

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE  
HOUARI BOUMEDIENE

**FACULTE DE CHIMIE**



**THESE**

Présentée pour l'obtention du grade de

**DOCTEUR**

**EN CHIMIE**

Spécialité : Chimie Physique et Théorique

Par : **BELMECHERI MOHAMED REDA**

**Sujet :**

**Etude quantique de l'effet des interactions entre molécules sur leur spectroscopie : Application au cas du benzène en interaction avec des espèces neutres**

Soutenue publiquement le 07/ 10 / 2012, devant le jury composé de :

Mme Chérifi Ouiza	Professeur à l'USTHB	Présidente
Mr Nait Achour Madjid	Professeur à l'USTHB	Directeur de Thèse
Mr Korchowicz Jacek	Professeur à Kracovie-Pologne	Examineur
Mr Maouche Boubekour	Professeur à l'USTHB	Examineur
Mr Brahimi Meziane	Professeur à l'USTHB	Examineur
Mr Hachemi Messaoud	Professeur à l'UMB-Boumerdès	Examineur

A la mémoire de mes parents

A ma femme, mes sœurs et mon frère

Et A toute ma famille

## *Hommage*

*Nous rendons hommage à Monsieur Gaston BERTHIER, Directeur de Recherche au CNRS (France), auprès duquel nous avons tant appris. Sans lui, les calculs MP2 et CCSD(T) présentés dans ce travail seraient impossibles localement.*

# AVANT PROPOS

---

*Le travail que je présente dans ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire de Thermodynamique et de Modélisation Moléculaire, de la Faculté de Chimie de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène (Alger), sous la direction de Monsieur le Professeur M. NAIT ACHOUR.*

*Qu'il me soit permis d'exprimer ma gratitude à Monsieur Le Professeur M. NAIT ACHOUR pour m'avoir fait bénéficier de ses connaissances et de sa grande expérience dans le domaine de la chimie quantique et je le remercie également d'avoir accepté de diriger cette thèse. Qu'il trouve ici ma profonde reconnaissance pour l'intérêt soutenu qu'il a apporté à mon travail, les conseils, les encouragements bienveillants qu'il n'a cessé de me prodiguer.*

*J'adresse mes sincères remerciements à Madame O. CHERIFI, professeur à l'USTHB, pour le grand honneur qu'elle me fait en acceptant, malgré ses multiples tâches en qualité de Recteur de l'Université de Boumerdès, de présider le jury de cette thèse.*

*Je remercie chaleureusement Monsieur J. Korchowiec, Professeur à l'Université de Jagiellonian (Krakovie, Pologne), de bien vouloir effectuer le déplacement de Pologne pour juger ce travail et y apporter sa contribution. Il me fait un grand honneur en participant au jury.*

*J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur B. MAUCHE, professeur à l'USTHB, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de participer à ce jury et de critiquer ce travail.*

*Je remercie respectueusement Monsieur **M. HACHEMI**, Professeur à l'Université de Boumerdès, de s'être intéressé à notre travail et de le critiquer.*

*Que Monsieur **M. BRAHIMI**, Professeur à l'U.S.T.H.B., trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour avoir accepté de juger ce travail et de faire partie du jury.*

*Mes remerciements vont aussi à tous les membres du laboratoire pour leur sympathie et leur soutien.*

*Je remercie tous ceux qui m'ont soutenue et encouragée durant la réalisation de ce travail en particulier ma famille.*

---

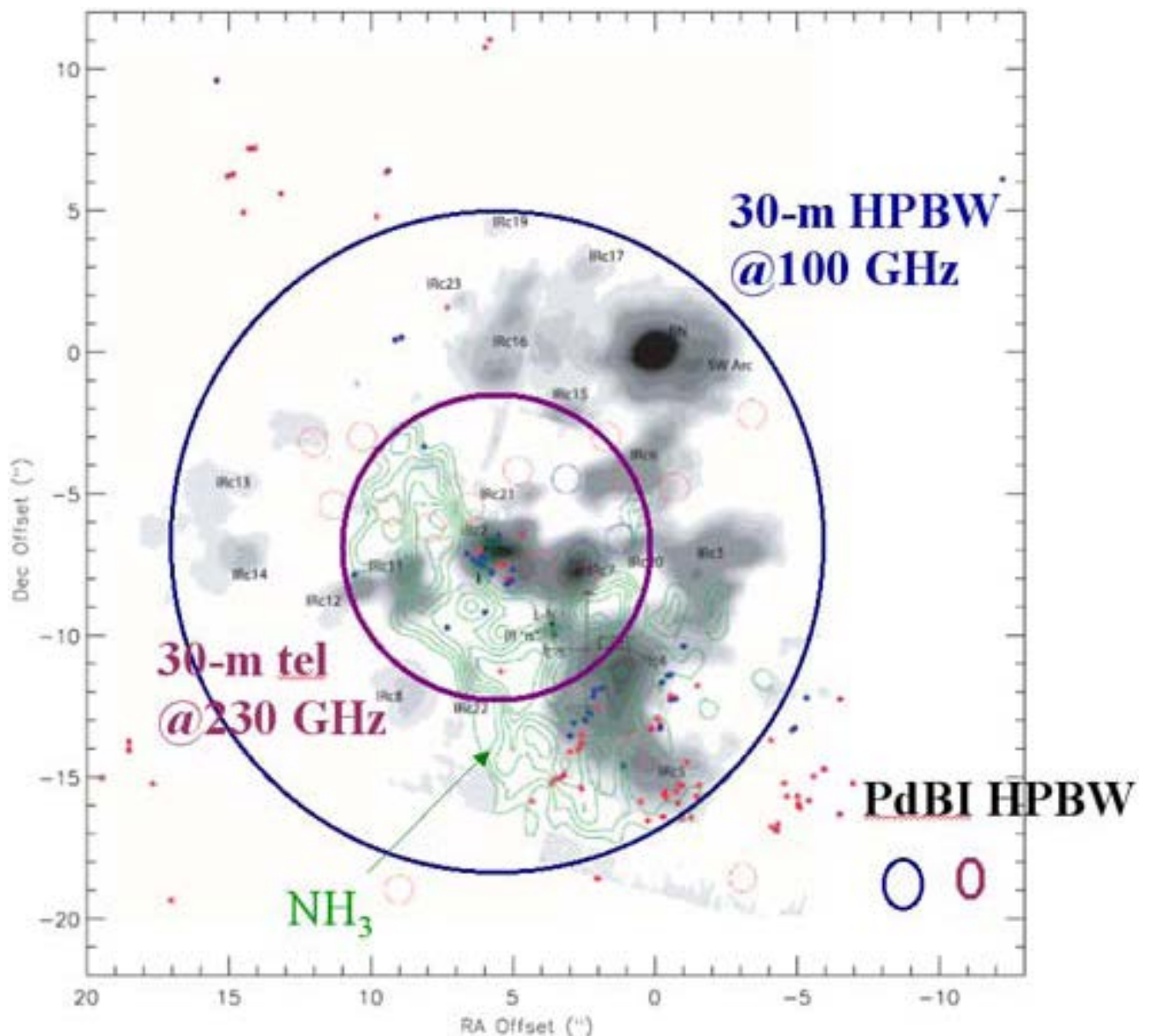
<b>Introduction Générale</b> .....	1
<b>Références</b> .....	7
<b><u>Chapitre I</u>      Méthodes de calcul</b>	
Introduction .....	10
I-Méthode d'interaction de configurations (IC) .....	10
II-Méthode du Cluster Couplé (CC) .....	11
III-Théorie de la perturbation de Möller-Plesset .....	14
III-1-Théorie de la perturbation de Rayleigh-Schrödinger .....	14
III-2-Perturbation Moller-Plesset .....	15
-Formule initiale .....	15
-Formule alternative .....	17
III-3-Utilisation des méthodes de perturbation Moller-Plesset .....	18
IV- Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) .....	19
- La fonctionnelle d'énergie d'échange PW91 .....	21
V- Erreur de superposition de base .....	21
VI- Forces de London .....	25
<b>Références</b> .....	27
<b><u>Chapitre II</u>      Adsorption de molécules d'intérêt astrophysique sur des surfaces aromatiques</b>	
I-Méthodes de calcul .....	31
II-Système benzène-eau .....	36
III-Résultats et discussion .....	39
IV-Conclusion .....	50
<b>Références</b> .....	52

**Chapitre III    Calcul des grandeurs magnétiques de molécules en interaction.**

I-Constante d'écran nucléaire et déplacement chimique .....	57
II-Potentiel vecteur .....	58
-Orbitale Atomique Invariante de Jauge (OAIJ) .....	58
III-Calcul pratique de la constante d'écran nucléaire .....	60
-Méthode CSGT .....	62
-Méthode GIAO .....	66
IV-Calcul des propriétés magnétiques .....	68
-Introduction .....	68
-Résultat .....	68
V-Conclusion .....	76
<b>Références</b> .....	77
<b>Conclusion Générale</b> .....	78
<b>Annexe</b> .....	80

# *Introduction générale*

Dans son acception la plus générale, le milieu interstellaire est le milieu qui, dans une galaxie, remplit l'espace entre les étoiles. Ce milieu est un mélange de gaz et de poussière. En comparaison à l'atmosphère terrestre pour laquelle la densité est typiquement de l'ordre de  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , ce milieu est extrêmement ténu, avec une densité caractéristique de l'ordre d'une particule par  $\text{cm}^3$ . Dès les années 1940, les premières molécules interstellaires, à l'exemple de l'ion  $\text{CH}^+$  dont l'existence a été confirmée en 1941 par Douglas et Herzberg [1], furent détectées.



**Fig. 1** Les contours de la raie d'émission de l'inversion (4,4) dans le  $\text{NH}_3$  dans la bande  $12,5 \mu\text{m}$  (Shuping et al. 2004) observées dans La région Orion KL. Les cercles représentent le 30-m télescope HPBW à 100 GHz et 223 GHz et faisceau synthétisé par les ellipses de la PdBI

Le développement des moyens de recherche, notamment la radioastronomie, a permis aux chercheurs de franchir des pas de géant dans l'exploration du milieu interstellaire. En effet, de nombreuses molécules ont été détectées à partir des années 1960, nous citons à titre d'exemple OH en 1963 [2], NH<sub>3</sub> en 1968 [3], H<sub>2</sub>O en 1969 [4] et CO en 1970 [5].

Les méthodes de détection ont beaucoup avancées, par exemple, la figure 1 représente l'émission de la ligne d'inversion de l'ammoniaque autour de la constellation de l'Orien Kleinman observé en VLA (Very Large Array) par Wilson et al. [6] qui est détecté à 12,5 μm en émission continue par Grey-Shuping et al. en 2004. L'épaisseur des cercles est observée par le télescope à 30 m et à 100 GHz et 223 GHz et toutes les ellipses sont également observées par la synthèse du flux de PdBI. Le JCMT (James Clerk Maxwell Telescope) ouvert à mi-hauteur (HPBW) à 330 GHz et le GBT (Green Bank Telescope) à 43 GHz sont compris entre les cercles bleus et violets (le grand et le petit cercle). À l'heure actuelle, une centaine de molécules d'intérêt chimique, biologique, exobiologique, ...etc, sont détectées.

Le milieu interstellaire est en interaction avec les étoiles dont la formation et la destruction modifient énormément sa physico-chimie. C'est principalement sous l'action du rayonnement que le milieu interstellaire évolue : les principales sources d'énergie qui influent sur ce milieu sont les rayonnements électromagnétiques des étoiles, qui se situent dans le visible et l'ultra-violet, les rayons cosmiques, qui sont de très haute énergie, ainsi que l'énergie mécanique due à la rotation de la galaxie et le champ magnétique galactique [7]. Le milieu interstellaire constitue alors un excellent laboratoire, où règnent des conditions extrêmes de pression, de température et de densité propices à la formation éventuelle de molécules.

La formation de molécules dans ce milieu dépend de deux types de chimie : La chimie en phase gazeuse, qui se fait grâce aux collisions de particules, et la chimie de surfaces (solide-gaz) où les atomes sont adsorbés par la glace dans les grains de poussières et réagissent entre elles pour former d'autres molécules. Les molécules détectées dans le milieu interstellaire sont représentées dans le tableau 1 ci-dessous :

**Tableau 1** – Molécules détectées dans le milieu interstellaire et les enveloppes circumstellaires.

Composés hydrogénés						
H <sub>2</sub>	HD	H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> D <sup>+</sup>			
Chaînes et cycles carbonés						
CH	CH <sup>+</sup>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>		
C <sub>2</sub>	CCH	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>			
C <sub>3</sub>	l-C <sub>3</sub> H	c-C <sub>3</sub> H	l-C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	c-C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CCH	CH <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub>
C <sub>4</sub> H	l-H <sub>2</sub> C <sub>4</sub>	HC <sub>4</sub> H	C <sub>4</sub> H <sup>-</sup>	C <sub>5</sub>	C <sub>5</sub> H	CH <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H
C <sub>6</sub> H	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	HC <sub>6</sub> H	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sup>-</sup>	C <sub>7</sub> H	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H
C <sub>8</sub> H	C <sub>8</sub> H <sup>-</sup>					
Composés contenant de l'hydrogène, de l'oxygène et du carbone						
O <sub>2</sub>	OH	H <sub>2</sub> O	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>			
CO	CO <sup>+</sup>	HCO	HCO <sup>+</sup>	HOC <sup>+</sup>	CO <sub>2</sub>	HOCO <sup>+</sup>
H <sub>2</sub> CO	HCOOH	H <sub>2</sub> COH <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> OH			
C <sub>2</sub> O	CH <sub>2</sub> CO	CH <sub>2</sub> CHO	CH <sub>3</sub> CHO	c-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	HCOOCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OHCHO
CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>2</sub> CHOH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH		
C <sub>3</sub> O	HC <sub>2</sub> CHO	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	CH <sub>2</sub> CHCHO	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHO	c-H <sub>2</sub> C <sub>3</sub> O	C <sub>5</sub> O
Composés contenant de l'hydrogène, de l'azote et du carbone						
N <sub>2</sub>	NH	NH <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> H <sup>+</sup>		
CN	HCN	HNC	HCNH <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> CN	HCCN	CH <sub>2</sub> NH
NH <sub>2</sub> CN	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CN	CH <sub>3</sub> CN	CH <sub>3</sub> NC	CH <sub>2</sub> CNH	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN
C <sub>3</sub> N	HC <sub>3</sub> N	HC <sub>2</sub> NC	C <sub>3</sub> NH	HC <sub>3</sub> NH <sup>+</sup>	CH <sub>2</sub> CHCN	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CN
C <sub>3</sub> N <sup>-</sup>	HC <sub>4</sub> N	CH <sub>2</sub> CCHCN				
CH <sub>3</sub> C <sub>3</sub> N	C <sub>5</sub> N	HC <sub>5</sub> N	CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> N	HC <sub>7</sub> N	HC <sub>9</sub> N	HC <sub>11</sub> N
Composés contenant de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote et du carbone						
NO	HNO	N <sub>2</sub> O	HNCO	HCNO	OCN <sup>-</sup>	CNCHO
NH <sub>2</sub> CHO	CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub>					
Composés soufrés, silicés et autres espèces						
SH	CS	SO	SO <sup>+</sup>	NS	H <sub>2</sub> S	C <sub>2</sub> S
SO <sub>2</sub>	OCS	HCS <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> CS	HNCS	C <sub>3</sub> S	CH <sub>3</sub> SH
C <sub>5</sub> S	SiS	SiC	SiN	SiO	c-SiC <sub>2</sub>	c-SiC <sub>3</sub>
SiCN	SiNC	SiH <sub>4</sub>	SiC <sub>4</sub>			
HCl	NaCl	AlCl	KCl	HF	AlF	CF <sup>+</sup>
CP	PN	HCP	PO	CCP	PH <sub>3</sub>	
NaCN	MgCN	MgNC	AlNC	FeO	LiH	
Espèces deutérées						
HDO	N <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	NH <sub>2</sub> D	ND <sub>2</sub> H	ND <sub>3</sub>	HDS	D <sub>2</sub> S
DCO <sup>+</sup>	DCN	DNC	HDCO	D <sub>2</sub> CO	CH <sub>2</sub> DOH	CD <sub>2</sub> HOH
CH <sub>3</sub> OD	HDCS	CCD	CH <sub>2</sub> DCN	DC <sub>3</sub> N	CH <sub>2</sub> DCCH	c-C <sub>3</sub> HD
C <sub>4</sub> D	DC <sub>5</sub> N					

Les grains de poussières sont formés par deux processus différents ; l'explosion des étoiles en fin de vie ou l'accumulation de petites molécules dans le milieu interstellaire [8]. Les grains de poussières sont constitués de silicate, de graphite et du carbone amorphe, ou d'un cœur solide, formé principalement de silicium, fer, carbone, oxygène et magnésium, recouvert d'un manteau de glace (tableau 1). Ce dernier est composé de nombreuses molécules telles que  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{NH}_3$ , ...etc. Bien qu'ils occupent une faible quantité du milieu interstellaire, les grains de poussières, du fait qu'ils absorbent et émettent la lumière des étoiles, produisent des électrons par effet photo-électrique et servent de catalyseur pour certaines réactions chimiques. Ils jouent un rôle très important dans la modification de la chimie du milieu interstellaire.

Si les réactions en phase gazeuse sont les plus étudiées, le phénomène d'adsorption dans le milieu interstellaire occupe de plus en plus une place très importante dans l'exploration de la chimie en phase solide. En effet, plusieurs travaux d'adsorption de molécules sur différents supports ont été réalisés. Nous citons les travaux de F. Borget, qui s'est intéressé à l'adsorption de l'ozone ( $\text{O}_3$ ) et de cyanoacétylène ( $\text{HC}_3\text{N}$ ) sur un support d'eau glacée [9,10], et ceux de S. Morisset [11] et de D. Bachellerie [12] qui portent essentiellement sur la formation la molécule d'hydrogène sur des grains de poussières.

Grâce à la formation de certains intermédiaires réactionnels, le phénomène d'adsorption sur des surfaces solides rend possibles certaines réactions qui semblent impossibles ou difficiles de se produire en phase gazeuse. En effet, les grains de poussières jouent un rôle crucial dans l'évacuation de l'excès d'énergie due à la collision entre les atomes adsorbés ou dans la réduction de la barrière d'énergie. Nous nous sommes alors intéressés, dans ce travail, à l'étude de l'adsorption des ensembles de molécules ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{HNC}$ ,...) sur une surface carbonée, à savoir le benzène. La motivation de notre travail est justifiée par la détection des hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH) dans le milieu interstellaire [13-15]. En 2001 la présence de  $\text{C}_6\text{H}_6$  a été prouvée, dans l'espace interstellaire, par José Cernicharo, et al. [16]. L'analyse des observations obtenues avec les satellites infrarouges ISO (1995-1998) et plus récemment Spitzer (2003-2009) a permis de

montrer que les macromolécules polycycliques aromatiques hydrogénées (PAH) sont les meilleurs candidats pour expliquer les bandes aromatiques infrarouges (AIB) observées en émission entre 3 et 15  $\mu\text{m}$  mais ces PAH interstellaires diffèrent de ceux du laboratoire.

Ce contexte astrophysique motive des études expérimentales et théoriques pour progresser dans notre compréhension de la nature de ces espèces et du lien qui existe entre hydrocarbures, phase macromoléculaire (PAH) et phase solide. D'autres études observationnelles montrent que les PAH sont impliqués dans la formation de  $\text{H}_2$  dans les PDR [17]. Les PAH constituent la classe des plus petits grains de poussières, et ces derniers coexistent avec de nombreuses molécules dans les nuages interstellaires. Par ailleurs, la plupart des molécules choisies comme adsorbat présente un intérêt astrophysique : La molécule du monoxyde de carbone, CO, par exemple, est un excellent traceur de la composante moléculaire pour les milieux denses et très froids des gaz moléculaires. La molécule  $\text{NH}_3$ , grâce à la richesse de son spectre en raies, est considérée comme un second outil d'étude de la matière interstellaire après le monoxyde de carbone. Les deux isomères : l'acide cyanhydrique HCN et l'acide isocyanhydrique HNC, ont fait l'objet de nombreux travaux pour leur grand intérêt astrophysique [18-33].

Dans ce manuscrit nous nous intéressons à l'adsorption d'une série de molécules en milieu interstellaire sur le benzène comme adsorbat et ce, dans le cadre du modèle de la supermolécule.

Notre démarche consiste à rechercher, comme première étape, les approches les plus probables des différents substrats pour la formation de complexes stables. Nous nous proposons de rechercher la(les) méthode(s) de calcul et la base de fonctions à utiliser pour une meilleure description des liens intervenant dans ce type de complexe et à analyser le type de ce lien intervenant dans les différents systèmes étudiés dans ce travail. Nous observerons, d'autre part, dans quelle mesure la correction de superposition de base (BSSE), en relation avec les déformations, du système de base en passant des molécules isolées au complexe benzène...molécule, subies par les substrats dans le complexe, pourrait être prise en compte. Nous étudierons par la suite

les propriétés magnétiques de ces complexes dans le but de déterminer l'effet des interactions moléculaires notamment sur les constantes d'écran des noyaux directement impliqués dans la collision.

Après cette introduction générale, nous exposons le premier chapitre de ce mémoire les bases et méthodes de calculs utilisées dans ce travail.

Dans le deuxième chapitre nous présentons les résultats et discussions des calculs d'approche et de stabilité des supermolécules (complexe molécule—benzène). Nous étudions, aux moyens des méthodes Post Hartree-Fock et DFT incluses dans le programme GAUSSIAN et dans le cadre du modèle de la supermolécule, les possibilités pour le benzène d'être un support probable des différents hydrures de sorte à ce que l'atome d'hydrogène de l'hydrure pointe vers le centre du cycle du benzène. Nous avons étudié un ensemble de composés de la forme benzène...H—A, avec différents composés dont l'atome A est, tour à tour, C, N et O. Cette étude est assurée au moyen de base d'orbitales atomiques assez étendue, comprenant des fonctions diffuses et des fonctions de polarisation dont les coefficients et les exposants ont été optimisés de sorte à reproduire les polarisabilités électriques de molécules modèles. Les énergies d'interactions ont été évaluées avec prise en compte des énergies de vibration au point zéro (ZPVE) et les erreurs de superposition de base (BSSE) pour tout les complexes considérés.

Dans le troisième chapitre nous présentons l'effet du champ magnétique sur le complexe molécule --- benzène. Nous avons déterminé les propriétés magnétiques de ces complexes, au moyen des deux méthodes CSGT (Continuous Set of Gauge Transformation) et GIAO (Gauge Invariant Atomic Orbitals) au niveau DFT et MP2.

Nous terminons ce travail par une conclusion générale dans laquelle nous présentons les principaux résultats de notre travail et les perspectives qu'il ouvre.

