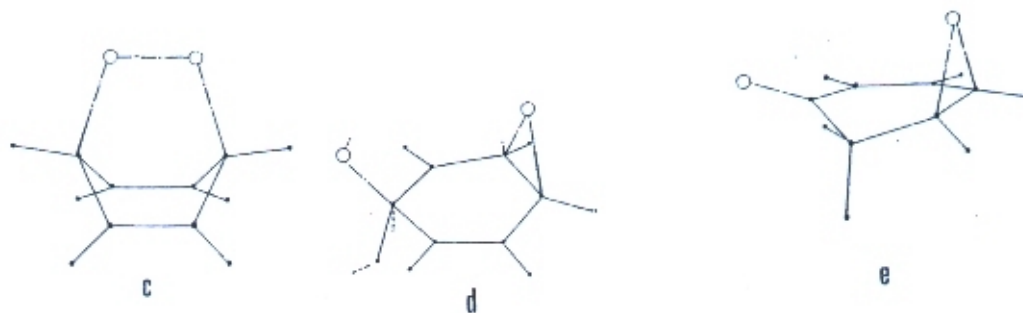


Figure 6 : Formation de l'époxycétone.

La troisième étape (e) → (g) illustrée sur la Figure 7 est la formation d'une dicétone en position 1,4 par un processus impliquant, comme dans l'étape précédente le transfert d'un hydrogène sur le carbone 3 lié au groupement carbonyle formé en 4. La barrière d'activation est de 61.3 kcal/mol (82.7 kcal/mol au niveau SCF). Cette dicétone est dans une forme demi-chaise de symétrie C<sub>2</sub>.

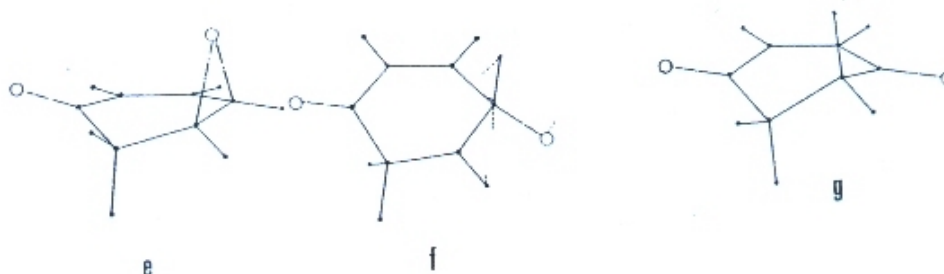


Figure 7 : Formation de la cyclohexènedione 1,4.

Les deux étapes suivantes illustrées sur la Figure 8 correspondent aux transferts des hydrogènes des groupements méthyléniques en C2 et C3 vers les oxygènes en 1, 4. Ces réactions correspondent à un passage cétone vers énol caractéristique des systèmes aromatiques où les formes énoliques sont stabilisées par la délocalisation. Les barrières sont de 68.8 kcal/mol et 54.7 kcal/mol pour les transferts du premier et deuxième proton (82.9 kcal/mol et 77.0 kcal/mol respectivement au niveau SCF).

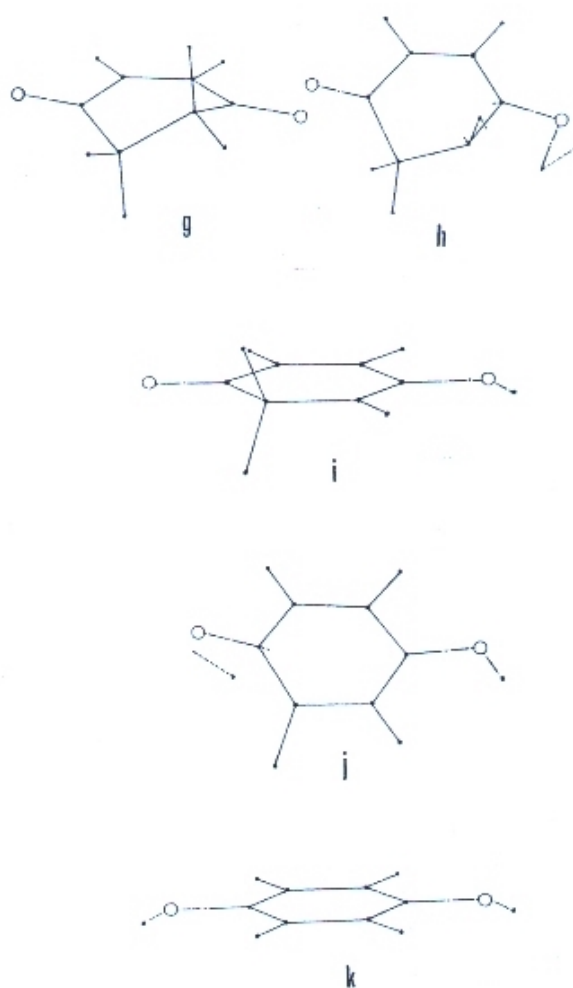


Figure 8 : Formation de l'hydroquinone

D'une manière générale, les quantités énergétiques sont surestimées dans le traitement SCF ab initio où l'on ne tient pas compte de la corrélation électronique. Ceci est particulièrement critique lors de la rupture du pont dioxygène dans le dérivé bicyclique de la deuxième étape où l'on note un facteur 3. Dans les deux approches, la plus grande barrière énergétique correspond à l'état de transition (**h**) sur le transfert d'un hydrogène entre la cyclohexène-dione (**g**) et le céto (**i**).