## Références

1. A. E. Douglas, G. Herzberg, *Ap.J.*, 94, 381 (1941)
2. S. Weinreb, A.H. Barrett, M.L. Meeks et J.C. Henry, *Nature*, 200, 829 (1963)
3. A. C. Cheung, D. M. Rank, C. H. Townes, D. D. Thornton et W. J. Welch, *Phys. Rev. Lett.*, 21, 1701 (1968)
4. A.C.Cheung, D.M.Rank, C.H.Townes, D.D.Thornton et W.J.Welch, *Nature*, 221, 626 (1969)
5. R. W. Wilson, K. B. Jefferts et A. A. Penzias, *Ap. J.*, 161, L 43 (1970)
6. M. Guélin, N. Brouillet, J. Cernicharo, F. Combes, A. Wooten, *Astrophys Space Sci*, 313, 45(2008)
7. L. Machin, *Thèse de doctorat, Université de Paris 6- Pierre et Marie Curie*, France (2006)
8. D. Bachellerie, *Thèse de Doctorat, Université Paris Sud 11*, France (2008)
9. F. Borget, *Thèse de doctorat, Université de Provence*, France (2000)
10. F. Borget, T. Chiavassa, A. Allouche, J. P. Aycard, *J. Phys. Chem. B*, 105, 449 (2001).
11. S. Morisset, thèse de doctorat, Université de Paris XI, France (2004)
12. D. Bachellerie, M. Sizun, D. Teillet-Billy, N. Rougeau, V. Sidis, *Chem. Phys. Lett.*, 448, 223 (2007)
13. A. Leger, J. L. Puget, *A&A*, 137, L5 (1984)
14. L. J. Allamandola, A. G. G. M. Tielens, J. R. Barker, *Ap. J.*, 290, L25 (1985)
15. L. J. Allamandola, A. G. G. M. Tielens, J. R. Barker, *Ap. J. S.*, 71, 733 (1989)
16. J. Cernicharo, A. M. Heras, A. G. G. M. Tielens, J. R. Pardo, F. Herpin, M. Guélin, L. B. F. M. Waters, *The Astrophysical Journal*, 546, L123 (2001)
17. E. Habart, F. Boulanger, L. Verstraete, C. M. Walmsley, G. Pineau des Forêts, *Astron. & Astrophys.* 414, 531 (2004)
18. N. Djebra, *Thèse de Doctorat, Faculté de Chimie - USTHB*, Alger (2011)
19. T. Hirota, S. Yamamoto, H. Mikami, M. Ohishi, *Astrophys. J.*, 503, 717 (1998)
20. C. M. Walmsley, *J. Chem., Soc. Faraday Trans*, 89, 2119 (1993)
21. S. Hüttemeister, C. Henkel, R. Mauersberger, N. Brouillet, T. Wiklind, T. J. Millar, *Astron.Astrophys.*, 295, 571 (1995).
22. W. M. Irvine, E. A. Bergin, J. E. Dickens, D. Jewitt, A. J. Lovell, H. E. Matthews, F. P. Schloerb, M. Senay, *Nature*, 393, 547 (1998)
23. W. M. Irvine, J. E. Dickens, A. J. Lovell, F. P. Schloerb, M. Senay, E. A. Bergin, D. Jewitt, H. E. Matthews, *Earth Moon and Planets*, 78, 29 (1997)

24. S. D. Rodgers, S. B. Charnley, *Astrophys. J.*, 501, L227 (1998)
25. T. Barger, M. A. Wodtke, J. M. Bowman, *Astrophys. J.*, 587, 841 (2003).
26. N. Biver, D. Bockelée-Morvan, P. Colom, J. Crovisier, F. Henry, E. Lellouch, A. Winnberg, L. E. B. Johansson, M. Gunnarsson, H. Rickman, F. Rantakyrö, J. K. Davies, W. R. F. Dent, G. Paubert, R. Moreno, J. Wink, D. Despois, D. J. Benford, M. Gardner, D. C. Lis, D. Mehringer, T. G. Phillips, H. Rauer, *Earth Moon and Planets*, 90, 5 (2002)
27. M. W. Irvine, D. Bockelée-Morvan, D. C. Lis, H. E. Matthews, N. Biver, J. Crovisier, J. K. Davies, W. R. F. Dent, D. Gautier, P. D. Godfrey, J. Keene, A. J. Lovell, T. C. Owen, T. G. Phillips, H. Rauer, F. P. Schloerb, M. Senay, K. Young, *Nature*, 383, 418 (1996)
28. N. Biver, D. Bockelée-Morvan, P. Colom, J. Crovisier, B. Germain, E. Lellouch, J. K. Davies, W. R. F. Dent, R. Moreno, G. Paubert, J. Wink, D. Despois, D. C. Lis, D. Mehringer, D. Benford, M. Gardner, T. G. Philips, M. Gunnarsson, H. Rickman, A. Winnberg, P. Bergman, L. E. B. Johansson, H. Rauer, *Earth Moon and Planets*, 78, 5 (1997)
29. D. C. Lis, D. M. Mehringer, D. Benford, M. Gardner, T. G. Philips, D. Bockelée-Morvan, N. Biver, P. Colom, J. Crovisier, D. Despois, H. Rauer, *Earth Moon and Planets*, 78, 13 (1998)
30. D. Bockelée-Morvan, J. Crovisier, *Earth Moon and Planets*, 89, 53 (2002)
31. N. Biver, D. Bockelée-Morvan, P. Colom, J. Crovisier, B. Germain, E. Lellouch, J. K. Davies, W. R. F. Dent, R. Moreno, G. Paubert, J. Wink, D. Despois, D. C. Lis, D. Mehringer, D. Benford, M. Gardner, T. G. Philips, M. Gunnarsson, H. Rickman, A. Winnberg, P. Bergman, L. E. B. Johansson, H. Rauer, *Earth Moon and Planets*, 78, 5 (1997)
32. W. M. Irvine, J. E. Dickens, A. J. Lovell, F. P. Schloerb, M. Senay, E. A. Bergin, D. Jewitt, H. E. Matthews, *Faraday Discussions*, 109, 475 (1998)
33. W. M. Irvine, P. Bergman, T. B. Lowe, H. Matthews, D. McGonagle, A. Nummelin, T. Owen, *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 33, 609 (2003)

### Terminologie :

**PAH** : PolyAromatiques Hydrocarbures.

**ISO** : (Infra-red Satellites Observations) satellite d'observation infrarouge.

**PDR** : (Photo-Dissociation Regions) Régions de Photodissociation.

**HPBW** : (Half Power Beam Width) Largeur de lobe principal à mi-hauteur.

**PdBI** : (Plateau de Bure Interferometer) Amplificateur de fréquences, il passe de 500 MHz à 4 GHz.

**GBT** : (Green Bank Telescope) télescope d'observation en Virginie occidentale aux États-Unis

**JCMT** : (James Clerk Maxwell Telescope) un dispositif de précision des spectres d'émission observés

**VLA** : (Very Large Array) très grand tableau c'est un télescope au Nouveau Mexique aux États-Unis

# *Chapitre I :*

## **Méthodes de calcul**

## Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les méthodes rigoureuses de la chimie quantique les plus utilisées pour les calculs des propriétés physicochimiques et la structure électronique des atomes et molécules. Nous nous centraliserons sur les méthodes utilisées pour la réalisation de ce travail.

L'énergie de la corrélation électronique est définie comme étant la différence entre l'énergie exacte non relativiste et l'énergie calculée par la méthode Hartree-Fock. La méthode Hartree-Fock est une approximation de champ moyen à particules indépendante. L'opérateur de Fock dépend explicitement de ses solutions et la méthode de résolution la plus utilisée est la méthode du champ auto cohérent. Pour rendre compte du fait que le mouvement des électrons dans l'atome ou la molécule est corrélé à tout instant, les méthodes dites Post-Hartree-Fock sont mises au point. Certaines de ces approches utilisent le principe variationnel [1, 2] d'autres reposent sur la théorie des perturbations [3]. Les méthodes les plus utilisées sont la méthode d'interaction de configurations (IC) et la méthode des perturbations à l'ordre n de Möller Plesset (MPn).

Nous donnons aussi une brève description de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) qui tient aussi compte de la corrélation électronique et qui est utilisée dans nos différents calculs.

### I-Méthode d'interaction de configurations (IC) :

La fonction d'onde totale  $\Psi$  est écrite sous la forme d'une combinaison linéaire de déterminants de Slater correspondant à un certain nombre M de configurations électroniques  $\Phi_K$  différentes :

$$\Psi = \sum_K^M C_K \Phi_K \quad (1)$$

Les configurations électroniques  $\Phi_K$  sont définies comme différents modes de répartition des électrons sur toutes les orbitales moléculaires. Dans ce cadre, la relation (1) est considérée comme une fonction de variation où les paramètres  $C_K$  sont, par

conséquent, déterminés par application du principe variationnel et sont donc solutions du système séculaire suivant :

$$\sum_K^M C_K (H_{KL} - ES_{KL}) = 0 \quad (2)$$

Où

$$H_{KL} = \langle \Phi_K | H | \Phi_L \rangle \quad (3)$$

$$S_{KL} = \langle \Phi_K | \Phi_L \rangle = \delta_{KL} \quad (4)$$

Le calcul d'interaction de configurations conduit à la valeur exacte de l'énergie  $E$  du système étudié si toutes les configurations  $\Phi_K$  possibles sont utilisées dans la relation (1) (base complète). Dans la pratique, le développement de la fonction d'onde totale  $\Psi$  est limité à un nombre  $M$  fini de déterminants judicieusement choisis. La mise en œuvre d'un calcul d'interaction de configurations consiste à résoudre en premier lieu les équations SCF de Hartree-Fock pour obtenir, à partir d'une base d'OA, les spin-orbitales (OM) occupées (réelles) et inoccupées (virtuelles) qui déterminent ainsi la configuration  $\Phi_0$  de l'état fondamental du système. Les autres configurations  $\Phi_K$  sont ensuite construites en excitant 1, 2, 3, ... électrons des OM occupées vers les OM inoccupées, selon que l'on inclut dans la relation (1) les déterminants simplement, doublement, triplement ... excités.

Nous nous limitons ici au cas de la méthode du Cluster Couplé (Coupled cluster).

## II-Méthode du Cluster Couplé (CC) :

La méthode fut développée initialement dans les années cinquante, par Fritz Coester et Hermann Kummel [4,5], afin d'étudier les phénomènes de la physique nucléaire, mais devint plus fréquemment utilisée après que Jiri Cizek et Josef Paldus [6,7] eurent reformulé la méthode pour l'adapter à la corrélation électronique dans les atomes et les molécules en 1960. La méthode "Coupled Cluster", CC, est basée sur la

méthode d'orbitales moléculaires Hatree-Fock en chimie numérique et lui ajoute un terme de correction afin de prendre en compte la correction électronique. Certains des calculs les plus précis pour des molécules de petites ou de taille moyenne utilisent cette méthode.

La fonction d'onde de la méthode CC, donnée par l'exponentiel Ansatz [8], dépend de paramètres ajustables. Elle est donnée par l'expression suivante:

$$\Psi = e^{\hat{T}}\Psi_0 \quad (5)$$

$e^{\hat{T}}$  est l'opérateur d'onde,  $\hat{T}$  est l'opérateur de cluster ou l'opérateur d'excitation qui, lorsqu'il agit sur la fonction d'onde  $\Psi_0$ , produit une combinaison linéaire des déterminants de Slater excités par rapport à la fonction d'onde de référence.

Dans la méthode CC, la normalisation intermédiaire de la fonction est utilisée :

$$\langle \Psi | \Psi_0 \rangle = 1 \quad (6)$$

L'opérateur cluster s'écrit comme la somme d'opérateurs d'excitations [9-11] :

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots + \hat{T}_N \quad (7)$$

$\hat{T}_1, \hat{T}_2, \hat{T}_3, \dots$  sont les opérateurs de toutes les, respectivement, simples, doubles, triples, ... excitations.

Lorsque les opérateurs  $\hat{T}_1$  et  $\hat{T}_2$  agissent sur la fonction d'onde nous obtenons les relations (8) et (9) :

$$\hat{T}_1 \Psi_0 = \sum_i^{occ} \sum_r^{virt} t_i^r \Phi_i^r \quad (8)$$

$$\hat{T}_2 \Psi_0 = \sum_{i\pi j}^{occ} \sum_{r\pi s}^{virt} t_{ij}^{rs} \Phi_{ij}^{rs} \quad (9)$$

Les symboles  $i, j, \dots$  indiquent les spin-orbitales occupées dans  $\Phi_0$  et  $r, s, \dots$  celles inoccupées. Les coefficients  $t$  représentent les amplitudes dont la détermination est le but de la méthode CC.

La fonction d'onde exacte, donnée par l'expression (5), satisfait l'équation de Schrödinger.

$$H\Psi = E\Psi \quad (10)$$

Cette équation devient alors :

$$He^{\hat{T}}\Psi_0 = Ee^{\hat{T}}\Psi_0 \quad (11)$$

Après développement l'expression de l'énergie est donnée par la relation suivante :

$$E = \frac{\langle e^{\hat{T}}\Psi_0 | H | e^{\hat{T}}\Psi_0 \rangle}{\langle e^{\hat{T}}\Psi_0 | e^{\hat{T}}\Psi_0 \rangle} \quad (12)$$

L'opérateur exponentiel  $e^{\hat{T}}$  peut être développé en série de Taylor comme suit :

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T}_1 + \left( \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 \right) + \left( \hat{T}_3 + \hat{T}_2 \hat{T}_1 + \frac{1}{6} \hat{T}_1^3 \right) + \left( \hat{T}_4 + \hat{T}_3 \hat{T}_1 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 + \frac{1}{2} \hat{T}_2 \hat{T}_1 + \frac{1}{24} \hat{T}_1^4 \right) + \dots \quad (13)$$

Cette série est finie en pratique car le nombre d'orbitales moléculaires occupées est fini, comme d'ailleurs le nombre d'excitations. Afin de simplifier la recherche des coefficients  $t$ , le développement de  $\hat{T}$  en opérateurs d'excitation individuels est achevé au deuxième ou à un niveau peu élevé d'excitation (rarement au-delà de quatre).

Les abréviations pour les différents types de méthodes CC sont en général :

S : pour une simple excitation

D : pour une double excitation

T : pour une triple excitation

Q : pour une quadruple excitation

En CCSD (T), par exemple,  $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3$  la lettre  $T$  qui figure entre parenthèse indique que la triple excitation est approchée, c'est-à-dire que  $\hat{T}_3$  peut être évalué par une méthode de perturbation.

### III-Théorie de la perturbation de Möller-Plesset :

La théorie de la perturbation de Moller-Plesset (MP) est une des nombreuses méthodes post-Hartree-Fock ab initio en chimie quantique appliquée dans le cadre de la chimie numérique. Elle améliore la méthode Hartree-Fock en y apportant les effets de corrélation électronique au moyen de la théorie de la perturbation de Rayleigh-Schrödinger (RS-PT) au deuxième (MP2), troisième (MP3) ou quatrième (MP4) ordre habituellement. L'idée principale de cette méthode a été publiée dès 1934 [3].

#### III-1-Théorie de la perturbation de Rayleigh-Schrödinger :

La théorie MP est une application particulière de la théorie de la perturbation de Rayleigh-Schrödinger (Rayleigh-Schrödinger Perturbation Theory, RS-PT). Dans la RS-PT, on considère un opérateur hamiltonien non perturbé  $\hat{H}_0$  auquel est ajouté une petite perturbation (parfois externe)  $\hat{V}$ .

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{V} \quad (14)$$

Où  $\lambda$  est un paramètre arbitraire réel. Dans la théorie MP, la fonction d'onde d'ordre 0 est une fonction propre exacte de l'opérateur de Fock, qui sert alors d'opérateur non perturbé. La perturbation est le potentiel de corrélation.

Dans la RS-PT, la fonction d'onde perturbée et l'énergie perturbée sont exprimées sous forme de séries entières de  $\lambda$  :

$$\Psi = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=0}^n \lambda^i \Psi^{(i)} \quad (15)$$

$$E = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=0}^n \lambda^i E^{(i)} \quad (16)$$

L'introduction des ces séries dans l'équation de Schrödinger dépendante du temps donne une nouvelle équation :

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{V}) \left( \sum_{i=0}^n \lambda^i \Psi^{(i)} \right) = \left( \sum_{i=0}^n \lambda^i E^{(i)} \right) \left( \sum_{i=0}^n \lambda^i \Psi^{(i)} \right) \quad (17)$$

L'égalisation des facteurs des  $\lambda^k$  dans cette équation donne l'équation de la perturbation d'ordre k, où  $k = 1, 2, \dots, n$ .

### III-2-Perturbation Moller-Plesset

#### -Formule initiale

Les corrections d'énergie MP sont obtenues à partir de la théorie de la perturbation de Rayleigh-Schrödinger (RS) avec perturbation (potentiel de corrélation) :

$$\hat{V} \equiv H - F - \langle \Phi_0 | H - F | \Phi_0 \rangle \quad (18)$$

Dans la quelle le déterminant de Slater normalisé  $\Phi_0$  est la fonction propre la plus basse de l'opérateur de Fock :

$$F\Phi_0 \equiv \left( \sum_{k=1}^N f(k) \right) \Phi_0 = 2 \left( \sum_{i=1}^{N/2} \epsilon_i \right) \Phi_0 \quad (19)$$

Ici,  $N$  est le nombre d'électrons de la molécule considérée,  $H$  est l'hamiltonien électrique habituel,  $f(1)$  est l'opérateur de Fock mono-électronique, et  $\epsilon_i$  est l'énergie orbitale appartenant à l'orbitale spatiale doublement occupée  $\varphi_i$ . L'opérateur de Fock décalé

$$\hat{H}_0 \equiv F - \langle \Phi_0 | H - F | \Phi_0 \rangle \quad (20)$$

sert d'opérateur non perturbé (ordre zéro).

Le déterminant de Slater  $\Phi_0$  étant une fonction propre de  $F$ , il s'ensuit que :

$$F\Phi_0 - \langle \Phi_0 | F | \Phi_0 \rangle \Phi_0 = 0 \Rightarrow \hat{H}_0 \Phi_0 = \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle \Phi_0 \quad (21)$$

Donc l'énergie à l'ordre zéro est la valeur de  $H$  en fonction de  $\Phi_0$ . L'énergie Hartree-Fock :

$$E_{MP0} \equiv E_{HF} = \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle \quad (22)$$

Comme l'énergie MP de premier ordre :

$$E_{MP1} \equiv \langle \Phi_0 | \hat{V} | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (23)$$

est bien nulle, l'énergie de corrélation MP apparaît dans le terme de second ordre. Ce résultat est le théorème de Moller-Plesset [3] : « Le potentiel de corrélation ne contribue pas à l'énergie électronique exacte dans le terme de premier ordre ».

Afin d'obtenir la formule MP2 pour une molécule quasiment isolée, la formule de second ordre RS-PT est écrite sur la base de déterminants de Slater doublement excités (les déterminants de Slater mono-excités ne contribuent pas en raison du théorème de Brillouin). Après application des lois de Slater-Condon pour la simplification des éléments de matrices N-électroniques de Slater en *bra* et *ket* et en intégrant le spin, on obtient :

$$E_{\text{MP2}} = \sum_{i,j,a,b} \langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) | r_{12}^{-1} | \varphi_a(1)\varphi_b(2) \rangle \times \frac{2\langle \varphi_a(1)\varphi_b(2) | r_{12}^{-1} | \varphi_i(1)\varphi_j(2) \rangle - \langle \varphi_a(1)\varphi_b(2) | r_{12}^{-1} | \varphi_j(1)\varphi_i(2) \rangle}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} \quad (24)$$

Où  $\varphi_i$  et  $\varphi_j$  sont des orbitales canoniques occupées et  $\varphi_a$  et  $\varphi_b$  sont des orbitales canoniques virtuelles. Les quantités  $\epsilon_i$ ,  $\epsilon_j$ ,  $\epsilon_a$  et  $\epsilon_b$  sont les énergies orbitales correspondantes. Ainsi, par le terme de second ordre dans le potentiel de corrélation, l'énergie électronique totale est donnée par l'énergie de Hartree-Fock et la correction de second ordre MP :

$E \approx E_{\text{HF}} + E_{\text{MP2}}$ . La solution de l'équation MP à l'ordre zéro (qui par définition est l'équation de Hartree-Fock) donne l'énergie Hartree-Fock. La première correction de perturbation au-delà du traitement Hartree-Fock qui ne s'annule pas est le terme d'énergie du second ordre.

### -Formule alternative

Des expressions équivalentes sont obtenues par une partition légèrement différente du hamiltonien, qui donne une séparation différente des termes d'énergie sur les contributions d'ordre zéro et un, alors qu'à des ordres plus élevés, les deux séparations donnent des résultats identiques. Cette formulation est largement répandue. Les chimistes, qui sont maintenant de grands utilisateurs de ces méthodes [12].

Cette différence est due au fait, bien connu en théorie Hartree-Fock, que :

$$\langle \Phi_0 | H - F | \Phi_0 \rangle \neq 0 \Leftrightarrow E_{\text{HF}} \neq 2 \sum_{i=1}^{N/2} \epsilon_i \quad (25)$$

(L'énergie Hartree-Fock n'est pas égale à la somme des énergies des orbitales occupées). Dans la séparation alternative, on définit :

$$\hat{H} \equiv F, \quad \hat{V} = H - F \quad (26)$$

On a de manière évidente, dans cette séparation :

$$E_{\text{MP}0} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \epsilon_i, \quad E_{\text{MP}1} = E_{\text{HF}} - 2 \sum_{i=1}^{N/2} \epsilon_i. \quad (27)$$

La solution à l'équation MP d'ordre zéro est la somme des énergies orbitalaires. La correction d'ordre zéro plus celle d'ordre un donne l'énergie Hartree-Fock. Comme dans la formulation initiale, le premier terme de perturbation qui ne s'annule pas au-delà du traitement Hartree-Fock est l'énergie de second ordre, qui est, rappelons-le, le même dans les deux formulations.

### III-3-Utilisation des méthodes de perturbation Moller-Plesset

Les calculs Moller-Plesset du second (MP2), du troisième (MP3) et quatrième ordre (MP4) sont des niveaux standards utilisés pour des petits systèmes et sont implémentés dans de nombreux codes de chimie numérique. Des calculs MP de niveau plus élevés, en général seulement du MP5, sont disponibles dans certains codes. Cependant, ils sont rarement utilisés en raison de leurs coûts.

Des études systématiques sur la théorie de la perturbation MP ont montré qu'elle n'est pas forcément convergente à des ordres élevés. Les propriétés de convergence peuvent être lentes, rapides, oscillantes, régulières, hautement erratiques ou simplement

inexistantes, selon le système chimique étudié ou la base utilisée [13]. De plus diverses propriétés moléculaires importantes calculées au niveau MP3 et MP4 ne sont en aucune façon meilleures que leurs équivalents MP2, même pour les petits systèmes [14]. Pour les molécules à couches ouvertes, la théorie MP d'ordre  $n$  ne peut être appliquée directement qu'aux fonctions de référence la méthode Hartree-Fock non restreinte (les états de la méthode Hartree-Fock restreinte ne sont pas des vecteurs propres généraux de l'opérateur de Fock). Cependant, les énergies résultantes « souffrent » d'une sévère contamination de spin, conduisant à des résultats complètement erronés. Une meilleure alternative est d'utiliser une des méthodes similaires à la MP2 basée sur des références Hartree-Fock restreinte pour couche ouverte.

Ces méthodes, Hartree-Fock, Hartree-Fock non-restreinte et Hartree-Fock restreinte utilisent une fonction d'onde à déterminant simple. Les méthodes à champ auto-cohérent multi-configurationnel utilisent plusieurs déterminants et peuvent être utilisées pour l'opérateur non-perturbé, bien qu'il n'y ait pas qu'une seule méthode d'application, comme la théorie de la perturbation de l'espace actif complet (*Complete Active Space Perturbation Theory*, CASPT2).

#### IV- Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT):

En 1964, Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie  $E_0$ , la fonction d'onde et toutes les autres propriétés électroniques de l'état fondamental peuvent être déterminées uniquement par la connaissance de la densité électronique  $\rho$ , la méthode DFT repose sur le théorème de Hohenberg et Kohn [15]. Le calcul d'énergie est rendu possible grâce au formalisme Kohn et Sham [16], l'énergie Kohn Sham s'exprime alors par :

$$E_{KS}(\rho_{KS}) = T_{KS}(\rho_{KS}) + J(\rho_{KS}) + \int v(r)\rho_{KS}(r)dr + E_{XC}(\rho_{KS}) \quad (28)$$

- L'énergie cinétique  $T(\rho_{KS})$  des électrons est donnée par :

$$T(\rho_{KS}) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i(\nu) | \Delta | \phi_i(\nu) \rangle \quad (29)$$

- L'énergie potentielle classique d'interaction coulombienne  $J(\rho_{KS})$  est exprimée par :

$$J(\rho_{KS}) = J_{ij} = \left\langle \phi_i(\nu) \phi_i(\nu) \left| \frac{1}{r_{\nu\mu}} \right| \phi_j(\mu) \phi_j(\mu) \right\rangle \quad (30)$$

- Le troisième terme de droite de la relation (28) représente le potentiel externe dû au champ dans lequel évoluent les électrons et qui n'est autre que celui des noyaux du système moléculaire.

-  $E_{XC}(\rho_{KS})$  est l'énergie d'échange corrélation

Après minimisation de la relation (28) par rapport aux orbitales  $\phi_i$  dites de Kohn Sham et après la résolution itérative des équations de Kohn et Sham [17], l'énergie totale est calculée à partir de la formule suivante :

$$E_0 = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \langle \phi_i(\mu) | \Delta_\mu | \phi_i(\mu) \rangle - \sum_K \int \frac{Z_K \rho(\mu)}{r_{K\mu}} d\tau_\mu + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\nu) \rho(\mu)}{r_{\nu\mu}} d\tau_\mu d\tau_\nu + E_{XC}(\rho) \quad (31)$$

Pour le calcul de  $E_0$  et  $\rho$ , la difficulté se situe dans l'absence d'une expression analytique de  $E_{XC}(\rho)$ . Plusieurs approches de la fonctionnelle d'énergie d'échange corrélation sont possibles, nous citons par exemple l'approche locale (LDA), les approches non locales et l'approche hybride.