### II.3 Calculs semi-empiriques

L'intérêt de tels calculs est de tester la validité des méthodes AM1 et PM3 dans ce type d'étude. Le cas échéant, ces dernières pourraient être mises en oeuvre lors de l'étude de systèmes analogues mais de dimensions telles que des calculs non empiriques ne peuvent être réalisés. Ceci est le cas des études sur l'oxydation de l'aérosol carboné pour lequel il faut envisager des composés pouvant aller jusqu'à plusieurs centaines d'atomes disposés éventuellement sur plusieurs couches .

Les résultats (les différents points stationnaires) des calculs AM1 et PM3 sont similaires. Le diagramme de la Figure 9 représentatif des valeurs PM3 montre deux régions (traits pleins). La première correspond à l'approche des deux réactifs et la seconde se rapporte à la migration des deux atomes d'hydrogène des carbones 2 et 3 aux atomes d'oxygènes.

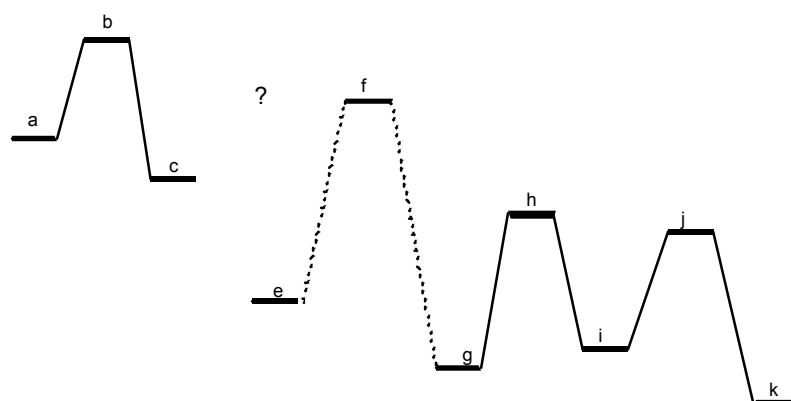


Figure 9 : Profil réactionnel au niveau PM3.

Aucun extremum n'a pu être localisé entre les structures **(c)** et **(g)** à l'aide de la procédure standard de recherche d'un chemin réactionnel. Par contre la structure **(e)**, par exemple, peut être obtenue facilement en partant de la géométrie ab initio. A partir de cette géométrie, l'optimiseur PM3 permet d'obtenir **(f)**, mais ne conduit pas à **(d)**. Les algorithmes de localisation des intermédiaires et des états de transition de ces méthodes semi-empiriques ne sont donc pas suffisamment robustes pour permettre des études aussi fines.

Par ailleurs, la plus grande barrière énergétique évaluée à 82.9 kcal/mole est obtenue entre les structures **(e)** et **(f)** au lieu de **(g)** et **(h)** comme dans les traitements ab initio et DFT (Tableau 3). Ainsi, les calculs semi-empiriques doivent être pris avec beaucoup de prudence même si leur utilisation peut s'avérer la seule possibilité dans les cas de systèmes de très grandes dimensions.

Tableau 3 : Comparaison des énergies entre points stationnaires DFT, SCF et PM3

Structure	$\Delta E$ (kcal/mole) $\Delta E = E_{\text{structure}} - E_{\text{hydroquinone}}$		
	DFT	SCF	PM3
<b>(a)</b>	109.86	118.7	107.84
<b>(b)</b>	123.11	137.25	146.52
<b>(c)</b>	108.33	95.19	96.50
<b>(d)</b>	133.04	172.33	-
<b>(e)</b>	36.92	46.20	39.87
<b>(f)</b>	98.23	128.94	122.81
<b>(g)</b>	7.90	9.86	6.18
<b>(h)</b>	76.70	101.29	76.28
<b>(i)</b>	16.44	19.55	11.48
<b>(j)</b>	71.13	96.61	71.71
<b>(k)</b>	0	0	0

### III. Conclusion

Cette étude nous a permis de décrire la première attaque de la molécule d'oxygène sur le benzène. Cette attaque s'effectue selon les étapes suivantes :

- ◆ fixation de la molécule de dioxygène.
- ◆ dissociation de la liaison O-O.
- ◆ migration des atomes d'hydrogène des carbones en position 1-4 vers les atomes de carbone en position 2-3 et formation de deux liaisons doubles C=O.
- ◆ migration des atomes d'hydrogène situés sur les carbones en position 2-3 vers les atomes d'oxygène pour former l'hydroquinone.

Les résultats des calculs DFT confirment que l'oxydation non destructive du cycle benzénique conduit à l'hydroquinone. Le traitement SCF, bien que ne tenant pas compte des effets de corrélation fournit des résultats similaires, les quantités énergétiques, exothermicité et barrières d'activation, étant surestimées dans ce cas. En tout état de cause, la barrière globale de cette réaction correspond à l'énergie à fournir pour amener le système du point de départ à l'état de transition le plus haut sur le profil réactionnel, c'est à dire à l'état de transition **(d)** sur la formation de l'époxycétone intermédiaire **(e)**. Cette barrière vaut 23.1 kcal/mol selon nos calculs DFT les plus fiables. On peut remarquer que, une fois atteint cet état de transition, l'énergie libérée pour la formation de l'époxycétone est thermodynamiquement suffisante pour que le système puisse évoluer jusqu'à l'hydroquinone finale sans être arrêté par les barrières intermédiaires. Cette conclusion doit être tempérée par le fait que la cyclohexène-dione intermédiaire est pratiquement aussi stable que l'hydroquinone (la différence d'énergie n'est que de 7.9 kcal/mol) et que la transformation entre les deux composés est limitée par une barrière de 68.8 kcal/mol. C'est donc essentiellement pour abaisser la barrière de cette dernière étape que la présence d'un catalyseur apparaît indispensable.