Nous nous limitons ici au cas de la fonctionnelle d'énergie d'échange PW91.

### -La fonctionnelle d'énergie d'échange PW91 :

Elle est mise au point par Perdew et Wang en 1991 [18] et qui, basée sur la fonctionnelle de Becke (B88) [19], a pour expression :

$$E_X^{PW91} = E_X^{LDA} \left( \frac{1 + a \cdot s \cdot \sinh^{-1}(b \cdot s) + (c + d \cdot e^{-100 \cdot s^2}) \cdot s^2}{1 + a \cdot s \cdot \sinh^{-1}(b \cdot s) + e \cdot s^5} \right) \quad (32)$$

Les différentes valeurs des paramètres a, b, et c... sont :  $a = 0.19645$ ,  $b = 7.7956$ ,  $c = 0.2743$ ,  $d = 0.1508$  et  $e = 0.004$ , s'est donnée par :

$$s = \frac{\Delta\rho}{4\pi^2\rho^{4/3}} \quad (33)$$

La fonctionnelle PW91 est l'une des méthodes du gradient généralisé (GGA) qui font partie des approches non locales.

### V- Erreur de superposition de base :

L'énergie d'interaction entre deux fragments A et B, pour former un complexe AB, est calculée comme étant la différence entre l'énergie du complexe,  $E_{AB}$ , et la somme des énergies des deux fragments isolés,  $(E_A + E_B)$ . Il existe plusieurs méthodes permettant de calculer directement l'énergie d'interaction parmi lesquelles nous citons l'approche de la supermolécule et la théorie de perturbation [20]. Ce modèle permet de décrire aussi bien la formation de molécules réelles que les interactions intermoléculaires à longues et à courtes distances, le complexe AB est traité alors comme une seule molécule [21].

L'énergie d'interaction entre les deux fragments A et B est donnée par la relation (34):

$$E_{int} = E_{AB} - (E_A + E_B) \quad (34)$$

$E_{AB}$  : est l'énergie du complexe AB

$E_A$  : est l'énergie du monomère A isolé

$E_B$  : est l'énergie du monomère B isolé

Un inconvénient majeur apparaît lors de la modélisation des interactions intermoléculaires, A...B, en utilisant les méthodes ab initio : les calculs de l'énergie d'interaction sont susceptibles de produire des résultats entachés d'erreurs à cause de la superposition de base des deux fragments constituant le complexe AB. Lorsque les espèces A et B s'approchent l'une de l'autre, les fonctions de base servant à les décrire se superposent, c'est-à-dire chaque monomère « emprunte » les fonctions de son voisin (l'autre monomère), accroissant d'une manière effective sa base et améliorant le calcul de propriétés dérivées comme l'énergie. Ainsi l'énergie de AB sera la somme de deux énergies améliorées de A et de B augmentée de l'énergie d'interaction entre ces derniers. Cet effet est nommé erreur de superposition de la base (BSSE : Basis Set Superposition Error). L'effet de la BSSE a été remarqué pour la première fois, en 1969, par Jansen et Ross [22] et ce n'est qu'en 1973 que la terminologie BSSE a été introduite par Lui et Mclean [23].

Pour éliminer ou minimiser la BSSE plusieurs approches sont proposées [24-29], nous citons ici trois méthodes:

- La correction LMO qui est basée sur les orbitales moléculaires Hartree Fock localisées elle est mise en évidence par F.F.Muguet et G.W.Robinson en 1994 [24].
- L'approche de l'hamiltonien chimique, CHA, élaborée en 1983 par I.Mayer [25].
- La correction contreponds, CP, mise au point par F.Bernadi et S.F.Boys en 1970 [26].

Cette dernière approche utilise des fonctions de « contrepoids » dans le but de calculer l'énergie d'interaction du complexe AB d'une manière à ce que les énergies de A et B soient calculées en utilisant la base de fonctions déjà utilisées dans le calcul de l'énergie du complexe AB [30]. En pratique, pour chaque fragment, les électrons appartenant à l'autre fragment sont omis ainsi que sa charge nucléaire c'est-à-dire qu'on ne considère que son « fantôme ».

Après l'introduction de la correction contrepoids, CP, certains auteurs [31-34] estiment que la BSSE est surestimée, cela est dû au fait que l'énergie du fragment est évaluée en utilisant l'ensemble des fonctions de base du complexe. Une autre procédure de la correction CP est alors proposée, les énergies des fragments sont calculées en faisant une extension des bases des monomères uniquement aux orbitales virtuelles de l'autre partenaire.

La discussion sur la sur-correction de la BSSE continue à faire l'objet de plusieurs travaux [31-36], la BSSE doit être en mesure d'améliorer les orbitales des monomères tout en évitant la diminution des orbitales virtuelles utilisées pour la corrélation [37]. En revanche d'autres tentatives ont eu lieu pour prouver l'exactitude de la correction CP [38-42].

L'énergie d'interaction corrigée de la BSSE,  $E_{int(corr)}$ , est donnée par la relation (35).

$$E_{int(corr)} = E_{(AB)} - (E_{(A+OA\ de\ B)} + E_{(B+OA\ de\ A)}) \quad (35)$$

$E_{AB}$  : est l'énergie du complexe AB

$E_{(A+OA\ de\ B)}$  : est l'énergie du monomère A en présence des O.A. de B

$E_{(B+OA\ de\ A)}$  : est l'énergie du monomère B en présence des O.A. de A

Plusieurs tentatives de prévoir quelles sont les orbitales qui sont à l'origine de la stabilité additionnelle, BSSE [32, 34-46] ont été faites. La question de minimiser la valeur de la BSSE en fonction de la base utilisée, a été abordée par plusieurs auteurs. Les résultats de Loushin et al. [37] sur le complexe  $(HF)_2$  et ceux de Van Duijneveldt

et al. [47] sur le dimère (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> montrent que la BSSE diminue au fur et à mesure que la base augmente.

Schwenke et Truhlar [33] ont étudié le dimère de HF en employant trente quatre bases différentes, ils concluent qu'il est très difficile de diminuer la valeur de la BSSE en augmentant la taille de la base. Par ailleurs, Diercksen et Sadlej [48], ont confirmé la possibilité de minimiser la BSSE par rapport à l'énergie d'interaction.

À l'origine de la formulation de la correction contreponds, la déformation des molécules en interaction n'est pas considérée, et par conséquent l'énergie de déformation n'est pas incluse. Emslaey et al. [49] ont résolu ce problème dans une étude de la liaison hydrogène faite sur l'anion biformate, l'énergie d'interaction totale,  $E_{int(tot)}$ , se calcule, en incluant l'énergie de déformation  $E_{def}$ , suivant la relation (3) :

$$E_{int(tot)} = E_{int(corr)} + E_{def} \quad (36)$$

Pour évaluer l'effet de l'énergie de déformation, des études des complexes à fragments gelés suivies des calculs à fragments relaxés (l'optimisation complète de tous les paramètres géométriques) doivent être faits. Dans la plupart des cas, l'équation (2) peut être acceptable si la contribution de la déformation est négligeable.

Le fait que la BSSE affecte la forme de la surface d'énergie potentielle, PES, et la position des points stationnaires, la correction contreponds ne peut être considérée comme une méthode exacte, mais une très bonne approximation de l'effet de la BSSE au sein des complexes moléculaires.

**VI- Forces de London :**

Les forces de dispersion de London sont des forces faibles intermoléculaires créées par des dipôles induits. Elles représentent en général la composante la plus importante des forces de Van der Waals. Elles tirent leur nom du physicien germano-américain Fritz London qui formula mathématiquement ces forces pour deux molécules identiques en 1937.

Les forces de London existent du fait que la densité électronique des molécules est probabiliste : il y a une forte chance à tout moment pour que celle-ci ne soit pas équitablement répartie à travers la molécule, ce qui crée un léger moment dipolaire. Les moments dipolaires vont varier très rapidement au cours du temps. Ainsi à chaque distribution inhomogène se crée un moment dipolaire induit qui peut interagir avec les moments dipolaires induits des molécules voisines et une force s'exerce entre les molécules. Naturellement, ces dipôles induits peuvent également réagir avec un dipôle permanent (molécule polaire) mais les forces qui en résultent prennent alors le nom de forces de Debye. L'effet apparaît également dans les molécules polaires, mais c'est alors les forces de Keesom qui prennent le dessus le plus souvent et les forces de London jouent alors un rôle souvent minime dans les interactions entre dipôles permanents.

De manière générale, pour des molécules polaires, les forces de London sont très faibles devant les autres forces intermoléculaires, par exemple les interactions ioniques ou les liaisons hydrogène ou les forces de Keesom entre dipôles permanents. Néanmoins, pour des molécules neutres (comme l'hélium), les forces de London sont la seule force attractive intermoléculaire à grande distance. Elles sont aussi prépondérantes dans les forces d'attraction entre molécules non polaires comme le diazote ou le méthane ou même les gaz rares. Sans l'effet des forces de London, il serait impossible de liquéfier ces gaz.

L'énergie des forces de dispersion de London  $E_{London}$  entre deux molécules de polarisabilité différentes est posée sous la forme suivante :

$$E_{London} = -\frac{3}{4} \frac{h \cdot \nu \cdot \alpha_1 \cdot \alpha_2}{(4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0)^2 \cdot r^6} \quad (37)$$

$\alpha_1$  et  $\alpha_2$  sont respectivement les polarisabilités des espèces A et B et r la distance entre les deux monomères

## Références

1. J.A.Pople, R.Seeger and R.Krishnan, *Int.J.Quant.Chem.Symp.*, 11, 149 (1977).
2. J.R.Foresman, M.H.Gordon, J.A.Pople and M.J.Frisch, *J.Phys.Chem.*, 96, 135, (1992).
3. C.Moller and M.S.Plesset, *Phys.Rev.*, 46, 618 (1934).
4. F.Coester, *Nucl.Phys.*, 7, 421 (1958).
5. F.Coester, H.Kümmel, *Nucl.Phys.*, 17, 477 (1960).
6. J.Cizek, *J.Chem.Phys.*, 45, 4256 (1966).
7. J.Cizek, *Adv.Chem.Phys.*, 14, 35 (1969).
8. N.Hiroshi, *J.Chem.Phys.*, 115, 2465 (2001).
9. J.A.Pople, R.Krishnan, H.B.Schlegel, J.S.Binkley, *Int.J.Quant.Chem.*, 14, 545, (1978).
10. J.A.Pople, M.Gordon, Raghavachan, *J.Chem.Phys.*, 87, 5968 (1978).
11. R.F.Bishop, H.G.Kümmel, *Phys.Today*, 40, 52 (1987).
12. A.Szabo and N.S.Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Dever Publications, Inc, 1996, p.350.
13. M.L.Leininger, W.D.Allen, H.F.Schaefer, C.D.Sherrill, *J. Chem. Phys.* 112, 9213 (2000).
14. T.Helgaker, P.Jorgensen, J.Olsen, *Molecular Electronic Structure Theory*, Wiley (2000).
15. P.Hohenberg and W.Kohn, *Phys.Rev.*, 136, B864 (1964).
16. W.Kohn and L.J.Sham, *Phys.Rev.*, 140, A1133 (1964).
17. N.Djebra, Thèse Magister, Université de l'USTHB, Alger, p.26 (2003).
18. J.P.Perdew and Y.Wang, *Phys. Rev.*, 33, B8800 (1986).
19. A.D.Becke, *Phys.Rev.*, 38, B3098 (1988).
20. B.Jeziorki, W.Kolos, *Molecular Interactions*. H.Ratajczak, W.J.Orville-Thomas, eds., Wiley, New York, 3, 1982.
21. K. Sidi Said, Thèse de Magister, Université de l'USTHB, Alger, p. 22 (2008).
22. H.B.Jansen, P.Ross, *Chem.Phys.Lett.*, 3, 140 (1969).
23. B.Liu, A.D.McLean, *J.Chem.Phys.*, 59, 4557 (1973).
24. F.F.Muguet, G.W.Robinson, *J.Chem.Phys.*, 102, 3648 (1995).
25. - I.Mayer, *Int.J.Quant. Chem.*, 23, 341 (1983).  
- I.Mayer, « Modeling of Structure and properties of Molecules », Z.B.Maksic, ed., Ellis Horwood, Chichester, U.K., 1987, p.145.
26. S.F.Boys, F.Bernadi, *Mol.Phys.*, 19, 553 (1970).
27. J.M.Cullen, *Int.J.Quant.Chem.Sym.*, 25, 193 (1991).
28. A.J.Sadlej, *J.Chem.Phys.*, 95, 6707 (1991).
29. S.Saebø, W.Tong, P.Pulay, *J.Chem.Phys.* , 98, 2170 (1993).
30. P.S.Sedano, Thèse de doctorat, Université de Girona, p.18 (2001).
31. A.Johansson, P.Kollman, S.Rothenberg, *Theor.Chim.Acta*, 29, 167 (1973).

32. J.P.Daudey, P.Claverie, J.P. Malrieu, *Int.J.Quantum Chem.*, 8, 1 (1974).
33. D.W.Schwenke, D.G.Truhler, *J.Chem.Phys.*, 82, 2418 (1985).
34. F.J.Olivares Del Valle, J.J.Esperilla, E.A.Ojalvo, A.Requena, *J.Chem.Phys.*, 84, 5077 (1986).
35. J.H.Van Lenthe, J.G.C.M.Van Duijneveldt-van de Rijdt, F.B.Van Duijneveldt, *Ab Initio Methods in Quantum Chemistry II, Weakly Bonded Systems*, edited by K.P.Lawley, Wiley, New York, pp.521-566 (1987).
36. S.K.Loushin, S.Liu, C.E.Dykstra, *J.Chem.Phys.*, 84, 2720 (1986).
37. D.B.Cook, J.A.Sordo, T.Sordo, *Int.J.Quant. Chem.*, 48, 385 (1993).
38. M.Gutowski, J.J.Van Lenthe, J.Verbeek, F.B.Van Duijneveldt, G.Chalasinski, *Chem.Phys.Lett.*, 124, 370 (1986).
39. M.Gutowski, F.B.Van Duijneveldt, G.Chalasinski, L.Piela, *Mol.Phys.*, 61, 223 (1987).
40. S.M.Cybulski, G.Chalasinski, *Chem.Phys.Lett.*, 197, 591 (1992).
41. M.Gutowski, J.G.C.M.Van Duijneveldt-Van de Rijdt, J.H.Van Lenthe, F.B.Van Duijneveldt, *J.Chem.Phys.*, 98, 4728 (1993).
42. F.B.Van Duijneveldt, J.G.C.M.Van Duijneveldt-Van de Rijdt, J.H.Van Lenthe, *Chem.Rev.*94, 1873 (1994).
43. N.Urban, P.Hobza, *Theoret.Chim.Acta.*, 36, 207 (1975).
44. N.S.Ostlund, D.L.Merrifield, *Chem.Phys.Lett.*, 39, 612 (1976).
45. W.Kolos, *Theoret.Chim.Acta*, 51, 218 (1978).
46. W.Kolos, *Theoret.Chim.Acta*, 54, 187 (1980).
47. L.M.J.Kroon-Batenburg, F.B.Van Duijneveldt, *Theochem*, 121, 185 (1985).
48. G.H.F.Diercksen, A.J.Sadlej, *Mol.Phys.*, 59, 889 (1986).
49. J.Emsley, O.P.A.Hoyte, R.E.Overill, *J.Am.Chem.Soc.*, 100, 3303 (1978).

## *Chapitre II :*

# **Adsorption de molécules d'intérêt astrophysique sur des surfaces aromatiques**

Généralement dans la plupart des transformations ou réactions chimiques, l'adsorption des molécules simples sur des surfaces est considérée comme une première étape pour la synthèse de composés qui sont utopiques en phase gazeuse, parce que les barrières d'énergie correspondantes sont réduites en conséquence de la formation de certains intermédiaires. L'adsorption du monoxyde de carbone CO sur des clusters de métaux de transitions est un exemple familier lié aux réactions de Fischer-Tropsch [1]. D'autre part, les propriétés catalytiques des minéraux réactifs adsorbant sur les surfaces de silicates, les argiles, et autres surfaces solides nous aide à comprendre les processus géochimiques dans l'environnement terrestre et d'ailleurs [2]. La même chose peut être dite pour les événements astrochimiques survenant dans les nuages dits denses du milieu interstellaire, où les molécules et les grains de poussière sont solides simultanément [3], un problème pour lequel ce travail est en partie consacré. Plus précisément, le rôle des grains de poussière interstellaire dans les processus peut être considéré de différentes façons: ils peuvent fournir des puits d'évacuation des énergies en excès dans le cas de réactions sans obstacle [4] ou jouer un rôle plus actif, soit en augmentant la fréquence des collisions entre les réactifs adsorbés ou en réduisant la hauteur de la barrière d'énergie à surmonter pour la réaction en question.

Les données d'observation dans la poussière interstellaire (rougissement de la lumière diffuse des étoiles éloignées, les signatures spectrales, la variation de la densité de matière le long de la ligne de visée) sont actuellement rationalisée comme suit: Une base de matériaux réfractaires (silicates ou de matière carbonée) entouré d'un manteau de glace (principalement eau glacée), y compris les composés volatils (par exemple, CO et molécules organiques typiques du milieu interstellaire) de texture poreuse [5, 6]. En bref, le manteau de glace agit comme un diélectrique de dépistage du noyau par rapport aux facteurs externes [7].

Des calculs préliminaires de mécanique quantique sur l'adsorption des molécules simples sur des supports de silice, en utilisant le spherosiloxane comme modèle moléculaire de solides [8], certaines conclusions ont été tirées:

- (i) L'énergie d'interaction des espèces neutres, avec la surface des spherosiloxane, est certainement plus petite, par ordre d'importance, en comparaison avec leurs homologues ionisés (par exemple,  $\text{H}_3\text{O}^+$  par rapport à  $\text{NH}_3$ ).
- (ii) Le bilan énergétique du processus devient défavorable, même pour les cations, quand un diélectrique simulé par le modèle du continuum polarisable est intercalé entre les espèces adsorbées et la surface.
- (iii) En ce qui concerne l'adsorption des molécules interstellaires sur les grains de poussière, l'adsorption directe est pratiquement exclue, mais il y a encore une possibilité, celle d'utiliser le manteau de glace ou une impureté qu'il contient.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à la liaison des hydrures neutres H–A contenant au moins un atome d'hydrogène, comme celles fréquemment observées dans le milieu interstellaire, avec des supports moléculaires B dont nous disposons de données expérimentales et accessibles aux méthodes de calculs ab initio de mécanique quantique. Dans ce travail, nous avons choisi la molécule de benzène  $\text{C}_6\text{H}_6$  comme un modèle de surface dans le cadre de l'observation des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans les nuages interstellaires. Du point de vue théorique, l'énergie d'interaction dépend très peu du nombre de cycles d'hydrocarbure polyaromatique dans la série de molécules HAP [9], de tels complexes intermoléculaires, Benzène...H–A, proviennent de forces de van der Waals, y compris les différentes composantes généralement appelée forces électrostatiques, échange, et dispersion (ou de London), que ce soit dans la perturbation ou l'approche de la supermolécule [10]. Dans le cas d'un complexe formé par le benzène et un ion, le transfert de charge est une caractéristique importante du point de vue théorique [11], alors que dans le cas des hydrures (composés hydrogénés) neutres il n'y a pas de différence entre les complexes intermoléculaires et les liaisons hydrogène [12].

Une douzaine d'hydrures impliquant une ou plusieurs conditions sur les hydrures H–A, A étant l'atome central d'un groupement ou un radical dont l'atome A

peut être l'oxygène, l'azote ou le carbone, a été sélectionnée pour les espèces adsorbées au benzène. Dans cette étude, le complexe benzène-eau par rapport aux dimères de l'eau est particulièrement concluant, car il peut être utilisé comme un exemple montrant si un atome jouant le rôle d'accepteur de protons peut être remplacé par un pôle d'électrons provenant de plusieurs atomes (par exemple, un sextet aromatique). L'ampleur des valeurs des énergies de liaison hydrogène sont, bien que faibles, déterminées par la nature des atomes A:  $\Delta E_{O-H} > \Delta E_{N-H} > \Delta E_{C-H}$  et aussi liées à l'acidité des molécules H-A elles-mêmes isolées.

### I-Méthodes de calcul

L'ensemble des calculs ont été réalisés avec la méthode des orbitales moléculaires (OM) en DFT et en MP2 incluses dans le programme Gaussian [13]. Nous avons adopté, dans l'approche des substrats en présence de benzène, le modèle de la supermolécule. Ce modèle, en effet, présente l'avantage de pouvoir traiter aussi bien la formation de molécules réelles que l'étude des liaisons intermoléculaires faibles.

Selon ce modèle, le potentiel d'interaction n'est plus considéré comme une perturbation. Aussi, la fonction d'onde  $\phi_{AB}$  du composé (A + B) est calculée pour chaque configuration du complexe (A...B). L'énergie d'interaction est donnée par [14]:

$$\Delta E_{AB} = E(AB) - E(A) - E(B) \quad (1)$$

$$\Delta E_{AB} = \langle \phi_{AB} | H_{AB} | \phi_{AB} \rangle - \langle \phi_A | H_A | \phi_A \rangle - \langle \phi_B | H_B | \phi_B \rangle \quad (2)$$

Si on considère les fonctions de type Hartree-Fock, la fonction d'onde  $\phi_{AB}$  coïncide avec  $\xi \phi_A \phi_B$ , où  $\xi$  est l'opérateur d'antisymétrie, lorsque la distance intermoléculaire devient suffisamment grande, et la relation (2) s'identifie à l'énergie d'interaction du premier ordre.

Pour les distances intermoléculaires très grandes, le recouvrement des fonctions centrées sur la molécule A avec celle centrées sur la molécule B tend vers zéro et l'opérateur d'antisymétrie  $\xi$  perd son effet.

Pour les petites distances intermoléculaires la contribution, des forces répulsives, est incluse dans l'équation (2), cela est dû à la structure totalement antisymétrique de  $\phi_{AB}$  et l'opérateur hamiltonien  $H_{AB}$ . Cette méthode souffre, néanmoins, dans la pratique, de limitations. L'une d'entre elles provient du fait que les calculs sont bien souvent restreints à l'approximation Hartree-Fock. Cette approximation HF-SCF, limitée à un seul déterminant de Slater ne tient pas compte de l'énergie de dispersion qui dépend essentiellement de la corrélation entre les électrons se trouvant dans deux molécules séparées [15]. De ce fait, nous pouvons dire que l'emploi de l'approximation HF-SCF dans les calculs des énergies d'interaction aura plus de succès pour les systèmes polaires ou les systèmes à énergie d'interaction électrostatique dominante « comme les liaisons hydrogène ». Pour les potentiels d'interactions faibles où les forces de dispersion dominent l'approximation HF-SCF devient totalement inadéquate.

Si nous voulons tirer profit de la méthode de la supermolécule nous devons utiliser des fonctions d'onde  $\phi_{AB}$ ,  $\phi_A$ ,  $\phi_B$  au-delà de l'approximation HF-SCF, soit applicable dans les calculs des forces intermoléculaires, elle doit remplir la propriété dite « Size-Consistency » [16].

Suivant cette propriété, l'énergie de la supermolécule à l'infini  $R \rightarrow \infty$ , doit converger vers la somme des énergies des deux fragments isolés.

$$\lim_{R \rightarrow \infty} E_{AB} = E_A + E_B \quad (3)$$

Si la condition (3) n'est pas remplie, le terme (1) ne tend vers pas zéro lorsque la distance intermoléculaire devient infinie. L'approche de HF satisfait à la propriété « Size-Consistency » lors de son application à des systèmes fermés.

L'énergie d'interaction est une différence entre des énergies variationnelles [ $E(A + B)$ ,  $E(A)$  et  $E(B)$ ] qui ont généralement de même ordre de grandeur. Cela

signifie que l'énergie d'interaction intermoléculaire aura une valeur beaucoup plus petite que l'énergie de la supermolécule ou de l'un de ses fragments (généralement moins de deux ordres de grandeur).

L'énergie d'interaction intermoléculaire n'étant pas une grandeur variationnelle, les imprécisions comprises dans l'estimation des énergies [ $E(A + B)$ ,  $E(A)$  et  $E(B)$ ], peuvent réduire la crédibilité du potentiel d'interaction obtenu par cette méthode.

Pour le calcul de l'approche et de la supermolécule, nous avons utilisé des bases atomiques assez larges, optimisées en conséquence. Les variations d'énergies sont estimées en considérant les erreurs de superposition de base (BSSE) et de la correction de l'énergie au point zéro (ZPVE), et pour garantir l'absorption nous tenons compte de la dispersion en post Hartree Fock (au niveau MP2) et en DFT (avec un choix approprié de la fonctionnelle) pour tous les complexes considérés.

Comme la DFT surestime l'énergie pour les grandes distances, nous corrigeons certains écarts avec l'échange et la corrélation par la fonctionnelle PW [17] que nous avons choisi pour ses résultats raisonnables des longueurs de liaisons O—H...O comparable aux distances réelles d'interactions qui sont utilisées ou considérés dans le domaine biochimique [18].

La même base multiple zéta, 6-311G pour les fonctions de valences, a été utilisée tout au long des calculs ; comme anticipations aux résultats que nous présentons dans ce travail, nous pouvons affirmer que l'amplitude de l'énergie d'interactions est plus sensible à la qualité des fonctions diffuses qui sont ajoutées à la taille de l'orbite de valence. Dans les bases que nous avons utilisées, nous incluons les fonctions semi diffuses des orbitales s, p et d calculées en optimisant les composants de polarisabilités électriques des molécules test. C'est une procédure efficace, préconisé pour l'approche de l'approximation des forces de dispersions de LONDON [19]. Ces fonctions sont ajoutées aux atomes de carbone, de fluore, d'oxygène, d'azote et l'atome d'hydrogène qui sont représentés dans le tableau I

**Tableau I : Exposants des fonctions de polarisation et fonctions diffuses utilisées dans nos calculs.**

	C	N	O	F	H
d	0,75	0,80	0,85	0,90	--
p	--	--	--	--	1,100
s, p	0,05	0,05	0,05	0,05	0,065
d	0,30	0,30	0,30	0,30	--

Dans l'approche de la supermolécule, la position des deux parties du complexe A—B est déterminée de façon variationnelle. L'approximation des fragments gelés est obtenue par les coordonnées des molécules A et B isolés et connectés entre elles par six paramètres géométriques variationnelles: le premier est la distance entre les deux origines respectives et les cinq autres sont les angles de Euler utilisés dans la rotation des coordonnées cartésiennes de l'un par rapport à l'autre. Les valeurs initiales de ces paramètres sont aisément prises, en mettant l'origine de la z-matrice du complexe A—B au centre du cycle du benzène.

Au moment où l'interaction électronique entre les deux parties du complexe A—B devient importante, l'approximation des deux fragments gelés n'est plus suffisante, et nous devons ajouter dans le traitement interactif la possibilité de relaxation des géométries des fragments A et B dans le complexe, ceci est assuré au moyen des deux méthodes choisies (MP2 ou DFT, alternativement). Bien que ce ne soit pas le cas dans la présente étude portant sur les espèces neutres, contrairement aux complexes cation- $\pi$  formés, le cas de  $\text{H}_3\text{O}^+$  par rapport à  $\text{H}_2\text{O}$ , les effets de la relaxation, dans ce cas là, doivent être nécessairement pris en compte dans l'étude vibrationnelles. Comme les distances A—B intermoléculaires données par la DFT sont trop importantes par rapport aux prévisions MP2, il est tentant de performer la DFT afin d'effectuer des calculs de géométries en MP2, dans le but d'utiliser les mêmes

ressources informatiques. Cette stratégie a été écartée, car elle mène à de fausses valeurs négatives pour les fréquences, et nous avons préféré utiliser la DFT indépendamment de savoir si nos extremums d'énergie sont des vrais minimums. Les énergies ont été estimées avec prise en compte de la correction de l'énergie vibrationnelle au point zéro (ZPVE).

Les dernières précisions sur la méthodologie concernant les erreurs de la BSSE (Basis Set Superposition Error): Tous les calculs ab initio se font ont utilisant des bases de fonctions limitées. Cette limitation de la taille des bases, inhérente à ce type de calcul théorique, introduit inévitablement une erreur, en particulier, sur la valeur de l'énergie d'interaction intermoléculaire, lorsque le modèle de la supermolécule est adopté. La correction "counterpoise [20]" contreponds est évaluée en utilisant la structure optimisée du complexe C avec le fantôme des atomes du fragment B (les orbitales atomiques vide du fragment B) afin d'obtenir une meilleure valeur d'énergie du fragment A, et vice versa. Si la relaxation induit une déformation des structures isolées de A et de B, celles-ci sont artificiellement déstabilisés par rapport à leur véritable valeur d'énergie, contrairement aux résultats escomptés de la technique BSSE, ce qui est d'éliminer autant que possible les conséquences au fait que les calculs pour la supermolécule C, et les deux sous-systèmes A et B sont réalisées avec différents ensembles de base (isolée et complexe). Pour résoudre le dilemme, le plus simple est de déduire la déformation de l'énergie des fragments A et B de la correction BSSE à l'énergie de liaison du complexe C: il est simplement donnée par la différence d'énergie calculée pour A et B, avec leur propre base, en utilisant leur équilibre sur la géométrie d'une part, et leur structure déformée finale du complexe C, d'autre part :

$$\Delta E = E(C) - (E(A) + E(B)) \quad (4)$$

Où  $E(C)$ ,  $E(A)$  et  $E(B)$  sont respectivement les énergies de la molécule C (le complexe A+B), la molécule A et la molécule B isolées.  $\Delta E$  est l'énergie de l'approche des deux molécules A et B sans correction.

Dans le cas de la prise en compte de la correction de la BSSE,  $\Delta E$  est alors donnée par :

$$\Delta E(\text{BSSE}) = E(C) - [ E(A + \text{les OA de B}) + E(B + \text{les OA de A}) ] \quad (5)$$

$E(A + \text{les OA de B})$  est l'énergie de la molécule A isolée en présence des orbitales atomiques de B vide, de même pour  $E(B + \text{les OA de A})$  dans ce cas le  $\Delta E(\text{BSSE})$  et l'énergie de l'approche des deux molécules A et B avec considération la superposition de base des OA de l'un par rapport à l'autre.

La variation d'énergie  $\Delta E_{\text{corr}}$  prenant en compte l'erreur de superposition de base (BSSE) des deux entités et l'effet de la relaxation des molécules est alors donnée par :

$$\Delta E_{\text{corr}} = \Delta E - \Delta E(\text{BSSE}) \quad (6)$$

Cette procédure, qui n'est pas exempte de critiques [21], est probablement très suffisante dans le cas de nos calculs DFT étendue impliquant plutôt de faibles déformations.

Avant d'exposer les résultats de notre travail, nous nous proposons de présenter notre étude sur le système benzène-eau. Cette étude de référence nous permettra d'une part, de dégager un certain nombre de constatations et d'autre part, la meilleure stratégie à adopter pour la suite de notre travail.

## II-Système benzène-eau

Une grande masse d'informations est disponible pour le complexe benzène-eau, ce qui en fait un système de référence physique et chimique concernant les processus d'adsorption. Expérimentalement, son énergie de liaison électronique est connue à partir du spectre de fluorescence: 1,6 - 2,8 kcal/mol par Gotch et Zwier [22] et le seuil de photo-ionisation: 2,4 kcal/mol [23], c'est-à-dire, la moitié de l'énergie de liaison de deux molécules d'eau dans le dimère sans la correction de l'énergie de vibration au

point zéro (ZPVE). Son origine, selon Feller en mécanique quantique, est incontestablement la liaison hydrogène (voir la Référence [24]), les résultats présentés dans le tableau II, réalisés avec nos méthodes de calcul sont tout à fait compatibles avec cette idée.

**Tableau II : Energie de liaison non corrigée  $\Delta E$  et corrigée  $\Delta E_{\text{corr}}$ , correction BSSE (en kcal/mol), et la distance  $d_{\text{Benz...O}}$  (en Å) du centre du cycle du benzène à l'atome d'oxygène de  $\text{H}_2\text{O}^{(*)}$**

	MP2			
	$\Delta E$	BSSE	$\Delta E_{\text{corr}}$	$d_{\text{Benz...A}}$
6-31++G**	4.36	2.25	2.11	3.35
6-31 spd	4.89	2.11	2.78	3.38
6-311++G**	4.62	2.25	2.37	3.35
6-311 spd	4.80	1.89	2.91	3.37
B3LYP	2.21	0.69	1.52	3.75
MPW-PW	2.53	0.74	1.79	3.65
PW91-PW91	3.31	0.79	2.52	3.63

<sup>(\*)</sup> Les calculs B3LYP, MPW-PW et PW91-PW91 ont été réalisés avec la base 6-311G spd

En termes de quantité et de qualité, nos meilleurs résultats MP2 sont en bon accord avec ceux obtenus par Feller, en utilisant de grandes bases. Deux structures équivalentes sont obtenues à l'équilibre, avec un hydrogène de la molécule d'eau pointant vers le centre du noyau du benzène, où que l'oxygène pointe vers le centre du cycle du benzène et les hydrogènes soient orientées vers le haut. La conformation où les deux atomes d'hydrogène pointent vers le cycle est un état de transition entre les deux structures. La barrière énergétique est faible, de sorte que le complexe benzène-eau peut être décrit comme une supermolécule non rigide formée par des liaisons-H [25].

La valeur de 2,9 kcal/mol pour la correction BSSE de l'énergie de liaison au niveau MP2 est réduite de seulement 0,3 kcal/mol selon le calcul CCSD(T) de la

géométrie MP2 avec la meilleur base (ie: 6-311G spd), ainsi que l'indiquent les résultats ci-dessous :

$$\text{CCSD: } \Delta E = 4,05 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta E_{\text{corr}} = 2,26 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{CCSD(T) : } \Delta E = 4,52 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta E_{\text{corr}} = 2,58 \text{ kcal/mol}$$

Concernant la DFT, les valeurs indiquées dans le tableau II reflètent les carences connues de la fonctionnelle standard sur le champ de forces intermoléculaires, à savoir la trop faible interaction des énergies et les distances trop longues entre fragments. Contrairement à la B3LYP, la fonctionnelle PWPW donne de meilleurs résultats par rapport aux données expérimentales d'énergie de liaison du complexe benzène-eau. Donc le choix est tout désigné pour la méthode d'évaluation au point zéro des différences de l'énergie de vibration (ZPVE).

Finalement, quelques observations sont notées en ce qui concerne les corrections BSSE réduisant l'énergie de liaison des complexes de l'eau à 61 % au niveau MP2 contre 76 % au niveau PWPW. Cette petite proportion est liée aux faibles valeurs de l'énergie de liaison impliquant une molécule d'eau neutre comme réactif. Si, bien sûr, nous complexons le benzène avec son homologue  $\text{H}_3\text{O}^+$  à la place de  $\text{H}_2\text{O}$ , la correction BSSE est différente (i.e. 2,50 kcal/mol contre 1,89 kcal/mol au niveau MP2) mais elles ne représentent que 10 % sur toute la largeur de l'énergie pour les cations. Par contre, la procédure de Boys-Bernardi utilisée dans les calculs des corrections BSSE, calcule de la même façon pour les espèces neutres et ioniques. La possibilité de liaison entre les molécules d'eau et le benzène n'est pas limitée aux six électrons  $\pi$  de sa couronne électronique. Nous avons vérifié ce point en calcul DFT pour d'autres systèmes vérifiant la règle  $(4n + 2)$  de Hückel pour  $n = 0$  à  $n = 3$  ; nous avons trouvé que l'énergie d'interaction avec la correction BSSE est égale 2.63 kcal/mol et 2.28 kcal/mol pour l'éthylène et anthracène, respectivement, contre, 2.52

kcal/mol pour le benzène. Alors, l'eau pourrait s'attacher à une large famille de systèmes polyaromatiques des milieux interstellaires en utilisant le centre de la couronne (les électrons  $\pi$ ) pour former la liaison-H. Ceci est illustré dans des travaux antérieurs où il est particulièrement montré que la molécule  $H_2$  s'adsorbe mieux sur les HAP au centre et non pas sur les liaisons C-C des cycles d'hydrocarbures polyaromatiques [9]. Nous avons remarqué que concernant le cation  $H_3O^+$  et sa contrepartie isoélectronique de charge négative anion méthyle  $CH_3^-$  forme de plus courtes liaisons au niveau MP2 et pas avec les méthodes DFT, ceci est probablement dû aux répulsions de la paire électronique non liante du  $CH_3^-$  et l'ensemble des électrons- $\pi$  du benzène.

### III-Résultats et discussion

Dans la suite de notre travail une seule approche a été considérée : celle où l'hydrure des différents substrats pointe vers le centre de la couronne des électrons- $\pi$  du benzène, en se basant sur les études précédentes sur les différentes approches de l'hydrure [9], ces différents substrats sont tels que : H-A où A est soit un atome de carbone, d'oxygène ou d'azote. Nous avons ainsi trois séries de substances :

Série où A est un atome de carbone	: H-CN, H-CH <sub>3</sub> , H-CH <sub>2</sub> F, H-CH <sub>2</sub> <sup>-</sup> et H-CHO
Série où A est un atome d'oxygène	: H-OH, H-OF, H-OCN et H-OH <sub>2</sub> <sup>+</sup>
Série où A est un atome d'azote	: H-NC, H-NH <sub>2</sub> , H-NHF, H-NCO et H-N <sup>+</sup> H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>

Dans le tableau III, les résultats obtenus pour l'étude des complexes du benzène avec différents hydrures sont classés en accord avec la nature des liaisons susceptibles d'être formées.

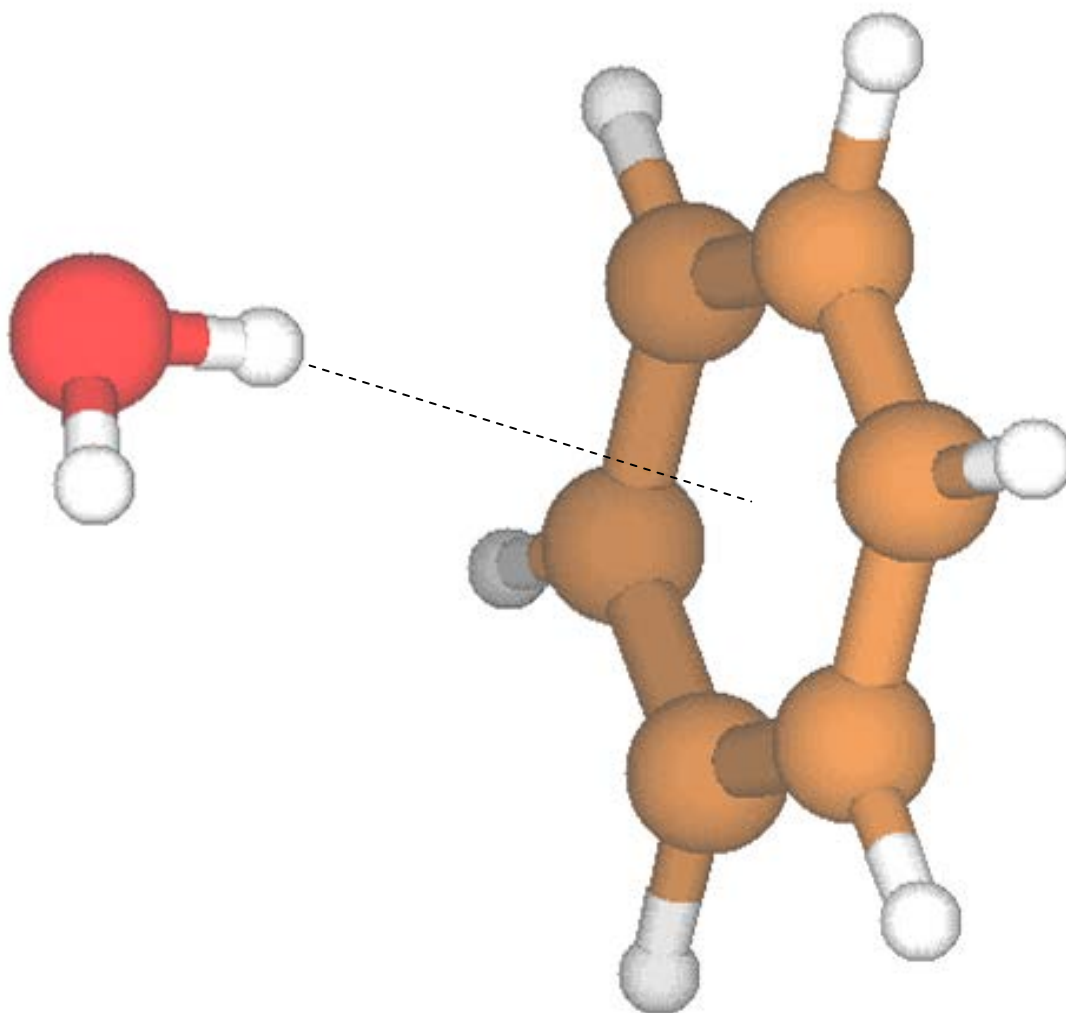


Figure II-1 : représentation de l'approche d'une molécule d'eau de la molécule de benzène

**Tableau III** : Énergies de liaison H des complexes de benzène en kcal / mol au niveau MP2 (approximation des fragments gelés) et DFT (fragments relaxés, en incluant les termes de déformation pour la BSSE).

- Série (H—C) :

BENZENE....H – A	MP2			DFT			
	$\Delta E$	BSSE	$\Delta E_{\text{corr.}}$	$\Delta E$	BSSE	$\Delta E_{\text{corr.}}$	$\Delta E_{\text{ZPVE}}$
...H—CH <sub>3</sub>	2,97	1,66	1,31	1,11	0,48	0,63	0,43
...H—CH <sub>2</sub> F	4,80	2,60	2,20	2,22	0,94	1,28	0,45
...H—CHO	4,92	1,94	2,98	2,38	0,60	1,78	0,58
...H—CN	6,20	1,82	4,38	3,85	0,79	3,06	0,35
...H—CH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	10,02	2,67	7,35	Pas de liaison			

- Série (H—N) :

BENZENE....H – A	MP2			DFT			
	$\Delta E$	BSSE	$\Delta E_{\text{corr.}}$	$\Delta E$	BSSE	$\Delta E_{\text{corr.}}$	$\Delta E_{\text{ZPVE}}$
...H—NH <sub>2</sub>	3,70	1,61	2,09	1,94	0,50	1,44	0,64
...H—NHF	6,15	2,60	3,55	3,73	1,07	2,66	0,72
...H—NCO	7,06	2,19	4,87	3,82	0,69	3,13	0,64
...H—NC	7,58	1,99	5,59	4,75	0,70	4,05	0,51
...H—N <sup>+</sup> H <sub>2</sub> —O <sup>-</sup>	9,38	3,27	6,11	5,58	1,15	4,43	0,87

- Série (H—O)

BENZENE....H – A	MP2			DFT			
	$\Delta E$	BSSE	$\Delta E_{\text{corr.}}$	$\Delta E$	BSSE	$\Delta E_{\text{corr.}}$	$\Delta E_{\text{ZPVE}}$
...H—OH	4,80	1,89	2,91	3,31	0,79	2,52	0,76
...H—OF	7,27	2,93	4,34	4,73	1,21	3,52	0,58
...H—OCN	10,47	2,64	7,83	7,64	0,86	6,78	0,81
...H—OH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	27,25	2,57	24,68	29,05	4,04	25,01	1,16

Ce tableau donne les valeurs des énergies de liaison non corrigées  $\Delta E$  et corrigées  $\Delta E_{\text{corr}}$  de la BSSE, et la variation des énergies vibrationnelles au point zéro calculées en DFT. Les valeurs pour certaines espèces ioniques ou zwitterioniques sont indiqués pour comparaison. Les distances du centre du benzène et de l'atome d'hydrogène pointant, concernés dans ces liaisons hydrogène, habituellement linéaire sont indiquées dans le tableau IV. Nous avons aussi un autre paramètre spécifique des liaisons hydrogène, à savoir l'angle benzène... $\hat{H}$ -A, car la variation des complexes formés par les hydrures neutre est très faiblement angulaire dans tous les cas considérés (l'angle est au maximum de  $30^\circ$  au voisinage de  $180^\circ$ ) [9].

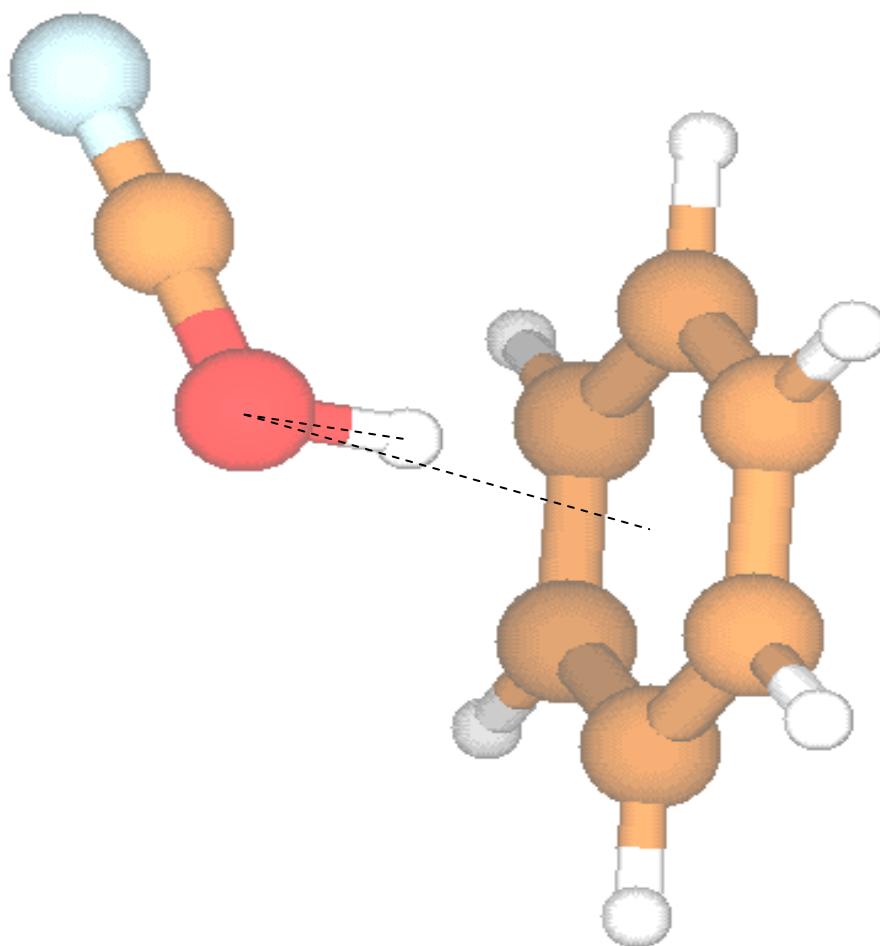


Figure II-2 : représentation de la déviation de l'angle de l'approche du NCO-H de la molécule de benzène

Afin de pouvoir interpréter les distances d'approche des substrats, nous avons pensé les corrélés à l'acidité de l'absorbant A-H. Nous avons déterminé cette acidité au moyen d'un calcul de l'énergie de réaction de rupture de liaison A-H qui donne comme produits  $A^-$  et  $H^+$  donc comme une réaction de formation de cette paire d'ions ( $A^-$ ,  $H^+$ ) [26]. D'après la valeur de l'énergie de la réaction nous pouvons prévoir qu'un composé est plus acide que l'autre. Par exemple, l'énergie de la réaction d'acidité du ( $CH_4$ ) est égale à 426 kcal/mol et celle de ( $H_2O$ ) est de 392 kcal/mol, donc nous pouvons prévoir que la molécule  $H_2O$  est plus acide que  $CH_4$  car la dissociation du proton ( $H^+$ ) de la molécule  $CH_4$  nécessite plus d'énergie que le proton qui vient de la molécule  $H_2O$ .

Des améliorations possibles des liaisons hydrogènes sont mises en évidence par les variations importantes de  $\Delta E$ . Quand un atome électronégatif plus fort tel que le fluor est introduit dans la molécule H-A où un atome A, qui est, lui-même inclus dans une double ou triple liaison (par exemple  $H_2CO$  et  $HNCO$  ou  $HCN$  et  $HNC$ ), rend la liaison plus ou moins forte. Ces résultats sont illustrés dans le tableau IV.