Du point de vue de la stratégie de recherche à développer dans ce type d'études, nos résultats montrent la faiblesse de l'approche semi-empirique, en particulier pour la

recherche des états de transition. En revanche, l'accroissement des moyens informatiques rend désormais les calculs DFT, qui sont plus fiables, accessibles pour une grande majorité de systèmes.

## IV. Références

- [1] S.I. Ahmad, S.H. Ibrahim, N.R. Kuloor, *Indian J. Technol.* **8**, 55 (1970)
- [2] J.D. Bulter, B.G. Weston, *J. Catal.* **2**, 8 (1963)
- [3] J. Lucas, D. Vandervell, K.C. Waugh, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.1* **77**, 15 (1981)
- [4] J. Lucas, D. Vandervell, K.C. Waugh, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.1* **77**, 31 (1981)
- [5] R.W. Petts, K.C. Waugh, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.1* **78**, 803 (1982)
- [6] E. Broclawik, J. Haber, M. Witko, *J. Mol. Catal.* **26**, 249 (1984)
- [7] M. Witko, E. Broclawik, J. Haber, *J. Mol. Catal.* **35**, 179 (1986)
- [8] F. Cheikh, A. Boucekkine, A. Cartier, *Theochem* **397**, 13 (1997)
- [9] M.J.S. Dewar, E.G. Zoebish, E.F. Healy, J.J.P. Stewart, *JACS* **107**, 3902 (1985)
- [10] J.J.P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **10**, 209 (1989)
- [11] J.J.P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **10**, 221 (1989)
- [12] J.J.P. Stewart, Quantum Chemistry Program Exchange No. 55 (1983),  
Indiana University, Bloomington, USA
- [13] F. Cheikh, thèse de magister (1991)
- [14] M.T.C. Martins Costa, Chimiste, Université de Nancy 1, France, 1988
- [15] R. Lahana, Mad-Chimiste, Oxford Molecular Ltd., Magdalen Centre,  
Oxford Science Park, Oxford, 1993
- [16] M. Bobrowski, A. Liwo, S. Oldziej, D. Jeziorek, T. Ossowski, *JACS* **122**, 8112 (2000)

## *Chapitre VII*

### *Une première approche du collage de petites molécules polluantes sur l'aérosol carboné*

#### **I. Introduction**

Il est bien établi que l'évolution chimique de notre atmosphère ne peut pas se limiter à la phase gazeuse uniquement. Les résidus et les suies provenant de la combustion de la biomasse, des rejets industriels et des combustions incomplètes (chauffage urbain, diesel, ...) pour ne citer que quelques exemples, donnent naissance à des particules solides qui fournissent différents types de surfaces pouvant agir comme support ou catalyseur. Parmi les surfaces possibles, le graphite ou plus vraisemblablement des domaines graphitiques inclus dans la matière carbonée et les PAH. L'adsorption de molécules sur une surface peut les rendre très peu réactives et par suite transportables sur de longues distances dans l'atmosphère. Ainsi, il est donc intéressant de considérer l'interaction de petites molécules avec le graphite ou des PAH.

Très peu est malheureusement connu dans ce domaine. Les seuls résultats expérimentaux disponibles concernent l'interaction de molécules diatomiques ( $O_2$ ,  $CO$ ,  $N_2$ ) avec le benzène [1-7], constituant de base du graphite et des PAH.

Sur le plan théorique, des calculs récents de type DFT basés sur le formalisme de Kohn-Sham ont été effectués dans le but de rendre compte des phénomènes de physisorption. Ces calculs montrent que les résultats basés sur l'approximation du gradient généralisé (GGA) dépendent de manière critique de la fonctionnelle d'échange [8-9] ; la PW91 apparaît comme la plus appropriée dans la description des interactions de type van der Waals [8-11]. Cependant l'étude de l'interaction de la molécule d'hydrogène avec des PAH (chapitre IV) a montré, qu'en dépit de

l'utilisation de la fonctionnelle d'échange-corrélation PW91, les résultats obtenus, basés sur le traitement Kohn-Sham ne reproduisent pas les valeurs mesurées expérimentalement : les énergies d'interaction sont sous-estimées de 30 à 100% et les distances d'équilibre surestimées de plusieurs dizaines d'Angstroem. Au contraire, cette même étude effectuée avec la méthode Kohn-Sham avec densité électronique contrainte (KSCED) aboutit à des valeurs en très bon accord avec les expériences disponibles sur le graphite. Cette dernière méthode, appliquée à l'étude de la physisorption de O<sub>2</sub>, CO et N<sub>2</sub> sur le benzène [12] reproduit de manière très précise les données actuellement connues sur ces systèmes [1-7]. La même qualité de résultats est atteinte sur les énergies d'interaction de complexes impliquant la liaison hydrogène [13].