**Tableau IV : Distances (Å) du centre du benzène aux hydrogènes, énergie de réaction de dissociation (acidité) des hydrures (kcal).**

- Série (H—C) :

Composés	MP2		DFT	
	$d_{\text{BZ}\dots\text{H-A}}$	E(Acidité)	$d_{\text{BZ}\dots\text{H-A}}$	E(Acidité)
H—CH <sub>3</sub>	2,61	426 (1,31) <sup>a</sup>	2,99	423 (0,63)
H—CH <sub>2</sub> F	2,56	423 (2,20)	2,77	421 (1,28)
H—CHO	2,58	410 (2,98)	2,74	406 (1,78)
H—CN	2,28	356 (4,38)	2,43	356 (3,06)
H—CH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	4,74		pas de liaison	

- Série (H—N) :

Composés	MP2		DFT	
	$d_{\text{BZ}\dots\text{H-A}}$	E(Acidité)	$d_{\text{BZ}\dots\text{H-A}}$	E(Acidité)
...H—NH <sub>2</sub>	2,51	409 (2,09)	2,85	412 (1,44)
...H—NH <sub>2</sub> F	2,41	394 (3,55)	2,59	390 (2,66)
...H—NCO	2,44	348 (4,87)	2,55	351 (3,13)
...H—NC	2,19	337 (5,59)	2,40	340 (4,05)
...H—NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> —O <sup>-</sup>	2,24	369 (6,11)	2,43	367 (4,43)

- Série (H—O) :

Composés	MP2		DFT	
	$d_{\text{BZ}\dots\text{H-A}}$	E(Acidité)	$d_{\text{BZ}\dots\text{H-A}}$	E(Acidité)
H—OH	2,47	392 (2,91)	2,69	389 (2,52)
H—OF	2,18	369 (4,34)	2,43	364 (3,52)
H—OCN	2,19	323 (7,83)	2,34	321 (6,78)
H—OH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1,99	-- (24,68)	2,03	-- (25,01)

<sup>a</sup> Les valeurs entre parenthèses indiquent les variations de l'énergie corrigées de la BSSE

La séquence observée pour les énergies d'interaction  $\Delta E$  ou  $\Delta E_{\text{corr}}$  dans les triades de molécules isoélectroniques étudiées est la suivante:

$\text{H-CH}_3 < \text{H-NH}_2 < \text{H-OH}$  à 10 électrons de valence

et

$\text{H-CH}_2\text{F} < \text{H-NHF} < \text{H-OF}$  à 18 électrons de valence

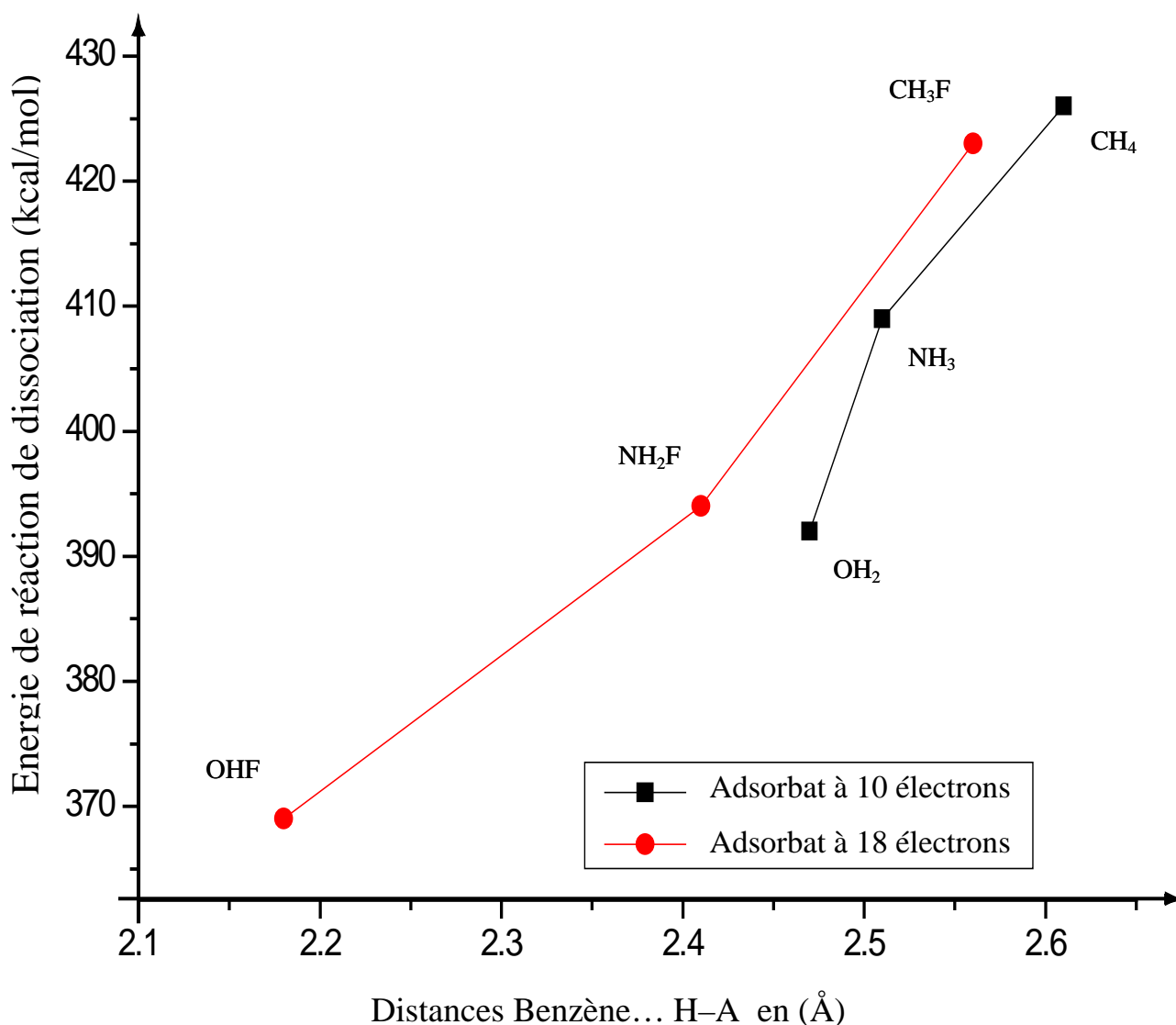


Figure II-3 : Courbe des énergies de réaction de dissociation ionique des composés considérés en fonction des distances d'adsorption.

La diminution de l'acidité du substrat isolé fait que la distance benzène...H-A augmente à son tour ce qui montre l'interaction de l'hydrure avec les électrons- $\pi$  du benzène dans la formation de liaison-H. De ce fait, c'est l'hydrogène le plus labile ou le plus disponible qui s'approche le plus du cycle du benzène.

Ce classement est vérifié indépendamment de l'ampleur de la différence d'énergie, qui est faible pour les composés non substitués de la première série et plus forte pour les espèces fluorés de la seconde (voir figure 1). Nos résultats suggèrent que le benzène et les autres composés aromatiques peuvent être utilisés comme supports pour l'adsorption des hydrures ; mais la spécificité des atomes A en tant que facteur déterminant de l'ampleur des énergies de liaison, explique pourquoi une comparaison directe entre l'observation d'une substance donnée dans l'espace interstellaire et la valeur  $\Delta E$  correspondantes peuvent être non concluantes: C'est le cas en ce qui concerne la présence de la paire d'isomères HCN-HNC (où A est un carbone ou un azote) avec abondances variable, ou l'absence de l'un d'eux qui n'est pas comparable aux énergies d'interaction respectives, de même pour la paire NHCO-NCOH (A étant un azote ou un oxygène).

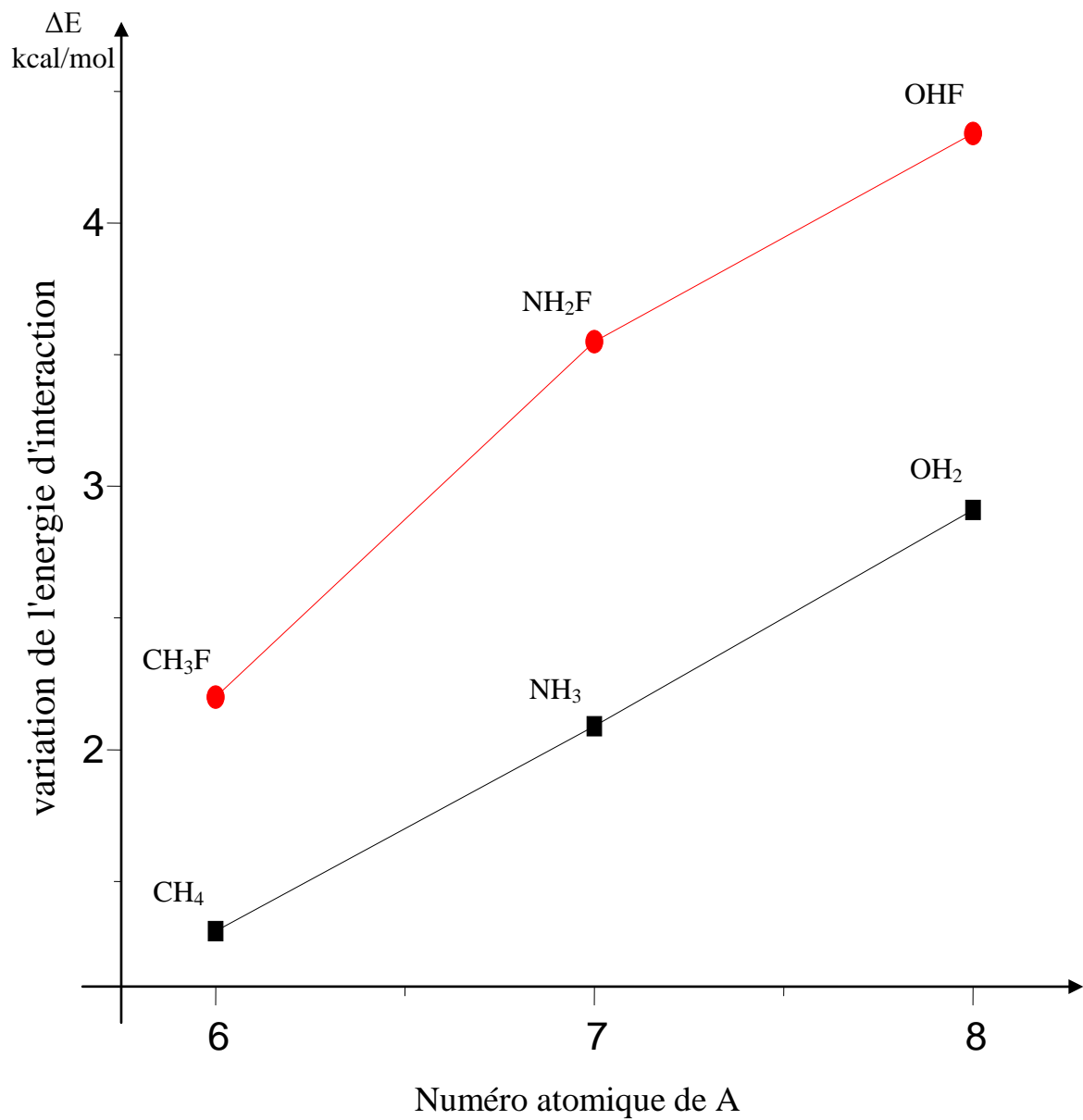


Figure II-4 : Variation de l'énergie d'adsorption en fonction du numéro atomique de A

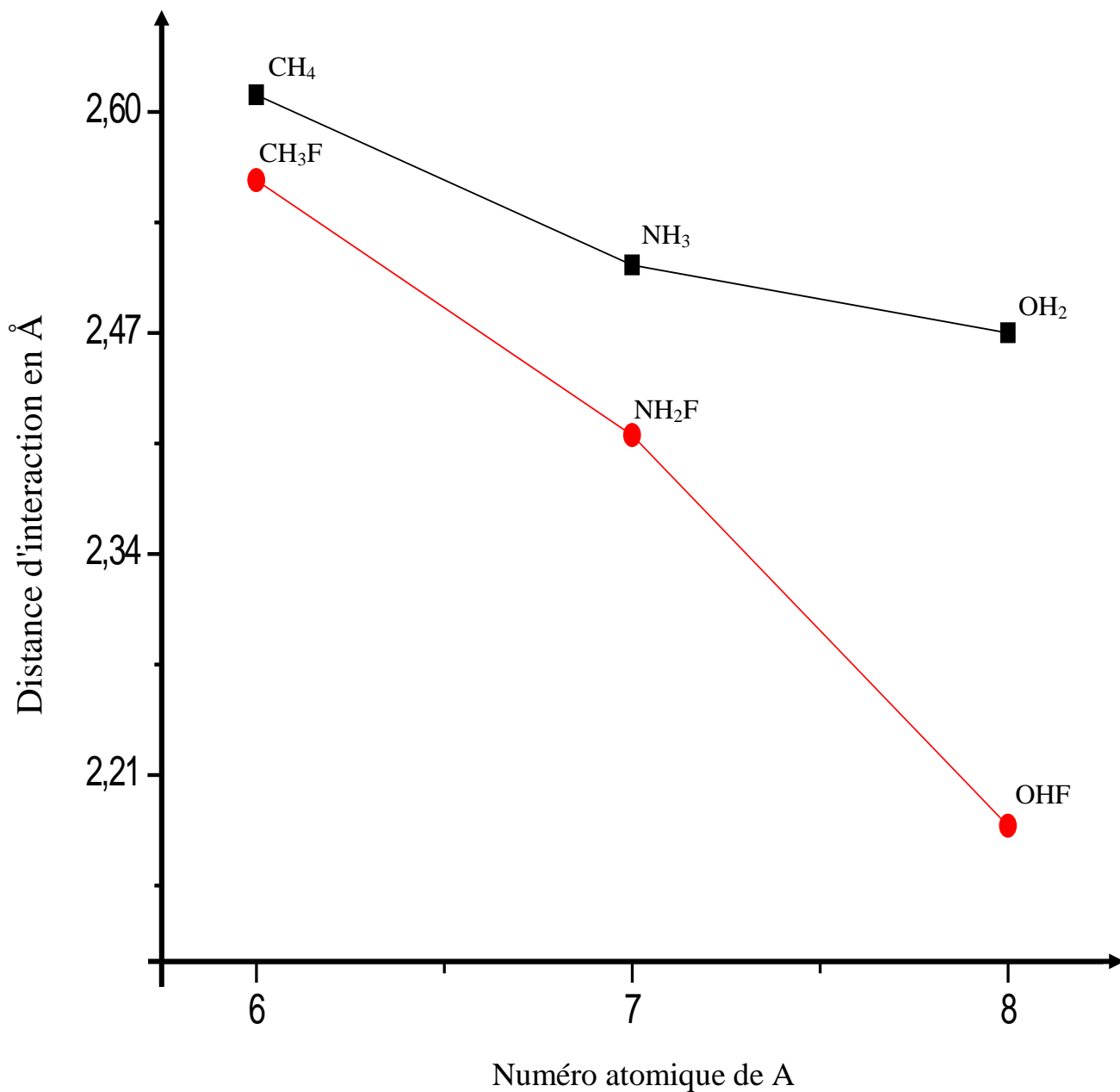


Figure II-5 : Distance d'adsorption en fonction du numéro atomique de A

Enfin, la différence significative entre les caractéristiques des composés formés par des espèces neutres et par des ions, en ce qui concerne leurs distances du cycle benzène et l'ampleur de leur énergies d'interaction indique qu'ils sont en fait des complexes cations (ou anions)- $\pi$ , en conformité avec les précédentes analyses [27, 28]. Ainsi, nous pouvons affirmer que les considérations qui précèdent pourraient être utiles en tant que lignes directrices pour les prévisions qualitatives concernant les forces intermoléculaires.

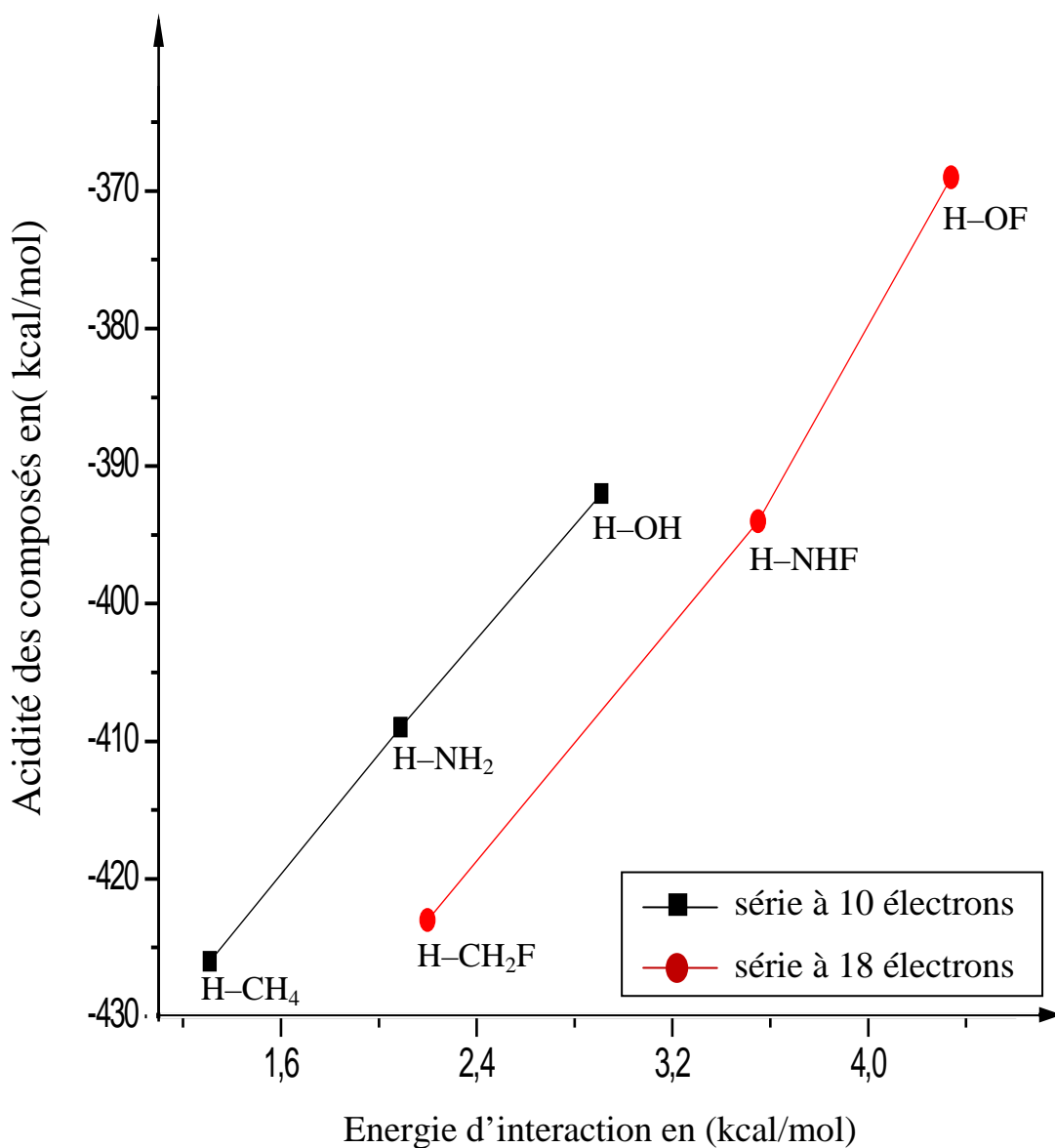


Figure II-6 : courbe représentant les acidités des substrats en fonction des énergies d'interaction

Dans les deux figures 2 et 3 nous illustrons l'évolution de la distance substrat...benzène en fonction des numéros atomiques de A (6 pour le carbone, 7 pour l'azote et 8 pour l'oxygène) plus l'électronégativité de l'atome lourd, A, augmente, l'hydrure correspondant se rapproche plus du noyau de benzène et son énergie d'interaction augmente. de l'acidité en fonction de l'énergie d'interaction

#### IV-Conclusion

Le problème de l'adsorption des espèces neutres, tel que les hydrures d'intérêt astrophysique, sur les surfaces de cycle de carbone aromatique en utilisant le benzène comme modèle, a été étudié dans ce travail pour une douzaine de composés. Nos calculs avec prise en compte de la corrélation électronique, dans le cadre du modèle de la supermolécule, avec une base triple-zêta, étendue de fonction de polarisation et de fonctions diffuses convenablement choisies, montrent que, dans l'exemple du complexe eau-benzène, l'énergie de liaison au niveau MP2 est en bon accord avec la valeur obtenue au niveau CCSD (T), comprenant la correction BSSE. Nos résultats sont également compatibles avec les résultats expérimentaux concernant ce complexe. L'étude de cette adsorption, à fragments relaxés, au niveau DFT montre, sur la base des géométries des différents fragments, que les effets de relaxation sont plutôt petits, mais permettent d'obtenir une meilleure évaluation des corrections BSSE. Cette relaxation des fragments mis en en jeu est également nécessaire pour calculer les contributions de l'énergie de vibration au point zéro aux énergies de liaison hydrogène.

L'importance des corrections BSSE dans nos résultats finaux est liée à l'ampleur des énergies de liaison. Ces corrections sont assez petites pour les espèces neutres par rapport aux cations, elles dépendent tout d'abord de la nature des atomes lourds A de l'hydrure (carbone, azote ou oxygène). Cependant, la présence de groupe de forte électronégatif, comme l'atome F et le CN, ou la présence d'une double ou triple liaison, provoque une forte augmentation des énergies d'interaction. En ce qui concerne le milieu interstellaire, nos résultats indiquent que l'épuisement d'une

substance donnée ne peut pas être directement lié à sa liaison à un atome d'hydrogène, bien que ce scénario astrophysique pourrait être intéressant.

## Références

1. (a) G. Blyholder, *J Chem Phys* 1962, 36, 2036.  
(b) G. Blyholder, *J Chem Phys* 1966, 44, 3134.
2. A. Julg, In *Molecules in Physics, Chemistry and Biology*; Maruani, J., Ed.; Kluwer: Dordrecht, 1989.
3. A. N. Witt, D. D. Clayton, B. Braine, *Astrophys Dust ASP Conf Ser* 2004, 309, 665.
4. D. E. Woon, *Astrophys J* 2002, 569, 541.
5. L. B. d'Hendecourt, L. J. Allamandola, J. M. Greenberg, *Astron Astrophys* 1985, 152, 186.
6. (a) T. P. Snow, A. N. Witt, *Science* 1995, 270, 1455.  
(b) T. P. Snow, A. N. Witt, *Astrophys J* 1996, 411, 265.
7. D. C. B. Whittet, *QJR Astron Soc* 1981, 22, 3.
8. G. Berthier, R. Savinelli, C. Adamo, I. Ciofini, *Theor Chem Acc* 2005, 115, 379.
9. F. Tran, J. Weber, T. A. Wesolowski, F. Cheikh, Y. Ellinger, F. Pauzat, *J Phys Chem B* 2002, 106, 8689
10. K. Morokuma, K. Kitaura, In *Chemical Applications of Atomic and Molecular Potentials*; Politzer, P., Truhlar, D. G., Eds.; Plenum: New York, 1981; and references quoted therein.
11. R. S. Mulliken, *J Phys Chem* 1952, 56, 801.
12. S. Bratoz, In *Fondements Theoriques des Recherches sur les Interactions Moleculaires*, Editions du C.N.R.S., 1965; pp 29–51 (voir la Fig. 11).
13. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, Jr J. A. Montgomery, T. Vreven, Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H., Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. Gaussian 03, Gaussian Inc: Pittsburgh, PA.

14. P. Carsky, and M. Urban, in "Lecture Notes in chemistry", Springer-verlag 1980.
15. a- M. Dreyfus, and A. Pullman, *theor. Chem. Acta.*, 19, 1970, 20.  
b- P. A. Kollman, and L.C. Allen, *Chem. Rev.*, 72, 1972, 283.  
c- P. A. Kollman, and L.C. Allen, *J. Chem. Phys.*, 52, 1970, 5085.
16. a- R. J. Bartlett, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 32, 1981, 359.  
b- J. A. Pople, J. S. Binkley, and R. Seeger, *Int. J. Q. Chem. Sym.*, 10, 1976, 1
17. T. A. Wesolowski, O. Parisel, Y. Ellinger, J. Weber, *J Phys Chem A* 1997, 101, 7818.
18. J. A. Frey, S. Leutwyler, *Chimia* 2005, 59, 511.
19. (a) F. London, *Zeit Phys* 1930, 63, 245.  
(b) F. London, *Z Phys Chem B* 1930, 11, 222.  
(c) L. L. Salem, *Mol Phys* 1960, 3, 441.
20. S. F. Boys, F. Bernardi, *Mol Phys* 1970, 19, 553.
21. V. M. Rayon, J. A. Sordo, *Theor Chem Acc* 1998, 99, 68.
22. A. J. Gotch, T. S. Zwier, *J Chem Phys* 1992, 96, 3388.
23. A. Courty, M. Mons, I. Dimicoli, F. Piuze, M. P. Gaigeot, V. Brenner, P. Pujo, P. Millie, *J Phys Chem A* 1998, 102, 6590.
24. D. Feller, *J Phys Chem A* 1999, 103, 7558.
25. M. Raimondi, F. Calderoni, A. Famulari, L. Raimondi, F. Cozzi, *J Chem Phys A* 2003, 107, 772.
26. T. Marino, N. Russo, E. Sicilia, M. Toscano, T. Mineva, *Adv Quantum Chem* 2000, 36, 93.
27. D. A. Dougherty, D. Stauffer, *Science* 1990, 250, 1558.
28. A. Pullman, G. Berthier, R. Savinelli, *J Am Chem Soc* 1998, 120, 8553.

## *Chapitre III :*

**Calcul des grandeurs magnétiques de molécules en interaction.**

## Résonance Magnétique Nucléaire

En 1922 [1], Otto Stern et Walter Gerlach ont prouvé expérimentalement l'existence des moments magnétiques. L'expérience consistait à faire passer un faisceau d'atomes d'argent dans un champ magnétique non uniforme vertical. Les atomes d'argent ayant un moment cinétique orbital nul le faisceau ne devait pas subir l'influence du champ magnétique. Cependant, le résultat fût différent de celui attendu puisque le faisceau a été dévié et s'est séparé en deux (Figure.1). Le phénomène ne pouvait donc pas être attribué au moment cinétique orbital, et la notion de moment cinétique de spin (ou spin) est alors apparue.

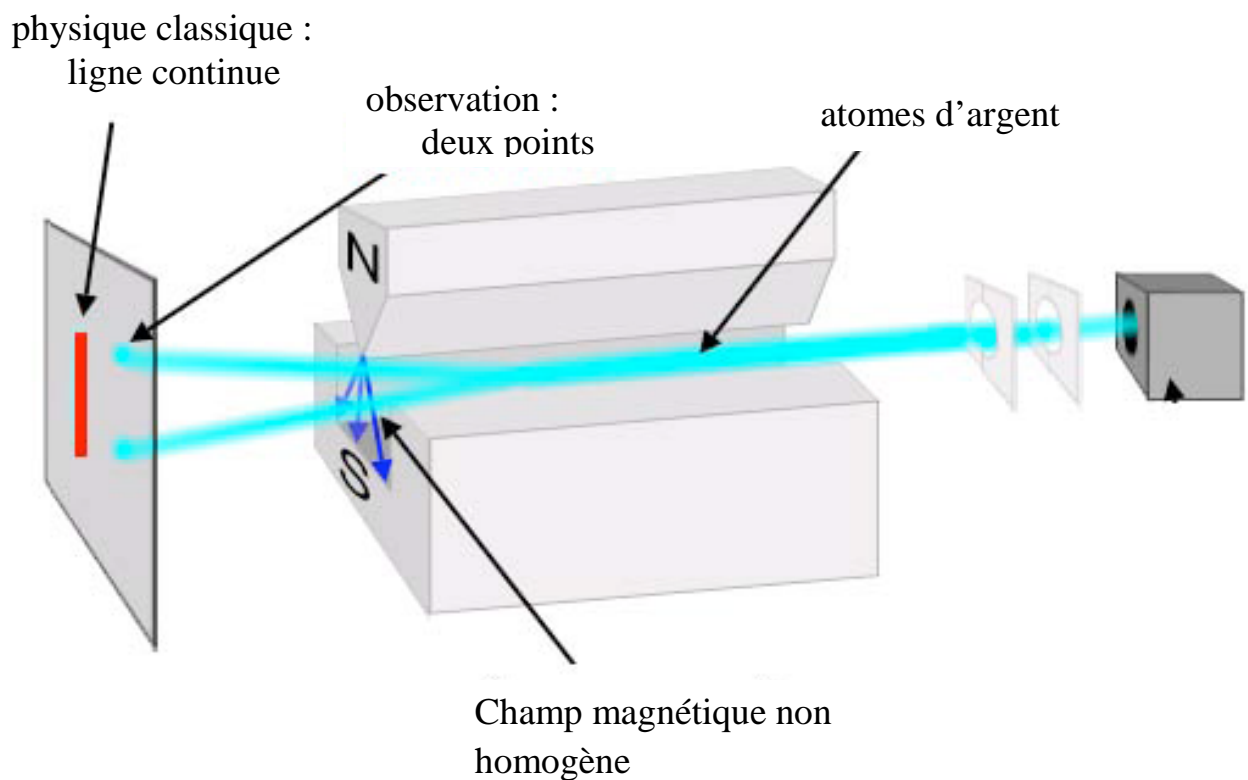


Figure.1: Expérience de Stern et Gerlach [1]

Par la suite, en 1924, Pauli suggère l'existence d'un spin nucléaire pour expliquer les dédoublements de certaines raies dans les spectres atomiques soumis à un champ magnétique. Le noyau d'un atome est donc caractérisé par un nombre quantique de spin ou spin nucléaire noté  $I$ . Comme pour l'électron, ce nombre permet de quantifier le moment cinétique  $\vec{I}$  du noyau grâce à la relation :

$$\|\vec{I}\| = \hbar\sqrt{I(I+1)} \quad (1)$$

Où  $\hbar$  est la constante de Planck divisée par  $2\pi$ .

Il faudra encore attendre quelques années, en 1946, pour que Bloch à Stanford et Purcell à Harvard, simultanément, mettent en évidence le phénomène de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) dans la matière condensée lorsque, d'une part Purcell montra la présence d'une absorption résonante dans les solides et d'autre part Bloch montra l'existence d'une induction nucléaire.

Dès lors, rapidement, les études de résonance magnétique nucléaire (RMN) se développent. Pake met en évidence les doublets de résonance pour les paires de noyaux identiques qui a permis de vérifier le caractère quantique des moments nucléaires (1948), Hahn observe et développe une théorie sur les échos de spins qui ont permis d'étudier la diffusion de translation brownienne de molécules identiques dans les liquides, tâche considérée jusque là comme impossible (1949). Proctor, Yu et Dickinson découvrent fortuitement le déplacement chimique en 1950. Toujours de façon fortuite, Gutowsky et McCall découvrent les interactions indirectes (1951). La même année, Hahn et Maxwell révèlent la sensibilité de la fréquence de résonance à l'environnement électronique des noyaux, c'est-à-dire aux liaisons chimiques, et ont ainsi fait de la RMN un instrument révolutionnaire pour la chimie structurale. Ces mêmes équipes découvrent en 1953 l'effet de l'échange chimique sur les spectres de RMN, également d'une importance fondamentale. La même année, l'effet Overhauser est mis en évidence dans les métaux et on voit apparaître les premiers spectromètres commerciaux à électroaimants, avec détection à « haute résolution » (30 et 40 MHz

proton). C'est enfin en 1966 que l'on assistera à la naissance de la spectrométrie RMN à impulsion et à transformée de Fourier grâce à Ernst. À la même époque arrive sur le marché des aimants supraconducteurs fiables.

Du point de vue de la chimie quantique, c'est entre 1950 et 1970 que l'on voit se développer les calculs de déplacements chimiques par des méthodes semi-empirique par J. A. Pople, M. Karplus, W. N. Lipscomb, R. M. Pitzer. . . et beaucoup d'autres. La validation des méthodes passe par l'accord avec l'expérience.

En 1971, Jeener et Ernst développent la RMN 2D puis 3D. Entre 1973-1975 la RMN est étendue au domaine médicale avec l'IRM (Imagerie par Résonance Magnétique) grâce à Paul Lauterbur et Ernst. La première structure d'une protéine est résolue par RMN en 1985 par Wüthrich.

Du point de vue de la théorie, l'année 1974 voit l'avènement de l'approche par invariance de jauge, et plus particulière la méthode GIAO ( Gauge Including Atomic Orbitals) basée sur la méthode Hartree-Fock par R. Ditchfield. Enfin, depuis les années 80 le calcul des paramètres RMN est devenu accessible grâce aux méthodes de calcul ab-initio. Ceci a permis dans un premier temps de calculer les spectres RMN de petites molécules, pour des noyaux comme le  $^1\text{H}$ , le  $^{13}\text{C}$ , le  $^{15}\text{N}$  ou encore le  $^{19}\text{F}$ . Puis des études ont été menées sur des noyaux moins communs tels que le  $^{99}\text{Ru}$ ,  $^{51}\text{V}$ ... Enfin, depuis quelques années, la chimie quantique se tourne vers des systèmes complexes tels des molécules biologiques [2]. Ces macromolécules sont à l'heure actuelle, et au vue des ressources informatiques, trop complexes pour être traitées entièrement par chimie quantique. C'est pourquoi de nombreuses études ont été réalisées sur des molécules de petite taille. Les premières études ont été consacrées aux calculs de déplacements chimiques. Actuellement, un intérêt majeur réside dans la détermination des tenseurs complets de déplacement chimique.

**I-Constante d'écran nucléaire et déplacement chimique [2] :**

Le moment magnétique  $\mu_A$  associé à une charge telle qu'un noyau A, interagit avec le champ magnétique  $H$  dans lequel cette charge est placée.

Lorsque le noyau est entouré d'électrons comme dans le contexte atomique ou moléculaire, l'on doit tenir compte de l'interaction entre ces électrons et le champ magnétique appliqué. Il en résulte en effet, un champ magnétique induit  $H'$  en tout point de l'espace et le champ réellement ressenti par le noyau A est :

$$H_A = H' + H \quad (2)$$

L'expérience montre que pour un noyau A donné, dans un environnement électronique déterminé, le rapport :

$$\frac{H_A - H}{H} \quad (3)$$

est constant quelle que soit l'intensité du champ magnétique appliqué. On a :

$$\frac{H_A - H}{H} = \frac{H'}{H} = -\sigma_A \quad (4)$$

et

$$H' = -\sigma_A H \quad (5)$$

$\sigma_A$  est appelé constante d'écran du noyau A.

Physiquement, la constante d'écran nucléaire  $\sigma$  mesure l'aptitude des électrons à former un " écran " pour le noyau, vis-à-vis du champ magnétique appliqué. C'est ainsi que lorsque  $\sigma$  est positive, le champ magnétique induit s'oppose au champ

incident : c'est le phénomène d'écran. Dans le cas contraire, où  $\sigma$  est négative, le champ induit s'ajoute au champ appliqué, ce qui produit un phénomène d'anti-écran.

Comme la susceptibilité magnétique, la constante d'écran nucléaire est une grandeur tensorielle dont la moyenne s'exprime par :

$$\sigma_{moy} = \frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \quad (6)$$

Le déplacement chimique  $\delta_A$  est une quantité qui mesure l' "écran" d'un noyau A donné, par rapport à celui d'un autre noyau R, de même nature, pris comme référence. Il s'exprime généralement par la relation :

$$\delta_A = \sigma_R - \sigma_A \quad (7)$$

## II-Potentiel vecteur

### -Orbitale Atomique Invariante de Jauge (OAIJ) :

La description quantique d'un certain nombre de phénomènes liés à l'interaction entre un champ magnétique  $H$  et la matière, requiert l'introduction de la notion de potentiel vecteur A qui s'exprime par :

$$\mathbf{H} = \nabla \wedge \mathbf{A} = \mathit{rot} \mathbf{A} = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ A_x & A_y & A_z \end{vmatrix} \quad (8)$$

Faire un choix du potentiel vecteur A pour décrire le champ magnétique s'appelle faire un choix de jauge. Dans la pratique, ce choix est fait de sorte à simplifier les équations de Maxwell, relatives à l'électromagnétisme. On adopte pour cela, la condition ou la jauge de coulomb définie par :

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = \text{div } \mathbf{A} = \frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z} = 0 \quad (9)$$

Dans cette condition, le potentiel vecteur  $\mathbf{A}$  s'exprime, dans le cas d'un champ magnétique uniforme, par :

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2} \mathbf{H} \wedge \mathbf{r} \quad (10)$$

Où  $\mathbf{r}$  est le rayon vecteur repérant un point  $M$  de l'espace, à partir d'une origine donnée.

Pour un champ créé par un moment magnétique  $\mu$  :

$$\mathbf{A} = \frac{\boldsymbol{\mu} \wedge \mathbf{r}}{|\mathbf{r}|^3} \quad (11)$$

Une fonction de London [3] ou orbitale atomique invariante de jauge (OAIJ), s'exprime en fonction d'une orbitale atomique (OA) habituelle  $\varphi_t$  par :

$$\eta_t = \varphi_t \cdot \exp\left(\frac{-i \cdot e}{\hbar \cdot c} \cdot A_t \cdot r\right) \quad (12)$$

Où  $A_t$  est le potentiel vecteur au centre portant l'OA  $\varphi_t$  et qui s'exprime par la relation (10) et  $r$  un vecteur repérant l'électron à partir de l'origine des coordonnées.

Une OAIJ  $\eta_t$  est donc une OA usuelle modifiée par le facteur :

$$\omega_t = \exp\left(\frac{-i \cdot e}{\hbar \cdot c} \cdot A_t \cdot r\right) \quad (13)$$

Appelé facteur de jauge qui dépend, par l'intermédiaire du potentiel vecteur  $A_{\mathbf{t}}$ , du champ magnétique  $\mathbf{H}$ . une OAIJ peut être considérée comme une OA approchée pour un électron dans un atome isolé en présence d'un champ magnétique uniforme.

### III-Calcul pratique de la constante d'écran nucléaire :

Les composantes  $\sigma_{\alpha\beta}$  du tenseur de la constante d'écran nucléaire sont formellement définies en fonction de l'énergie électronique totale  $E(\mathbf{H}, \boldsymbol{\mu})$  incluant l'interaction du moment magnétique  $\boldsymbol{\mu}$  avec le champ magnétique  $\mathbf{H}$ , pour un système moléculaire, par :

$$\sigma_{\alpha\beta} = -\frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E(\mathbf{H}, \boldsymbol{\mu})}{\partial \mu_{\alpha} \partial H_{\beta}} \right)_0 \quad (14)$$

L'énergie totale  $E(\mathbf{H}, \boldsymbol{\mu})$  incluant l'interaction des moments magnétiques nucléaires  $\boldsymbol{\mu}_k$  avec le champ magnétique  $\mathbf{H}$  peut également être développée en série de Taylor en fonction de  $\boldsymbol{\mu}_k$  et  $\mathbf{H}$

$$E(\mathbf{H}, \boldsymbol{\mu}) = E^{(0)} + \mathbf{H} \cdot \mathbf{E}^{(1,0)} + \boldsymbol{\mu}_k \cdot \mathbf{E}^{(0,1)} + \frac{1}{2} \mathbf{H}^2 \cdot \mathbf{E}^{(2,0)} + \boldsymbol{\mu}_k \cdot \mathbf{H} \cdot \mathbf{E}^{(1,1)} + \dots \quad (15)$$

et la constante d'écran nucléaire du noyau  $k$  s'identifie au terme du second ordre  $\mathbf{E}^{(1,1)}$ . On a :

$$\sigma_k = \mathbf{E}^{(1,1)} \quad (16)$$

L'évaluation de la constante d'écran nucléaire, suivant le cas, se déduit directement de la correction au second ordre de l'énergie électronique totale, que l'on détermine par la théorie des perturbations. Dans le cadre de Hartree-Fock cependant, cette théorie ne peut s'appliquer directement du fait du " couplage " entre l'opérateur

de Fock  $\bar{F}$  et le champ magnétique  $H$  appliqué. On appelle méthode des perturbations couplée de Hartree-Fock (MHFC) [4-7] toute technique qui tient compte de ce couplage.

Plusieurs méthodes ont donc été développées sur un principe de contournement, d'une façon ou d'une autre, du problème du choix de l'origine de Jauge, permettant de calculer les grandeurs magnétiques :

- La méthode **GIAO** (Gauge Including Atomic Orbitals) [3], [7-9] dans laquelle l'origine des jauges est centrée sur les orbitales atomiques.
- La méthode **IGLO** (Individual Gauge for Localized Orbitals)[10-11], dans laquelle différentes origines de jauge sont utilisées pour chaque orbitale moléculaire (OM) localisée afin de minimiser l'erreur introduite lorsque l'origine de jauge est loin de l'OM considérée.
- La méthode **LORG** (Localized orbitals / Localized origin) [12] qui utilise l'approche RPA (Random Phase Approximation) et des orbitales moléculaires localisées.
- Les méthodes **CSGT** (Continuous Set of Gauge Transformation) et **IGAIM** [13-15], équivalentes, dans lesquelles le calcul de la densité de courant induite a été recalculé et les fonctions de base ne sont plus indépendantes du champ magnétique externe, puisque une transformation de jauge est effectuée en chaque point de l'espace  $r$ , là où est évaluée la densité de courant induite au premier-ordre.

Il existe donc, différentes méthodes permettant de calculer les paramètres RMN. Dans ce travail, nous avons choisi les méthodes les plus utilisées dans domaine du magnétisme et du calcul des propriétés magnétiques des éléments chimique : les méthodes GIAO et CSGT.

**-Méthode CSGT**

-Densité de courant :

En physique, on définit le vecteur densité de courant  $\mathbf{j}_0$  comme étant le nombre de porteur de charges  $\rho$ , qui, par unité de volume et de temps, passent à travers une surface disposée perpendiculairement à la vitesse  $\mathbf{v}$  de ces particules, soit :

$$\mathbf{j}_0 = \rho \cdot \mathbf{v} \quad (17)$$

On montre de plus que  $\mathbf{j}_0$  et  $\rho$  obéissent à la relation suivante dite « équation de continuité »

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div } \mathbf{j} = 0 \quad (18)$$

L'équivalent quantique de l'équation (18) découle de l'équation de Schrödinger. En effet celle-ci s'écrit en représentation coordonnées, pour une particule de masse  $m$  dans un potentiel  $V$ . en absence de champ perturbateur, comme suit :

$$\left( \frac{-\hbar^2}{2m} - \hat{V} \right) \Psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi \quad (19)$$

$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$  étant l'opérateur associé à l'énergie totale de la particule.

Le complexe conjugué de cette équation s'écrit :

$$\left( \frac{-\hbar^2}{2m} - \hat{V} \right) \Psi^* = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi^* \quad (20)$$

Après multiplication de l'équation (19) par  $\Psi^*$  et de l'équation (20) par  $\Psi$  et en soustrayant ces équations, on obtient, après réarrangement :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\Psi^*\Psi) - \frac{i\hbar^2}{2m}(\Psi^*\Delta\Psi - \Psi\Delta\Psi^*) = 0 \quad (21)$$

comme :

$$(\Psi^*\Delta\Psi - \Psi\Delta\Psi^*) = \nabla(\Psi^*\nabla\Psi - \Psi\nabla\Psi^*) \quad (22)$$

L'équation (21) s'écrit alors :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\Psi^*\Psi) - \frac{i\hbar^2}{2m}\nabla(\Psi^*\nabla\Psi - \Psi\nabla\Psi^*) = 0 \quad (23)$$

et s'identifie par conséquent à l'équation (18), et où

$$\rho = \Psi^*\Psi \quad (24)$$

est la densité de probabilité de présence de la particule en un point  $r$ , à l'instant  $t$  et :

$$\mathbf{j}_0 = -\frac{i\hbar}{2m}(\Psi^*\nabla\Psi - \Psi\nabla\Psi^*) \quad (25)$$

est la densité de courant de probabilité, au point  $r$ , associé à la particule.

Comme d'autre part, on a :

$$i\hbar\nabla = -\hat{P}_0 \quad (26)$$

l'équation (25) s'écrit aussi :

$$\mathbf{j}_0 = \frac{1}{2m} (\Psi^* \hat{\mathbf{P}}_0 \Psi - \Psi \hat{\mathbf{P}}_0 \Psi^*) \quad (27)$$

$\mathbf{j}_0$  est une grandeur réelle puisque c'est une somme d'une fonction complexe et de sa fonction conjuguée.

En présence d'un champ magnétique  $\mathbf{H}$  décrit par le potentiel vecteur  $\mathbf{A}$ , l'opérateur  $\hat{\mathbf{P}}_0$  associé à l'impulsion de la particule devient :

$$\hat{\mathbf{P}}_0 + \frac{e}{c} \cdot \mathbf{A} \quad (28)$$

et devient dans ce cas :

$$\mathbf{j} = \frac{1}{2m} \left[ \Psi^* \left( \hat{\mathbf{P}}_0 + \frac{e}{c} \cdot \mathbf{A} \right) \Psi - \Psi \left( \hat{\mathbf{P}}_0^* + \frac{e}{c} \cdot \mathbf{A} \right) \Psi^* \right] \quad (29)$$

comme :  $\hat{\mathbf{P}}_0^* = -\hat{\mathbf{P}}_0$  et que  $\Psi^* \Psi = \Psi \Psi^*$ , l'équation (25) s'écrit alors, en présence d'un champ magnétique et après développement, comme suit :

$$\mathbf{j} = \frac{1}{2m} (\Psi^* \hat{\mathbf{P}}_0 \Psi - \Psi \hat{\mathbf{P}}_0 \Psi^*) + \frac{e}{mc} \cdot \mathbf{A} \Psi^* \Psi \quad (30)$$

-Constante d'écran nucléaire :

En présence de champ magnétique  $\mathbf{H}$ , la densité de courant  $\mathbf{j}$ , tout comme les autres observables, peut être développée en série de perturbation comme suit :

$$\mathbf{j}(\mathbf{H}) = \mathbf{j}^{(0)} + \mathbf{j}^{(1)} \mathbf{H} + \dots \quad (31)$$

$\mathbf{j}^{(0)}$  étant la densité de courant du système non perturbé (noté  $\mathbf{j}_0$  précédemment).

On montre [16] que la constante d'écran  $\sigma_k$  d'un noyau k donné est reliée à la correction au premier ordre  $\mathbf{j}^{(1)}$  de la densité de courant  $\mathbf{j}$  par :

$$\sigma_k = \frac{1}{H \cdot c} \int \left[ \mathbf{r}_k \wedge \mathbf{j}^{(1)}(\mathbf{r}_k) \cdot \frac{\mathbf{1}}{r_k^3} \right] \cdot d\mathbf{r}_k \quad (32)$$

Où c est la célérité de la lumière et  $\mathbf{r}_k$  est le vecteur repérant le noyau k de moment magnétique  $\mu_k$ , à partir de l'origine des coordonnées.

Dans le cadre de la MHFC [4-6] décrit précédemment, la correction au premier ordre  $\mathbf{j}^{(1)}$  est donnée par [4] :

$$\mathbf{j}^{(1)} = \frac{-2 \cdot e}{m} \cdot \sum_i^{\text{occ.}} (\phi_i^{(0)*} \hat{p} \phi_i^{(1)} + \phi_i^{(1)*} \hat{p} \phi_i^{(0)}) - \frac{e}{m \cdot c} \cdot \mathbf{A} \cdot \rho^{(0)}(\mathbf{r}) \quad (30)$$

Où  $\phi_i^{(0)}$  sont les OM du système non perturbé,  $\phi_i^{(1)}$  leurs corrections au premier ordre et  $\rho^{(0)}(\mathbf{r})$  est la densité de présence en absence de champ de la particule au point  $\mathbf{r}$ . L'évaluation de  $\mathbf{j}^{(1)}$ , et donc de la constante d'écran  $\sigma$ , en méthode MHFC est invariante de jauge, lorsque la base de fonction utilisée est complète (de dimension infinie) : ce qui, dans la pratique n'est pas possible.