Dans ce travail, nous appliquerons la méthode KSCED à l'étude de l'interaction de petites molécules polluantes (O<sub>3</sub>, NO et NO<sub>2</sub>) avec un hydrocarbure typique : l'anthracène. Cette étude ayant pour but de proposer une explication au transport des molécules polluantes, pourrait apporter une contribution à un domaine sensible pour décider des mesures à prendre en matière de surveillance, contrôle et établissement des normes pour la qualité de l'air en milieu urbain et périurbain [14].

## II. Stratégie de calcul

Les calculs ont été effectués au moyen de la version modifiée du programme deMon dans lequel le formalisme KSCED a été implanté [15]. Les fonctionnelles d'échange et de corrélation sont les PW91. Les bases utilisées sont de type triple zéta avec polarisation pour les atomes lourds. Elles sont construites selon le schéma de contraction suivant : (41/11) pour l'atome d'hydrogène, (7111/411/1\*) pour les atomes de carbone, d'azote et d'oxygène. Les coefficients des fonctions auxiliaires sont : (5,1 ;5,1) pour l'atome d'hydrogène et (4,4 ;0,0) pour les atomes de carbone, d'azote et d'oxygène.

Dans le but d'obtenir un support modèle, transférable à des PAH de taille quelconque, la géométrie prise pour l'anthracène est une géométrie idéale découpée dans un fragment graphitique, soit une liaison carbone  $R_{CC}=1.42 \text{ \AA}$  ; la liaison CH correspond

à un CH aromatique standard  $R_{CH}=1.10 \text{ \AA}$ . En ce qui concerne les géométries des petites molécules adsorbées, elles ont été fixées à leurs valeurs expérimentales, soit :

$R_{NO}=1.15 \text{ \AA}$  pour le monoxyde d'azote

$R_{OO}=1.27 \text{ \AA}$  et  $\angle OOO=117^\circ.5$  pour l'ozone

$R_{NO}=1.19 \text{ \AA}$  et  $\angle ONO=134^\circ.1$  pour le dioxyde d'azote.

Dans cette étude, la densité du support anthracène est obtenue par un calcul KS standard et gelée dans l'étape KSCED suivante. Autrement dit, c'est la même densité du support qui est utilisée dans tous les calculs d'interaction. Cette démarche très économique fournit des résultats qui ne diffèrent pas de façon significative des valeurs que l'on obtient après plusieurs cycles de relaxation des densités du couple adsorbat-support [15, 16].

### III. Résultats et discussion

#### III.1. Complexe $[C_{14}H_{10}\dots NO]$

Quatre arrangements géométriques différents ont été considérés pour le complexe  $[C_{14}H_{10}\dots NO]$ . L'anthracène étant dans le plan xy, la molécule NO est parallèle à l'axe y dans le premier arrangement (A) et parallèle à l'axe des x dans le deuxième (B). Elle est perpendiculaire au plan xy dans le troisième (C) et quatrième arrangement (D) où l'atome d'azote et l'atome d'oxygène sont respectivement orientés vers le centre de l'hydrocarbure.

L'énergie d'interaction est définie par :

$$\Delta E(D) = E_{[C_{14}H_{10}\dots NO]}(D) - (E_{[C_{14}H_{10}\dots NO]} + E_{NO})$$

$E_{[C_{14}H_{10}\dots NO]}(D)$  désigne l'énergie totale du complexe obtenue par la méthode KSCED et  $(E_{[C_{14}H_{10}\dots NO]} + E_{NO})$  est l'énergie totale des deux molécules à une

distance infinie (équivalente à l'énergie des deux molécules isolées) calculée avec la méthode de Kohn-Sham. Cette énergie est déterminée point par point pour différentes valeurs de  $D$  séparant les deux fragments. Pour chaque arrangement, une courbe d'énergie potentielle est obtenue. Dans la figure 1, sont représentées les courbes d'énergie potentielle du complexe  $[C_{14}H_{10}\dots NO]$  dans les arrangements A, B, C. Les courbes sont notées respectivement a, b, c. L'arrangement D étant répulsif (toutes les énergies d'interaction sont positives), sa courbe de potentiel n'est pas représentée.

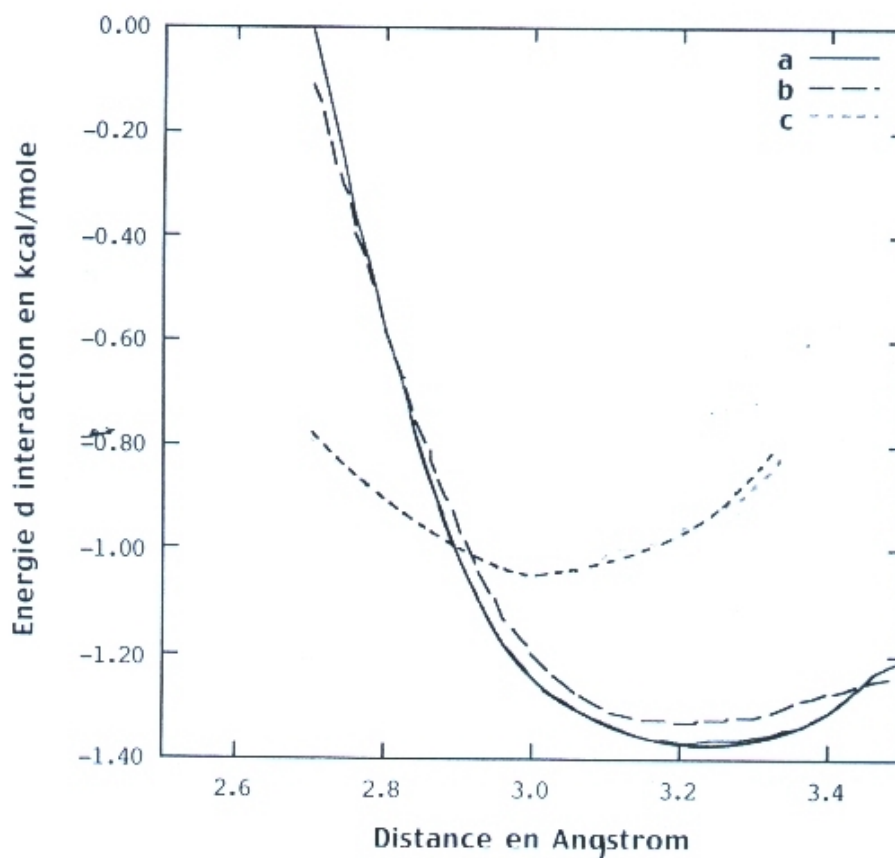


Figure 1 : Courbes d'énergie potentielle du complexe  $[C_{14}H_{10}\dots NO]$  dans les arrangements A, B, C.

Chaque courbe d'énergie potentielle est caractérisée par un minimum qui correspond à l'énergie d'interaction  $E_0$  et à la position d'équilibre  $D_0$ . Les paramètres caractéristiques des différents minimums reportés dans le tableau 1, montrent que

l'arrangement A est le plus stable. De plus, aucun minimum n'est obtenu dans la courbe de potentiel correspondant à l'arrangement D. Ainsi, la molécule NO ne se colle pas à l'anthracène lorsqu'elle lui est perpendiculaire avec l'atome d'oxygène pointant vers son centre.

Tableau 1 : Distances d'équilibre et énergies d'interaction des différents minima des complexes  $[C_{14}H_{10}\dots NO]$ .

Arrangement	$D_0(\text{Å})$	$E_0(\text{kcal/mole})$
A	3.22	-1.37
B	3.22	-1.33
C	3.00	-1.05
D		Etat répulsif

### III.2. Complexes $[C_{14}H_{10}\dots NO_2]$ . et $[C_{14}H_{10}\dots O_3]$ .

En raison des nombreux degrés de liberté à considérer dans le cas des complexes entre l'anthracène et des molécules coudées comme  $NO_2$  ou  $O_3$ , il est apparu souhaitable d'effectuer une étude préliminaire du type supermolécule à l'aide de la méthode KS traditionnelle. C'est seulement à partir des structures ainsi déterminées, représentées respectivement dans les figures 2 et 3 pour les complexes  $[C_{14}H_{10}\dots NO_2]$  et  $[C_{14}H_{10}\dots O_3]$ , que la surface KSCED a été calculée

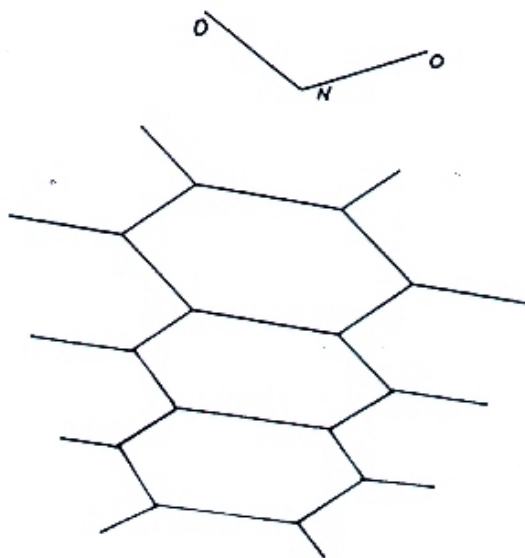


Figure 2 : Géométrie du complexe  $[C_{14}H_{10}\dots NO_2]$

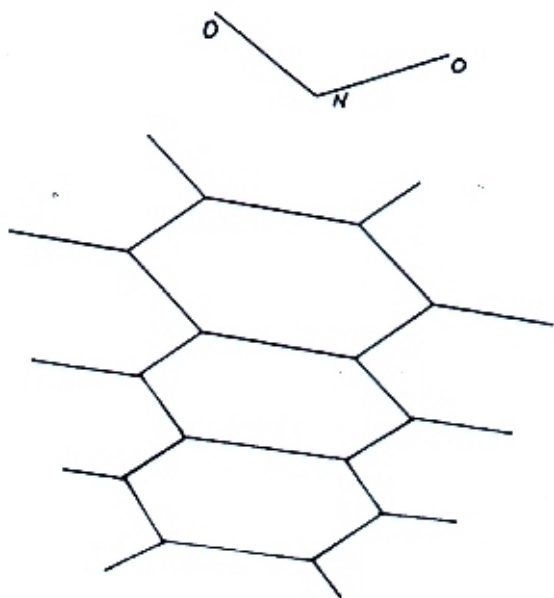


Figure 3 : Géométrie du complexe  $[C_{14}H_{10}\dots O_3]$

Pour chaque complexe, l'énergie d'interaction est déterminée point par point pour différentes valeurs de D (distance séparant les deux fragments) au moyen de la méthode KSCED. Les courbes de potentiel sont données sur les figures 4 et 5 pour les deux complexes.