Dans le cas de l'utilisation d'une base limitée de fonctions et afin de restaurer l'invariance des observables (constante d'écran nucléaire) par rapport à un changement d'origine des coordonnées, qui transforme le potentiel vecteur  $\mathbf{A}_0 = \frac{1}{2} \mathbf{H} \wedge \mathbf{r}_0$  en  $\mathbf{A} = \frac{1}{2} \mathbf{H} \wedge \mathbf{r}$ , on montre [14, 15] qu'il est possible d'opérer une transformation de jauge propre à chaque point de l'espace. Cela peut être réalisé en introduisant, dans

l'expression du potentiel vecteur  $A$ , une fonction  $\mathbf{d}(\mathbf{r})$  qui pondère tout déplacement de l'origine de la jauge des potentiels, de sorte que  $A$  s'exprime par :

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2} \mathbf{H} \wedge [\mathbf{r} - \mathbf{r}_0 - \mathbf{d}(\mathbf{r})] \quad (34)$$

En d'autres termes, étant donné un point de l'espace repéré par un vecteur  $\mathbf{r}_0$  par rapport au trièdre moléculaire de référence, la densité de courant  $\mathbf{j}$  en ce point et donc de sa correction au premier ordre  $\mathbf{j}^{(1)}$  sont définies par rapport à un point  $\mathbf{r}$  différent de l'origine des coordonnées, et qui varie avec la position ( $\mathbf{r}_0$ ). Pour chaque point fixe défini par  $\mathbf{r}'$  par rapport au trièdre moléculaire, et  $\mathbf{r}$  sont liés par :

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}' + \mathbf{d}(\mathbf{r}) \quad (35)$$

Où  $\mathbf{d}(\mathbf{r})$  est une fonction vectorielle de déplacement de la position  $\mathbf{r}$ . Ainsi, chaque point  $\mathbf{r}$  possède autour de  $\mathbf{r}'$  sa propre origine pour la détermination de la densité de courant en  $\mathbf{r}$ . L'origine de cette densité de courant varie de façon continue avec  $\mathbf{r}$ . On a ainsi un ensemble continue de transformation de jauge : C'est le principe de la méthode dite du Continuous Set of Gauge Transformations (CSGT)

### -Méthode GIAO

Les composantes  $\sigma_{\alpha\beta}$  du tenseur de la constante d'écran nucléaire sont formellement définies en fonction de l'énergie électronique totale  $E(H, \mu)$  incluant l'interaction du moment magnétique  $\mu$  avec le champ magnétique  $H$ , pour un système moléculaire, par :

$$\sigma_{\alpha\beta} = -\frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E(H, \mu)}{\partial \mu_\alpha \partial H_\beta} \right)_0 \quad (36)$$

L'évaluation de la constante d'écran nucléaire, comme cité précédemment, se déduit directement de la correction au second ordre de l'énergie électronique totale, que l'on détermine par la théorie des perturbations. Dans le cadre de Hartree-Fock cependant, cette théorie ne peut s'appliquer directement du fait du 'couplage' entre l'opérateur de Fock  $\hat{F}$  et le champ magnétique  $H$  appliqué. On appelle méthode des perturbations couplée de Hartree-Fock (MHFC) toute technique qui tient compte de ce couplage.

Comme son nom l'indique, dans la méthode GIAO, les origines de jauge sont localisées sur les orbitales atomiques  $\eta_t$  des noyaux. Le facteur de jauge devient alors:

$$\omega_t(r) = e^{\left(\frac{-i e}{2\hbar c} \cdot A \cdot r\right)} \quad (37)$$

et chaque fonction d'orbitale atomique  $\eta_t$  s'exprime avec le facteur de jauge de la relation (37), on obtient alors :

$$\eta_t = \varphi_t \cdot \omega_t(r) \quad (38)$$

$\varphi_t$  est une fonction d'une orbitale atomique habituelle

la transformation de jauge implique donc que la fonction d'onde électronique ou l'hamiltonien monoélectronique sont modifiés.

**IV-Calcul des propriétés magnétiques :****-Introduction :**

Nous nous sommes intéressés, au moyen des deux méthodes quantiques : CSGT (Continuous Set of Gauge Transformation) et GIAO (Gauge Invariant Atomic Orbital), à l'étude de l'effet de l'adsorption sur les propriétés magnétiques de ces composés et ce, à partir des géométries optimisées des molécules isolées "H-A" et dans les complexes de "benzène...H-A", telles qu'elles ont été déterminées dans la première partie de ce travail. Le but de notre travail est de déterminer les effets de la complexation des molécules mises en jeu sur les constantes d'écran nucléaire des noyaux des atomes de ces molécules, en particulier sur celles des atomes impliqués directement dans l'interaction. La détermination de ces effets devrait nous permettre de déduire dans quel sens (de la molécule de benzène vers la molécule adsorbée ou inversement) s'effectue le déplacement des électrons.

Tout nos calculs sont réalisés avec la même base utilisée dans la première partie, à savoir la base 6-311G spd et au moyen des deux méthodes DFT/PW91PW91 et MP2.

**-Résultat :**

Dans le tableau I sont représentées des résultats de calcul RMN des constantes d'écran en u.e.s.-c.g.s. des noyaux de l'hydrogène et de l'atome lourd auquel est lié ce dernier. Ces résultats sont calculés au moyen des deux méthodes CSGT et GIAO

**Tableau I :** Constante d'écran des noyaux H et A dans le complexe, calculé au moyen de deux méthodes CSGT et GIAO au niveau MP2 et DFT.

- Série (H—C) :						
Benzène...H – A	PW91/DFT				MP2	
	CSGT		GIAO		GIAO	
	H	C	H	C	H	C
...H—CH <sub>3</sub>	32,5251	190,5453	32,9965	191,1465	33,0989	202,4981
...H—CH <sub>2</sub> F	28,7214	104,9259	29,1349	105,4277	29,5765	122,8303
...H—CHO	23,2416	-23,0294	23,4769	-22,9185	24,7426	11,3589
...H—CN	31,0935	73,9785	31,9220	73,2920	31,8889	91,7214

- Série (H—N)						
Benzène...H – A	DFT				MP2	
	CSGT		GIAO		GIAO	
	H	N	H	N	H	N
...H—NH <sub>2</sub>	32,5263	257,1189	32,9170	259,6582	32,8025	275,0001
...H—NHF	25,4820	28,4291	25,6789	30,4449	26,2711	68,2995
...H—NCO	30,6072	224,5965	30,6879	225,4760	30,5914	249,4935
...H—NC	30,0135	85,8710	30,4309	85,7098	30,2872	104,7381
...H—N <sup>+</sup> H <sub>2</sub> —O <sup>-</sup>	26,0264	144,0308	26,3598	144,3879	27,5390	175,6934

- Série (H—O) :						
Benzène...H – A	DFT				MP2	
	CSGT		GIAO		GIAO	
	H	O	H	O	H	O
...H—OH	32,7056	322,4239	32,9725	327,7255	32,6037	346,6420
...H—OF	19,4391	-241,8055	19,4262	-235,5693	21,1999	-97,5859
...H—OCN	28,0365	262,9272	27,9871	263,9443	28,1702	303,5168
...H—OH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	22,7702	300,8447	22,9407	300,8591	23,0856	324,1994

Nous avons comparé ces résultats à ceux des molécules dans leurs état isolées, afin d'étudier l'évolution des constantes d'écran nucléaire. Les valeurs des constantes d'écran nucléaire des substrats isolés sont représentées dans le tableau II

**Tableau II :** Constante d'écran des noyaux H et A des substrats à l'état isolé, calculé au moyen de deux méthodes CSGT et GIAO au niveau MP2 et DFT.

- Série (H—C) :

H – A	PW91/DFT				MP2	
	CSGT		GIAO		GIAO	
	H	C	H	C	H	C
H—CH <sub>3</sub>	30,8185	189,6133	31,3363	190,3797	31,2729	201,4348
H—CH <sub>2</sub> F	26,5376	103,9906	26,8850	104,3635	27,2114	121,7825
H—CHO	20,5451	-20,3681	20,7620	-20,2580	22,0350	13,1713
H—CN	28,5752	75,7304	28,7582	75,8429	28,6022	93,0185

- Série (H—N) :

H – A	DFT				MP2	
	CSGT		GIAO		GIAO	
	H	N	H	N	H	N
H—NH <sub>2</sub>	31,2441	256,6566	31,6764	259,8545	31,3913	274,8189
H—NHF	23,4252	28,5325	23,6401	31,2437	24,0912	68,3748
H—NCO	28,9659	224,2604	29,0508	225,9147	28,7234	248,8511
H—NC	27,2691	93,7320	27,6260	94,4342	27,3639	110,5663
H—N <sup>+</sup> H <sub>2</sub> —O <sup>-</sup>	23,1260	138,0657	23,4652	138,5692	24,7384	171,4987

- Série (H—O)

H – A	DFT				MP2	
	CSGT		GIAO		GIAO	
	H	O	H	O	H	O
H—OH	31,2392	322,9516	31,4982	330,3046	30,9363	347,1985
H—OF	17,6429	-217,4138	17,6784	-209,7903	19,1350	-83,3638
H—OCN	27,1215	266,3392	27,1378	271,7889	27,0144	310,7884
H—OH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	23,9271	293,3281	24,2239	295,2268	23,7692	315,5118

L'examen des résultats présentés dans les tableaux I et II montre que les constantes d'écran des noyaux d'hydrogène des hydrures augmentent lorsque ces hydrures passent de l'état isolé à l'état complexés. Le contraire est observé pour les atomes lourds auxquels ces hydrogènes sont liés. Cette constatation n'est plus valable pour les noyaux lourds des adsorbats ioniques pour lesquels on observe une augmentation de la constante d'écran. Nous retrouvons ces résultats avec les deux méthodes de calcul utilisées. Afin de mieux comparer ces résultats, nous rassemblons, dans le tableau III, les variations de ces constantes d'écran. Dans ce tableau, 'n' représente le nombre total d'électrons de l'espèce adsorbée. Ceci peut être expliqué par le fait qu'il y a un transfert d'électrons de A vers H du fait de la formation de liaison hydrogène entre l'hydrure H-A et le cycle benzénique dans le cas des adsorbats neutres. Par contre, ce transfert d'électrons a lieu du cycle benzénique vers l'adsorbat lorsque celui-ci est chargé positivement. Cette hypothèse est corroborée par les valeurs des variations des charges nettes portées par les atomes des hydrures dans leur état isolé et dans leur état dans les complexes, ainsi que le montrent les résultats du tableau IV.

**Tableau III :** Variations  $\Delta\sigma = [\sigma(\text{comp.}) - \sigma(\text{isolé})]$  des constantes d'écran nucléaire des noyaux H et A des substrats.

- Série (H—C) :

H – A	N	PW91/DFT				MP2	
		CSGT		GIAO		GIAO	
		H	C	H	C	H	C
H—CH <sub>3</sub>	10	1,7066	0,9320	1,6602	0,7668	1,8260	1,0633
H—CH <sub>2</sub> F	18	2,1838	0,9353	2,2499	1,0642	2,3651	1,0478
H—CHO	16	2,6965	-2,6613	2,7149	-2,6605	2,7076	-1,8124
H—CN	14	2,5183	-1,7519	3,1638	-2,5509	3,2867	-1,2971

- Série (H—N) :

H – A	N	DFT				MP2	
		CSGT		GIAO		GIAO	
		H	N	H	N	H	N
H—NH <sub>2</sub>	10	1,2822	0,4623	1,2406	-0,1963	1,4112	0,1812
H—NH <sub>2</sub> F	18	2,0568	-0,1034	2,0388	-0,7988	2,1799	-0,0753
H—NCO	22	1,6413	0,3361	1,6371	-0,4387	1,8680	0,6424
H—NC	14	2,7444	-7,8610	2,8049	-8,7244	2,9233	-5,8282
H—N <sup>+</sup> H <sub>2</sub> —O <sup>-</sup>	18	2,9004	5,9651	2,8946	5,8187	2,8006	4,1947

- Série (H—O) :

H – A	N	DFT				MP2	
		CSGT		GIAO		GIAO	
		H	O	H	O	H	O
H—OH	10	1,4664	-0,5277	1,4743	-2,5791	1,6674	-0,5565
H—OF	18	1,7962	-24,3917	1,7478	-25,7790	2,0649	-14,2221
H—OCN	22	0,9150	-3,4120	0,8493	-7,8446	1,1558	-7,2716
H—OH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	10	-1,1569	7,5166	-1,2832	5,6323	-0,6836	8,6876

**Tableau IV** : Variations,  $\Delta c = [c(\text{comp.}) - c(\text{isolé})]$ , des charges des atomes H et A des substrats

- Série (H—C) :

H – A	DFT		MP2	
	H	C	H	C
H—CH <sub>3</sub>	0,377442	-0,137743	0,380819	-0,153831
H—CH <sub>2</sub> F	0,278946	-0,008094	0,275644	0,024447
H—CHO	0,174505	-0,088154	0,163319	-0,211037
H—CN	0,564452	-0,286480	0,497202	-0,338650

- Série (H—N) :

H – A	DFT		MP2	
	H	N	H	N
H—NH <sub>2</sub>	0,282522	-0,140090	0,245480	-0,127672
H—NHF	0,228037	-0,049665	0,244587	-0,078938
H—NCO	0,297918	-0,608014	0,270992	-0,619638
H—NC	0,595339	-0,493226	0,546009	-0,589625
H—N <sup>+</sup> H <sub>2</sub> —O <sup>-</sup>	0,364715	0,134537	0,382226	0,119390

- Série (H—O) :

H – A	DFT		MP2	
	H	O	H	O
H—OH	0,105079	-0,042567	0,128679	-0,056193
H—OF	0,169651	-0,146369	0,234896	-0,226628
H—OCN	0,208247	-0,343262	0,230010	-0,336535
H—OH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0,290164	-0,104791	0,367719	-0,084512

Nous avons, par ailleurs, tenté de corrélérer les variations des constantes d'écran des noyaux d'hydrogène impliqués dans les interactions, aux acidités des substrats neutres.

Les figures 2 et 3 représentent l'évolution de ces variations des constantes d'écran en fonction des acidités au sein d'une série de molécules isoélectroniques H-A.

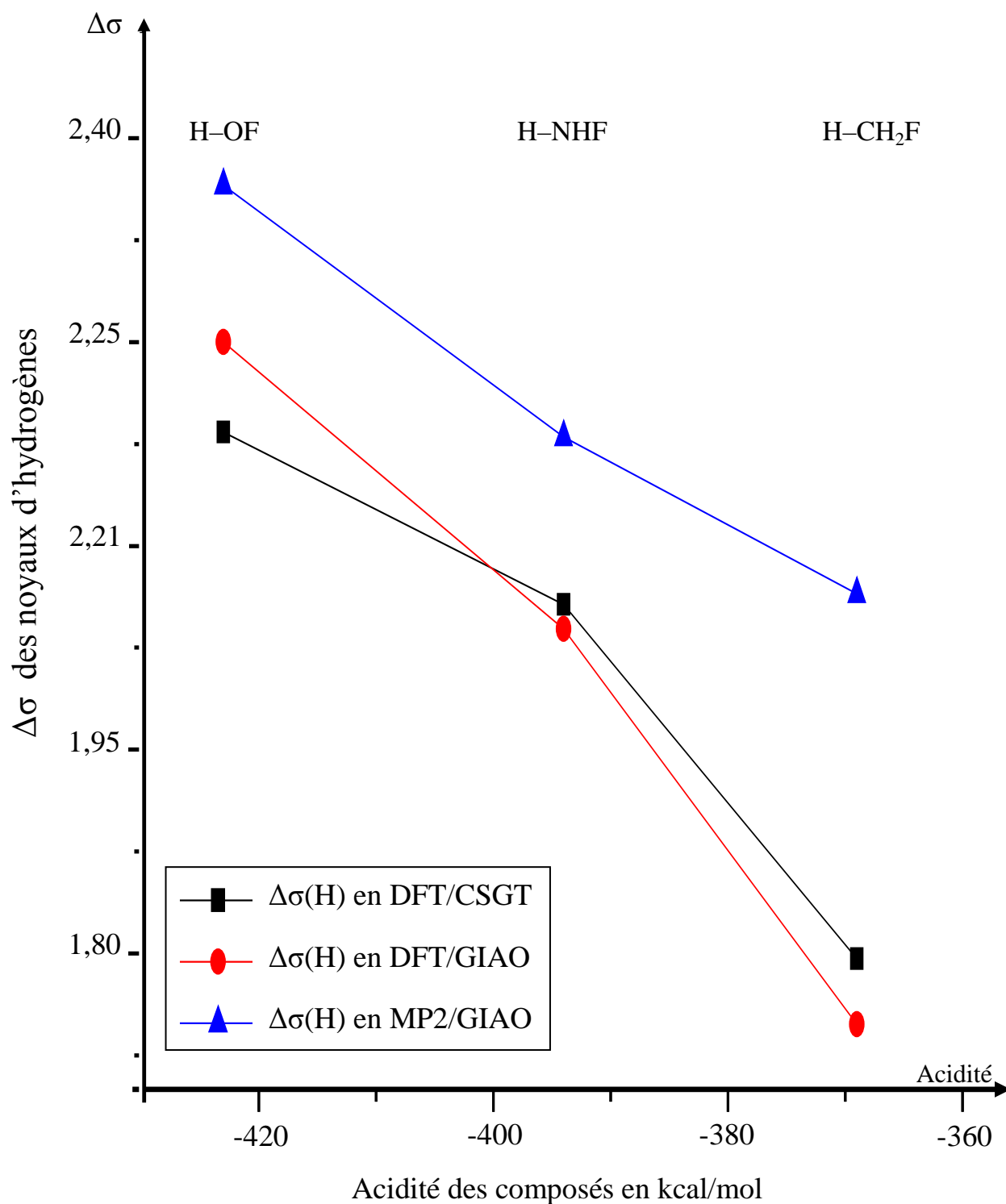


Figure III-1 : Constante d'écran des noyaux d'hydrogène en fonction de l'acidité

Variation des constantes d'écran des noyaux d'hydrogènes en fonction de l'acidité des substrats isoélectroniques à 18 électrons

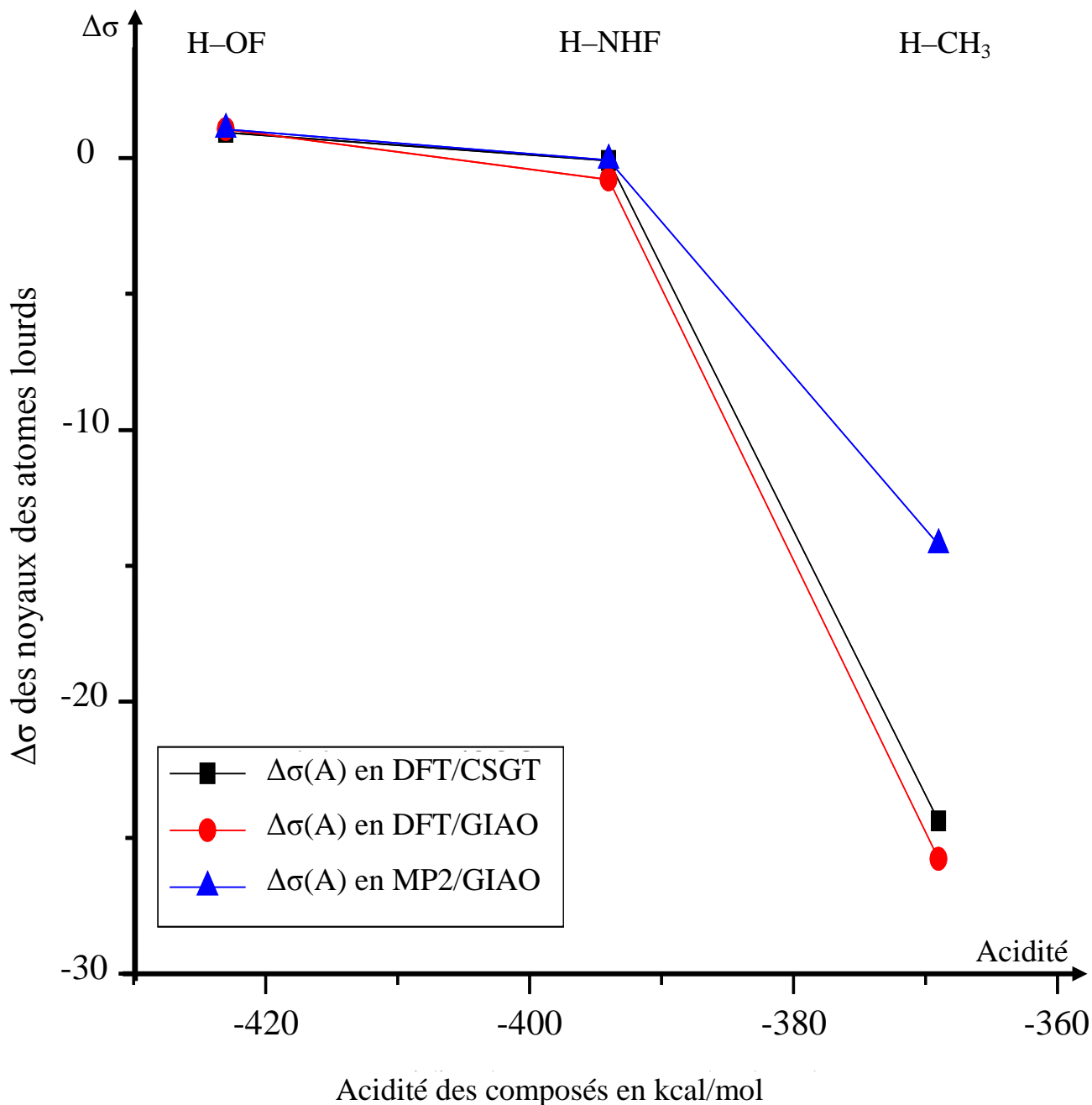


Figure III-2 : variation des constantes d'écran des noyaux lourds en fonction de l'acidité

Variation des constantes d'écran des noyaux des atomes lourds qui portent les hydrogènes en fonction de l'acidité des substrats isoélectroniques à 18 électrons.

On note que les deux méthodes (DFT et MP2) donnent la même évolution des variations des constantes d'écran des noyaux d'hydrogène et ce, quelle que soit la technique, CSGT ou GIAO, de calcul utilisée.

### **V-Conclusion :**

Dans cette partie de notre travail, nous nous sommes intéressés à l'effet des interactions moléculaires entre le cycle benzénique et un ensemble d'hydrures H-A. Nos résultats montrent que les constantes d'écran des noyaux d'hydrogène des hydrures augmentent lorsque ces hydrures passent de l'état isolé à l'état complexés. Le contraire est observé pour les atomes lourds auxquels ces hydrogènes sont liés. Cette constatation n'est plus valable pour les noyaux lourds des adsorbats ioniques pour lesquels on observe une augmentation de la constante d'écran. Nous retrouvons ces résultats avec les deux méthodes de calcul utilisées. Cette constatation peut être expliquée par le fait qu'il y a un transfert d'électrons de A vers H du fait de la liaison hydrogène entre l'hydrure H-A et le cycle benzénique dans le cas des adsorbats neutres. Par contre, ce transfert d'électrons a lieu du cycle benzénique vers l'adsorbat lorsque celui-ci est chargé positivement.

## Références

1. L. Rougier, *Thèse de Doctorat, Science de la Matière* - Toulouse III, France (2010).
2. M.R. Belmecheri, *Thèse de Magister, Faculté de Chimie* - USTHB, Alger (1998).
3. F. London, *J. Phys. Radium*, 8, 397, 1937.
4. R. M. Stevens, R. M. Pitzer et W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, 38, 550, 1963.
5. W. N. Lipscomb, *Adv. Magn. Reson.*, 2, 137, 1966.
6. W. R. Bley, *Mol. Phys.*, 16, 303, 1969 ; 20, 491, 1971.
7. R. Ditchfield, *Mol. Phys.*, 27, 789, 1974.
8. K. Wolinski, J. F. Hinton et P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 8251, 1990.
9. J. Gauss, *J. Chem. Phys.*, 99, 3629, 1993.
10. W. Kutzelnigg, *Isr. J. Chem.*, 19, 193, 1980.
11. M. Schindler et W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.*, 76, 1919, 1982.
12. A. E. Hansen et T. D. Bouman, *J. Chem. Phys.*, 82, 5035, 1985.
13. T. A. Keith et R. F. W. Bader, *Chem. Phys. Lett.*, 194, 1, 1992.
14. T. A. Keith et R. F. W. Bader, *Chem. Phys. Lett.*, 210, 223, 1993.
15. J. R. Cheeseman, G. W. Trucks, T. A. Keith et M. J. Frisch. *J. Chem. Phys.*, 104, 5497, 1996.
16. C. J. Jameson et A. D. Buckingham, *J. Chem. Phys.*, 73, 5684, 1980.

# **Conclusion générale**

### Conclusion générale:

Le problème de l'adsorption des espèces neutres, tel que les hydrures d'intérêt astrophysique, sur les surfaces de cycle de carbone aromatique dont le benzène est considéré comme modèle, a été étudié dans ce travail pour une douzaine de composés. Nos calculs avec prise en compte de la corrélation, en utilisant le modèle de la supermolécule, avec une base triple-zêta élargie de fonctions de polarisation et de fonctions diffuses, montrent que, dans l'exemple du complexe eau-benzène, l'énergie de liaison corrigée de la correction de superposition de base, au niveau MP2, est en bon accord avec la valeur obtenue au niveau CCSD(T). Ces résultats sont également compatibles avec les résultats expérimentaux concernant ce complexe.