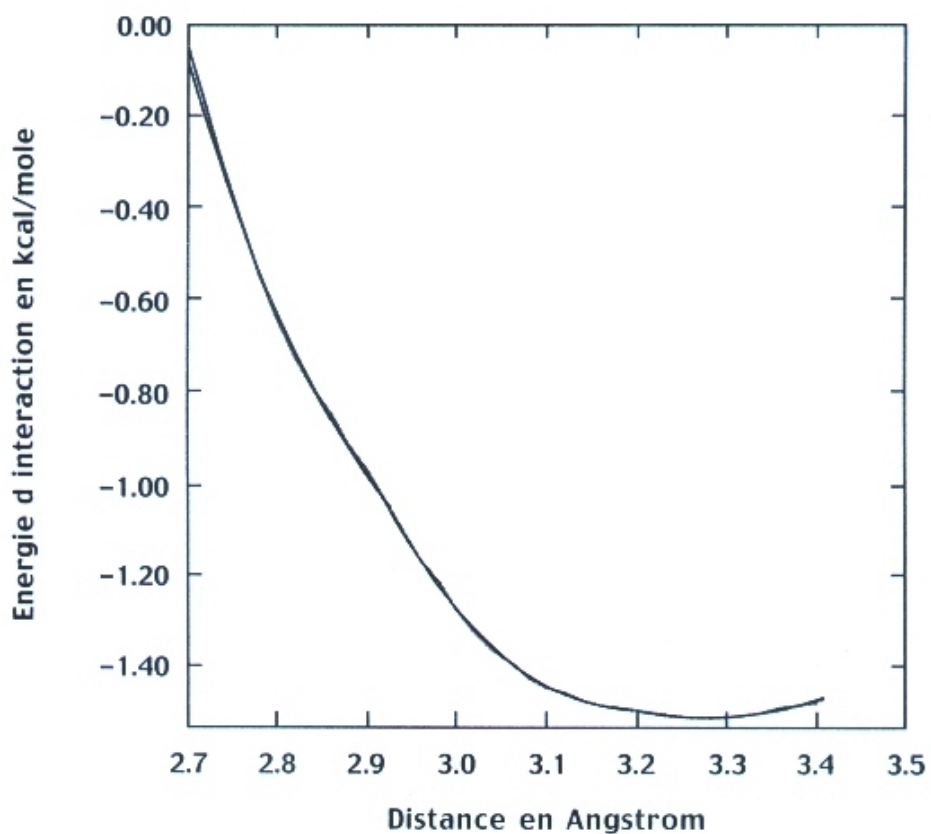


Figure 4 : Courbe d'énergie potentielle KSCED du complexe [C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>...NO<sub>2</sub>]

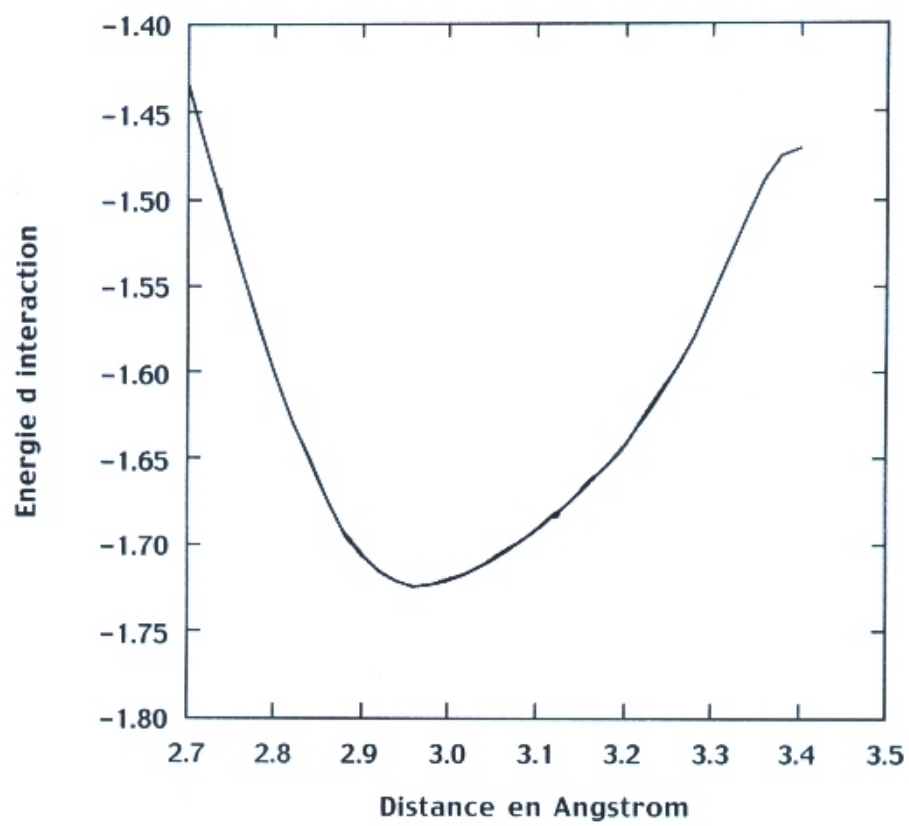


Figure 5 : Courbe d'énergie potentielle KSCED du complexe [C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>...O<sub>3</sub>]

Les paramètres caractéristiques des points d'équilibre des complexes sont :

$$D_0=3.29 \text{ \AA} \text{ et } E_0=-1.51 \text{ kcal/mol pour } [C_{14}H_{10}\dots NO_2]$$

$$D_0=2.98 \text{ \AA} \text{ et } E_0=-1.72 \text{ kcal/mol pour } [C_{14}H_{10}\dots O_3]$$

Ces résultats montrent que  $[C_{14}H_{10}\dots O_3]$  est plus stable que  $[C_{14}H_{10}\dots NO_2]$  lui-même plus stable que  $[C_{14}H_{10}\dots NO]$  dans son arrangement le plus favorable c'est-à-dire B.

Cet ordre de stabilité croissante des complexes est le même que l'ordre croissant des moments dipolaires dont les valeurs calculées en DFT au niveau PW91/6-311G\*\* sont  $\mu_{NO}=0.19$  Debye,  $\mu_{NO_2}=0.22$  Debye et  $\mu_{O_3}=0.58$  Debye. Ce résultat permet d'interpréter l'énergie de collage en termes d'interaction entre le dipole permanent de l'adsorbat et le dipole induit dans le support.

## IV. Conclusion

Le collage de petites molécules polluantes : NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> sur l'anthracène, pris comme modèle des aérosols carbonés, a été examiné en employant une méthode DFT dans laquelle l'interaction molécule-support est traitée comme une interaction entre deux densités bâties sur deux jeux disjoints d'orbitales moléculaires (Théorie KSCED). Cette étude a montré que ces molécules se collent bien à l'anthracène et conduisent à des complexes que l'on peut classer par ordre de stabilité croissante selon  $[C_{14}H_{10}\dots NO] < [C_{14}H_{10}\dots NO_2] < [C_{14}H_{10}\dots O_3]$ . Les énergies d'interaction apparaissent suffisantes pour assurer un collage efficace en l'absence d'un fort rayonnement.

D'une manière générale, il apparaît que l'énergie d'interaction suit le moment dipolaire des adsorbats, ce qui laisse envisager des énergies de collage de plus en plus fortes avec la polarité croissante des polluants.

Ce résultat doit être replacé dans le contexte atmosphérique. Les trois composés que nous avons étudiés peuvent s'adsorber sur l'anthracène et, si l'on se réfère au chapitre

précédent, il est raisonnable de penser qu'ils s'adsorbent avec la même énergie sur des systèmes plus étendus. Une fois collés sur l'aérosol (et de ce fait protégés de réactions éventuelles), ces polluants peuvent être transportés par les vents dominants puis relargués à plusieurs centaines de kilomètres de l'endroit où ils se sont formés. L'aérosol carboné, déjà connu pour sa nocivité dans l'environnement immédiat, serait donc également un porteur de pollution à longue distance.

## V. Références

- [1] W. A. Goodling, K. R. Serak, P. R. Ogilby, *J. Phys. Chem.* **95**, 7868 (1991)
- [2] J. R. Grover, G. Hagenow, E. A. Walters, *J. Chem. Phys.* **97**, 628 (1992)
- [3] Th. Brupbacher, A. Bauder, *J. Chem. Phys.* **99**, 9394 (1993)
- [4] R. Nowak, J. A. Menapace, E. R. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **89**, 1309 (1988)
- [5] Th. Weber, A. M. Smith, E. Riedle, E. W. Schlag, *Chem. Phys. Lett.* **175**, 79 (1990)
- [6] B. Ernstberger, H. Krause, H. J. Neusser, *Z. Phys. D* **20**, 189 (1991)
- [7] Y. Ohshima, H. Kohguchi, Y. Endo, *Chem. Phys. Lett.* **184**, 21 (1991)
- [8] T. A. Wesolowski, O. Parisel, Y. Ellinger, J. Weber, *J. Phys. Chem.* **101A**, 7818 (1997)
- [9] T. A. Wesolowski, *J. Chem. Phys.* **113**, 1666 (2000)
- [10] Y. Zhang, W. Pan, W. Yang, *J. Chem. Phys.* **107**, 7921 (1997)
- [11] D. C. Patton, D. V. Porezag, M. R. Pederson, *Phys. Rev.* **55B**, 7454 (1997)
- [12] T. A. Wesolowski, Y. Ellinger, J. Weber, *J. Chem. Phys.* **108**, 6078 (1998)
- [13] T. A. Wesolowski, *J. Chem. Phys.* **106**, 8516 (1997)
- [14] *Calculations on the adsorption of atmospheric pollutants on the carbonaceous aerosol*  
F. Cheikh, F. Pauzat, Y. Ellinger, F. Tran, T. Wesolowski (à paraître)
- [15] (a) A. St-Amant and D.R. Salahub, *Chem. Phys. Lett.* **169**, 387 (1990) ; (b) A. St-Amant, Ph.D. Thesis, University of Montreal (1992) ; (c) deMon-KS version 3.5, M.E. Casida, C. Daul, A. Goursot, A. Koester, L.G.M. Pettersson, E. Proynov, A. St-Amant, and D.R. Salahub principal authors, S. Chretien, H. Duarte, N. Godbout, J. Guan, C. Jamorski, M. Leboeuf, V. Malkin, O. Malkina, M. Nyberg, L. Pedocchi, F. Sim, and A. Vela contributing authors, deMon Software, 1998 ; (d) Implementation of KSCED formalism by T.A. Wesolowski in deMon program ; T.A. Wesolowski and J. Weber, *Chem. Phys. Lett.* **248**, 71 (1996)
- [16] T. A. Wesolowski, A. Warshel, *J. Phys. Chem.* **97**, 8050 (1993)

## *Conclusion générale*

Le travail que nous avons réalisé consiste en une approche par la chimie quantique de problèmes relevant des sciences de l'Univers.

Dans la première partie, nous nous sommes intéressés au milieu interstellaire. Deux problèmes ont été examinés. Le premier a trait à la recherche de nouvelles familles de molécules dans l'espace interstellaire. Aussi, nous avons considéré la possibilité de détection des isomères  $C_nO_2H^+$  pour  $n=2-8$ , ces derniers pouvant être des indicateurs de leurs parents neutres  $C_nO_2$  dont la détection radio directe est difficilement réalisable en raison de la faible intensité de leur moment dipolaire. Les structures de tous les isomères ont été déterminées ainsi que leur stabilité relative : dans tous les cas, le composé le plus stable correspond à l'isomère C-protoné sur le deuxième carbone à l'état singulet. Les constantes spectroscopiques (moments dipolaires, constantes de rotation et spectre IR) de ces isomères ont été calculés. En particulier, les constantes de rotation qui sont les paramètres déterminant les spectres radio ont été évaluées avec une marge d'erreur qui décroît de 0.3% pour  $n=2$  à 0.01% pour  $n=8-9$ . Les données obtenues devraient maintenant permettre de démarrer les recherches de ces nouvelles molécules dans l'espace comme au laboratoire.

Le deuxième problème astrophysique se rattache à la question du déficit en masse de la molécule de dihydrogène dans l'univers. Afin de proposer un début de réponse à cette question, nous avons examiné l'adsorption de  $H_2$  sur des PAH. Les énergies d'interaction ont été évaluées ; elles sont suffisantes pour permettre le collage de  $H_2$  sur les PAH dans les milieux froids ce qui pourrait rendre cette molécule inaccessible à l'observation. Ces résultats fournissent une première explication au fait que

l'abondance observée est inférieure à celle attendue d'après les modèles astrophysiques.

La deuxième partie de ce travail a été consacrée à la chimie atmosphérique. Deux études ont été effectuées. La première porte sur l'attaque élémentaire du benzène par la molécule de dioxygène. Nous avons montré que celle-ci s'effectue en plusieurs étapes : fixation de  $O_2$ , dissociation de la liaison O-O suivie de deux migrations des atomes d'hydrogène conduisant finalement à l'hydroquinone. Le passage de la cyclohexène-dione intermédiaire à l'hydroquinone finale rencontre une forte barrière d'activation qui rend nécessaire l'utilisation d'un catalyseur.

La deuxième étude concerne le collage de petites molécules polluantes sur des PAH, constituants majeurs d'aérosols carbonés. Le collage de NO,  $NO_2$  et  $O_3$  sur l'anthracène ont été alors traités. Les énergies d'interaction obtenues semblent suffisamment grandes pour conduire aux complexes suivants par ordre de stabilité décroissant :  $C_{14}H_{10}\dots O_3$ ,  $C_{14}H_{10}\dots NO_2$  et  $C_{14}H_{10}\dots NO$ . Ce travail montre que les particules carbonées peuvent jouer un rôle important dans le transport des molécules polluantes dans l'atmosphère. En effet, si ces dernières sont adsorbées à leur surface, elles sont masquées vis à vis des réactifs environnants, ce qui pourrait expliquer leur présence, après transport et relargage, loin de leur lieu d'émission.

Les recherches présentées dans ce mémoire illustrent l'adéquation de la chimie quantique aux problèmes de la chimie des milieux extrêmes. Chaque problème abordé requiert une approche spécifique par une méthode théorique appropriée.

Ainsi nous avons pu montrer que la méthode DFT dans le formalisme Kohn-Sham traditionnel est bien adaptée à la détermination de géométries précises lorsque l'on emploie la fonctionnelle hybride B3LYP couplée avec une base atomique suffisamment étendue telle que 6-311++G\*\*. Cette méthode est largement

compétitive par rapport aux méthodes de type Coupled Cluster (CCSD(T)) et certainement plus accessible dans le cas des molécules de moyenne dimension.

En ce qui concerne les problèmes énergétiques, notre étude de l'oxydation du benzène montre que la DFT fournit un profil réactionnel qui justifie parfaitement l'utilisation d'un catalyseur. Les méthodes non corrélées, ab-initio ou semi-empiriques, ne fournissent dans ce cas qu'une description qualitative.

Dans le cas des problèmes de physisorption, notre travail a montré que la méthode de la DFT basée sur le formalisme Kohn-Sham présente des difficultés dans la description des interactions faibles. En revanche, la méthode DFT basée sur le traitement Kohn-Sham avec densité électronique contrainte (KSCED) conduit à des résultats en bon accord avec l'expérience. Cette dernière approche représente une ouverture prometteuse pour le traitement de la chimie à l'interface solide/gaz.