L'étude du rapprochement des substrats lorsque ces derniers sont considérés comme fragments-gelés, au niveau DFT, montrent que les effets de la relaxation des géométries sont plutôt faibles, mais nous permettent d'obtenir une meilleure évaluation des corrections BSSE. Nos résultats montrent d'autre part, qu'il est nécessaire pour les calculs des énergies de liaison hydrogène, de prendre en compte les énergies de vibration au point zéro (ZPVE). L'importance des corrections BSSE dans nos résultats finaux est liée à l'ampleur des énergies de liaison ; elle est assez faible pour les espèces neutres en comparaison aux cations, elle dépend tout d'abord de la nature de l'atome A qu'il soit un atome de carbone, d'azote, ou d'oxygène, mais la présence de groupes de fortes électronégativités, tel F ou CN, ou bien une double ou triple liaison, augmenterait considérablement les énergies d'interaction. Nos résultats indiquent que la faible présence dans le milieu interstellaire d'un composé donné ne peut être directement corrélée à l'existence de liaison hydrogène avec des surfaces polyaromatiques. Il serait intéressant d'utiliser comme surfaces adsorbantes d'autres composés aromatiques substitués afin de voir quelle serait l'influence de différents substituants sur l'orientation relative des molécules à adsorber. Nous comptons aborder cette étude dans un travail ultérieur.

Dans la deuxième partie de notre travail, nous nous sommes intéressés à l'effet des interactions moléculaires sur les constantes d'écran notamment des noyaux directement engagés dans l'interaction. Pour cela, les molécules prises en considération sont le cycle benzénique et un ensemble d'hydrures H–A dont les interactions ont été étudiées dans la première partie de notre travail. Nos résultats montrent que les constantes d'écran des noyaux d'hydrogène des hydrures augmentent lorsque ces hydrures passent de l'état isolé à l'état complexés. Le contraire est observé pour les atomes lourds auxquels ces hydrogènes sont liés. Cette constatation n'est plus valable pour les noyaux lourds des adsorbats ioniques pour lesquels on observe une augmentation de la constante d'écran. Nous retrouvons ces résultats avec les deux méthodes de calcul utilisées. Cette constatation peut être expliquée par le fait qu'il y a un transfert d'électrons de A vers H du fait de la liaison hydrogène entre l'hydrure HA et le cycle benzénique dans le cas des adsorbats neutres. Par contre, ce transfert d'électrons a lieu du cycle benzénique vers l'adsorbat lorsque celui-ci est chargé positivement. Il serait intéressant de compléter cette étude par des calculs des constantes de couplage des atomes mis en jeu.

*Annexe*

# Theoretical Study of Hydrogen-Bonded Complexes of Benzene With Hydrides of Astrochemical Interest

M. NAIT ACHOUR,<sup>1</sup> M. R. BELMECHERI,<sup>1</sup> G. BERTHIER,<sup>2</sup>  
R. SAVINELLI<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Thermodynamique et Modélisation Moléculaire, Faculté de Chimie, USTHB BP 32 El-Alia, 16111 Bab-Ezzouar, Algeria (Algérie)

<sup>2</sup>Laboratoire de Chimie Théorique, UMR 7616 UPMC/CNRS, Site Raphaël 3, Rue Galilée 94400 Ivry sur Seine, France

Received 1 May 2007; accepted 31 July 2007

Published online 1 October 2007 in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com).

DOI 10.1002/qua.21534

**ABSTRACT:** Post Hartree–Fock and DFT calculations have been performed for studying the possibility for a benzene support to be linked to various hydrides through a quasi Bz···H—A bond. Interaction energy of compounds, including C—H bonds (CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>F, CH<sub>2</sub>O, CHN, CHN—O), N—H bonds (NH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>F, NHC, NHCO, NH<sub>3</sub>O), and O—H bonds (OH<sub>2</sub>, OHF, NCOH), were evaluated, taking basis set superposition error (BSSE) and zero point vibrational energy (ZPVE) corrections into account. Numerical convergence of results with respect to the ingredients included at different steps of theory (basis set, DFT functionals, correlation treatments, geometry optimization) was tested mainly on the example of the water adduct and, for comparison, the Bz···H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> system containing a cation instead of a neutral molecule. A rather large range of adsorption energies is obtained, from about 1 kcal/mol for methane to more than 6 kcal/mol for cyanic acid, according to the acidic character of the adsorbed species in each family of Bz···H—A bonds. Some consequences for astrophysical problems involving PAHs in the interstellar medium are pointed out. © 2007 Wiley Periodicals, Inc. *Int J Quantum Chem* 108: 423–429, 2008

**Key words:** adsorption; hydrogen-bonding; aromatic hydrocarbons; quantum mechanics; astrophysics

Correspondence to: M. Nait Achour; e-mail: nait\_mad@yahoo.fr  
Contract grant sponsor: CNRS, Orsay.

## 1. Preliminaries

In many chemical transformations, adsorption of simple molecules on surfaces is considered as an initial step for synthesis of larger compounds unfeasible in gas-phase conditions, because the corresponding energy barriers are lowered in consequence of the formation of some intermediates. Adsorption of carbon monoxide CO on transition-metal clusters is a familiar example related to Fischer-Tropf reactions [1]. On the other hand, the catalytic properties of minerals adsorbing reactants on appropriate faces of silicates, clays, and so on help to understand geochemical processes in the terrestrial environment and elsewhere [2]. The same can be said for astrochemical events occurring in the so-called dense clouds of the interstellar medium, where molecules and solid dust grains are simultaneously extant [3], a problem which this paper is partially devoted.

More precisely, the role of dust grains in interstellar processes may be considered in different ways: they can provide sinks for evacuating excess energies in the case of barrier-free reactions [4] or are playing a more active role either by increasing the frequency of collisions between adsorbed reactants or by reducing the height of the energy barrier to be overcome for the reaction in question. Observation data in interstellar dust (reddening of diffused light from remote stars, spectral signatures, variation of the density of matter along the sight line) are currently rationalized as follows: A core of refractory material (silicates or carbonaceous matter) surrounded by a frozen mantle (mainly ice-water), including volatile compounds (for instance, CO and organic molecules typical of the interstellar medium) of porous texture [5, 6]. In brief, the mantle acts as a dielectric screening the core with respect of external factors [7].

From exploratory quantum-mechanical calculations on the sticking of simple molecules on silica supports, using spherosiloxane as a molecular model of solid [8], some conclusions were drawn: (i) The surface interaction of neutral species is definitely small, by an order of magnitude, in comparison with their ionized counterparts (e.g.,  $\text{H}_3\text{O}^+$  versus  $\text{NH}_3$ ). (ii) The energy balance of the process becomes unfavorable, even for cations, when a dielectric simulated by the polarizable continuum model is intercalated between the adsorbed species and the surface. (iii) Concerning the sticking of interstellar molecules on dust grains, direct core

adsorption is practically excluded, but there is still a possibility, that of using the ice-mantle or some impurity included in it.

In this context, we were interested by the bonding of neutral hydrides A—H containing at least one hydrogen, like those frequently observed in the interstellar medium, with molecular supports B tractable by ab initio quantum-mechanical calculations methods. Here, we have chosen benzene  $\text{C}_6\text{H}_6$  as a surface model in connection with the observation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in interstellar clouds. From the theoretical point of view, such complexes originate from intermolecular (or van der Waals) forces, including different components usually termed electrostatic, exchange, and dispersion (or London) forces, either in the perturbation or supermolecule approaches [9]. In the case of a complex formed by benzene and an ion, the charge-transfer is an important feature of the theoretical picture [10], whereas in the case of neutral hydrides there is not much difference between intermolecular complexes and hydrogen bonds [11].

A dozen of hydrides involving one or several AH bonds, A being oxygen, nitrogen, and carbon atoms, was selected for species attached to benzene. In this respect, the benzene–water complex as compared to water–dimer is particularly illuminating, for it can be used as an example showing whether an atom playing the role of proton acceptor can be replaced by a pool of electrons coming from several atoms (e.g., an aromatic sextet). It will be shown in the last section that H-bonding energy remains, though reduced, and its magnitude DE is determined by the nature of A atoms:  $\text{DE}_{\text{O-H}} > \text{DE}_{\text{N-H}} > \text{DE}_{\text{C-H}}$ , and then by the acidity of the A—H molecule itself.

## 2. Computational Procedures

Our calculations were carried out by molecular orbital and DFT methods included in the Gaussian package [12] in the frame of the supermolecule approach, using large basis sets of atomic functions and basis set superposition error (BSSE) counterpoise corrections. Taking the importance of dispersion for granted in adsorption phenomena, we have performed post Hartree–Fock and DFT treatments (in the first case at the MP2 level mainly, and in the second case with appropriate standard functionals) for all the complexes considered. The well-known defects of DFT for interactions at large distances

**TABLE I**  
**Exponents of polarization and diffuse functions used in this work.**

	C	N	O	F	H
d	0.75	0.80	0.85	0.90	—
p	—	—	—	—	1.1
s,p	0.05	0.05	0.05	0.05	0.065
d	0.30	0.30	0.30	0.30	—

are corrected to a certain extent in the exchange+correlation PW functionals [13] we have finally chosen, in accordance with the reasonable results they give for O—H···O links involving bond lengths intermediate between those found in molecules and genuine long-distance interactions, as already stated for compounds of biochemical interest [14]. The same multiple basis sets (i.e., a 6-311G one for valence functions) were used throughout; anticipating our findings we present in section 3, we can state that the magnitude of energy interactions is more sensitive to the quality of the diffuse functions that are added than the size of the valence-orbital sets. Actually, our basis functions include semidiffuse s, p, d orbitals found in maximizing the components of the electric polarisabilities for test molecules, an efficient procedure suggested by the closure approximation of London [15] for dispersion forces. The functions added in this way, from carbon to fluorine and for hydrogen atoms, are shown in Table I.

In a supermolecule approach, the position of the two parts of complex A—B must be variationally determined. The frozen-fragment approximation is obtained by starting with the Z-matrices of the A and B isolated molecules and connecting them by six variational geometry parameters: one is the distance between their respective origins, and the other five are the Eulerian angles used for rotating the Cartesian coordinate systems attached to one of them with respect to the other. The initial values of these parameters are easily guessed, putting the origin of the Z-matrix of complex A—B at the center of the benzene ring.

As soon as the electronic interaction between the two parts of complex A—B becomes large, the frozen-fragment approximation may be insufficient, and we should introduce geometry relaxation possibilities for A and B in the iterative treatment corresponding to the theoretical method we have cho-

sen (MP2 or DFT, alternatively). Although it is not the case in the present study involving neutral species, in contrast with cation- $\pi$  complexes formed for instance by  $\text{H}_3\text{O}^+$  instead of  $\text{H}_2\text{O}$ , relaxation effects must be necessarily taken into account in vibration studies. Since intermolecular distances A—B given by DFT are too large compared to MP2 predictions, it is tempting to perform DFT calculations at MP2 geometries, in order to save computer resources. This strategy has been discarded, because it leads to spurious “negative values” for frequencies, and we have preferred to use DFT independently when checking whether our energy extrema are true minima and estimating zero point vibrational energy (ZPVE) corrections.

A last methodology remark concerns BSSE errors. The routine counterpoise corrections [16] is evaluated using the optimized structure of complex C with ghost atoms for fragment B in order to obtain an improved value for the energy of A and vice versa. If relaxation induces a large deformation of isolated structures A and B, the latter are artificially destabilized with respect to their true energy values, contrary to the expected results from the BSSE technique; that is eliminating as far as possible the consequences of the fact the calculations for the supersystem C, and the two subsystems A and B are carried out with different basis sets. To solve the dilemma, the simplest way is deducing the deformation energy of fragments A and B from the BSSE correction to the binding energy of complex C: it is simply given by the energy difference computed for A and B with their own basis set, using their equilibrium geometry on the one hand and their deformed structure in final complex C on the other hand. This procedure, not free from criticism [17], is probably very sufficient in the case of our relaxed DFT calculations involving rather weak deformations.

### 3. The Benzene–Water System as Paradigm for Adsorption Through H-Bonding

A large body of information is available for the benzene–water complex, making it a reference system concerning physical and chemical adsorption processes. Experimentally, its electronic binding energy is known from spectra of fluorescence: 1.6–2.8 kcal/mol by Gotch and Zwier [18] and threshold photoionization: 2.4 kcal/mol [19]; i.e., half of the

**TABLE II**  
**Bonding energy DE, BSSE correction (in kcal/mol), and distance  $d_{\text{benz.}\dots\text{A}}$  (in Å) from the center of benzene ring to the oxygen atom of H<sub>2</sub>O.**

	MP2			
	DE	BSSE	DE <sub>corr</sub>	$d_{\text{benz.}\dots\text{A}}$
6-31++G**	4.36	2.25	2.11	3.35
6-31 spd	4.89	2.11	2.78	3.38
6-311++G**	4.62	2.25	2.37	3.35
6-311 spd	4.80	1.89	2.91	3.37
B3LYP	2.21	0.69	1.52	3.75
MPW-PW	2.53	0.74	1.79	3.65
PW91-PW91	3.31	0.79	2.52	3.63

binding energy of two water molecules in the dimer before ZP vibration correction. According to Feller, its origin in term of quantum-mechanical H-bonding cannot be disputed (see Ref. [20] and references given therein). The results presented here as benchmarks for our calculation methods are quite consistent with this idea. They are gathered in Table II.

Qualitatively and quantitatively speaking, our best MP2 results agree with the findings of Feller, using not very different enlarged basis sets. Two equivalent equilibrium structures are obtained, with one hydrogen of water pointing toward benzene, whereas oxygen and the other hydrogen are pointing away. The conformation having two hydrogen atoms similarly located above the ring is a transition state between the preceding two structures; as already noted in earlier papers (see Ref. [21]), the corresponding energy barrier is small, and so the benzene–water complex can be described as a nonrigid supermolecule formed by H-bonds.

The value of about 2.9 kcal/mol for the BSSE-corrected binding energy at the MP2 level is reduced by only 0.3 kcal/mol according to CCSD(T) calculation at the MP2 geometry with our best basis set:

$$\text{CCSD: DE} = 4.05 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{DE}_{\text{corr}} = 2.26 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{CCSD(T): DE} = 4.52 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{DE}_{\text{corr}} = 2.58 \text{ kcal/mol.}$$

Concerning DFT, the values reported in Table II reflect the well-known deficiencies of standard functionals on the field of intermolecular forces,

namely too weak interaction energies and too long interfragment distances. In contrast to B3LYP, however, PWPW gives fairly good results as compared with to experimental data for the binding energy of the benzene–water complex. So, we have no reason to question its use for evaluating zero-point vibration energy differences.

Finally, some comments are to be made with regard to BSSE corrections reducing the binding energy of the water complex to 61% of its gross value at the MP2 level and 76% at the PW-PW level. This ratio is clearly connected to the small amount of binding energy recovered when using neutral water as a reactant. If, indeed, we complex benzene by the homologous cation H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> instead of H<sub>2</sub>O, the BSSE correction is not very different (i.e., 2.50 kcal/mol instead of 1.89 kcal/mol at the MP2 level, but it represents only 10% of the much larger binding energy for cation). Therefore, the Boys–Bernardi procedure used here to compute BSSE corrections is working in the same way for neutral and ionized species.

The possibility of binding between water and benzene through hydrogen is not limited to a 6 $\pi$ -electron ring. We have verified this point by performing DFT calculations for other (4*n* + 2) electron systems going from *n* = 0 to *n* = 3 and found BSSE-corrected interaction energies equal, for instance 2.63 kcal/mol and 2.28 kcal/mol for ethylene and anthracene, respectively, versus 2.52 kcal/mol for benzene. Thus, water could be attached to larger polyatomic polyaromatic systems of the interstellar medium, using the center of a ring to form a H-bond. Concerning cation H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, let us remark incidentally that its isoelectronic counterpart negatively charged, methyl anion CH<sub>3</sub><sup>−</sup>, is much less bound at the MP2 level and not at all at the DFT level; probably, this comes from a repulsive effect between the lone pair of CH<sub>3</sub><sup>−</sup> and the  $\pi$ -electron pool of C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>.

## 4. General Results and Discussion

In Table III, the results obtained in this study in complexing benzene by different hydrides are classified according the nature of the bonds that can be formed. This table gives the corresponding gross and corrected binding energies, and in the case of DFT the variation of zero-point energies coming from complexation. Data for some ionic or zwitterionic species are indicated for comparison. The distances of the benzene center to the pointing hy-

TABLE III

H-binding energies of benzene complexes in kcal/mol at the MP2 level (frozen-fragment approximation) and DFT (relaxed fragments, including deformation terms for BSSE).

Benzene...H—A	MP2			DFT			
	DE	BSSE	DE <sub>corr</sub>	DE	BSSE	DE <sub>corr</sub>	D <sub>ZPVE</sub>
...H—CH <sub>3</sub>	2.97	1.66	1.31	1.11	0.48	0.63	0.43
...H—CH <sub>2</sub> F	4.80	2.60	2.20	2.22	0.94	1.28	0.45
...H—CHO	4.92	1.94	2.98	2.38	0.60	1.78	0.58
...H—CN	6.20	1.82	4.38	3.85	0.79	3.06	0.35
H—CH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	10.02	2.67	7.35	Unbounded			
...H—NH <sub>2</sub>	3.70	1.61	2.09	1.94	0.50	1.44	0.64
...H—NH <sub>2</sub> F	6.15	2.60	3.55	3.73	1.07	2.66	0.72
...H—NCO	7.06	2.19	4.87	3.82	0.69	3.13	0.64
...H—NC	7.58	1.99	5.59	4.75	0.70	4.05	0.51
...H—N <sup>+</sup> H <sub>2</sub> —O <sup>-</sup>	9.38	3.27	6.11	5.58	1.15	4.43	0.87
...H—OH	4.80	1.89	2.91	3.31	0.79	2.52	0.76
...H—OF	7.27	2.93	4.34	4.73	1.21	3.52	0.58
...H—OCN	10.47	2.64	7.83	7.64	0.86	6.78	0.81
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	27.25	2.57	24.68	29.05	4.04	25.01	1.16

drogen incorporated in these hydrogen bonds of usual linear type are indicated in Table IV. We have omitted another parameter specific of hydrogen bonds, namely the Bz...H—A angle, because the variation of complexes formed by neutral hydrides from linearity is small in all cases considered (a maximum of 30°).

TABLE IV

Distances from the center of benzene to the bonded hydrogen in Å, proton abstraction energies and H-binding BSSE corrected energies in kcal/mol.

Compounds	MP2		DFT	
	d <sub>Bz...H—A</sub>	Acidity	d <sub>Bz...H—A</sub>	Acidity
CH <sub>4</sub>	2.61	426 (1.66) <sup>a</sup>	2.99	423 (0.63)
CH <sub>3</sub> F	2.56	423 (2.20)	2.77	421 (1.28)
H <sub>2</sub> CO	2.58	410 (2.98)	2.74	406 (1.78)
HCN	2.28	356 (4.38)	2.43	356 (3.06)
CH	4.74		Unbounded	
NH <sub>3</sub>	2.51	409 (2.09)	2.85	412 (1.44)
NH <sub>2</sub> F	2.41	394 (3.55)	2.59	390 (2.66)
HNCO	2.44	348 (4.87)	2.55	351 (3.13)
HNC	2.19	337 (5.59)	2.40	340 (4.05)
H <sub>2</sub> O	2.47	392 (2.91)	2.69	389 (2.52)
HOF	2.18	369 (4.34)	2.43	364 (3.52)
HOCN	2.19	323 (7.83)	2.34	321 (6.78)
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	1.99		2.03	(25.01)
H <sub>3</sub> N <sup>+</sup> —O <sup>-</sup>	2.24	369 (6.11)	2.43	367 (4.43)

<sup>a</sup> Values in parentheses indicate DE<sub>corr</sub>s.

First of all, the term H-bonding used in the title to qualify the formation of benzene–hydride complexes is fully justified by the sequence observed for the interaction energies DE or DE<sub>corr</sub> in the triads of isoelectronic molecules:



This order is verified irrespective of the magnitude of the energy difference, which is weak for the unsubstituted compounds of the first series and stronger for the fluorinated species of the second. Our results suggest that benzene and other aromatics can be used as supports for adsorption of hydrides; but the specificity of atoms A as a factor determining the magnitude of binding energies explains why a direct comparison between the observation of a given compound in interstellar space and the corresponding DE value may be inconclusive: this is the case as concerns the presence of the pair of isomers HCN—HNC (where A is a carbon or a nitrogen) with variable abundances, and the absence of one of them, HCOH, for the NHCO—NCOH pair (A being a nitrogen or an oxygen).

Possible H-bonding enhancements mentioned earlier are demonstrated by important variations of DE, when a strong electronegative atom as fluorine is introduced in molecule A—H, or atom A itself is included in a double or triple bond (for instance

H<sub>2</sub>CO and HNCO, or HCN and HNC). This is illustrated in Table IV, where we have taken as a criterion for acidity the difference between the energy of molecule A—H and that of anion A<sup>-</sup> at the same geometry, in other words the vertical energy of proton abstraction [22].

Last, the significant difference between the characteristics of compounds formed by neutral species and by ions, as concerns their distances from the ring and the magnitude of their interaction energies indicate that they are in fact cation (or anion)-π complexes, in conformity with previous analyses [23, 24]. So, we can state that the preceding considerations could be useful as guidelines for qualitative predictions concerning intermolecular forces.

## 5. Conclusion

The problem of adsorption of neutral species, such hydrides of astrochemical interest, in carbonated surfaces using benzene as model, was studied in this work for a dozen of compounds. Our calculations including correlation in a supermolecule approach, with triple-zeta basis sets, enlarged by suitable polarization and diffuse functions, show that, in the example of a water-benzene complex, the binding energy at the MP2 level is in fair agreement with the value obtained at the CCSD(T) level including BSSE correction; it is also consistent with experimental findings concerning this complex.

The study beyond the frozen-fragment approximation at the DFT level show that the geometry relaxation effects are rather small, but allows to obtain a better evaluation of BSSE corrections, and is necessary to compute ZPVE contributions for H-bond energies. The importance of BSSE corrections in our final results is connected with the magnitude of the binding energies, rather small for neutral species as compared to cations; it depends first of all on the nature of atoms A—carbon, nitrogen, or oxygen—but the presence of strong electronegative groups as F and CN, or a double and triple bond, increases interaction energies very much. Concerning the interstellar medium, our results indicate that depletion of a given compound cannot be directly related to its binding through a hydrogen bond on PAH surfaces, even if including this possibility in astrochemical scenarios could be interesting.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank C. Adamo, I. Ciofini, Y. Ellinger, F. Pauzat, and B. Silvi (Université Pierre et Marie Curie, Paris) for helpful discussions.

## References

- (a) Blyholder, G. *J Chem Phys* 1962, 36, 2036; (b) Blyholder, G. *J Chem Phys* 1966, 44, 3134.
- Julg, A. In *Molecules in Physics, Chemistry and Biology*; Maruani, J., Ed.; Kluwer: Dordrecht, 1989.
- Witt, A. N.; Clayton, D. D.; Braine, B. *Astrophys Dust ASP Conf Ser* 2004, 309, 665.
- Woon, D. E. *Astrophys J* 2002, 569, 541.
- d'Hendecourt, L. B.; Allamandola, L. J.; Greenberg, J. M. *Astron Astrophys* 1985, 152, 186.
- (a) Snow, T. P.; Witt, A. N. *Science* 1995, 270, 1455; (b) Snow, T. P.; Witt, A. N. *Astrophys J* 1996, 411, 265.
- Whittet, D. C. B.; *QJR Astron Soc* 1981, 22, 3.
- Berthier, G.; Savinelli, R.; Adamo, C.; Ciofini, I. *Theor Chem Acc* 2005, 115, 379.
- Morokuma, K.; Kitaura, K. In *Chemical Applications of Atomic and Molecular Potentials*; Politzer, P., Truhlar, D. G., Eds.; Plenum: New York, 1981; and references quoted therein.
- Mulliken, R. S. *J Phys Chem* 1952, 56, 801.
- Bratoz, S. In *Fondements Theoriques des Recherches sur les Interactions Moleculaires*, Editions du C.N.R.S., 1965; pp 29–51 (see Fig. 11).
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery Jr, J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, Gaussian Inc: Pittsburgh, PA.
- Wesolowski, T. A.; Parisel, O.; Ellinger, Y.; Weber, J. *J Phys Chem A* 1997, 101, 7818.
- Frey, J. A.; Leutwyler, S. *Chimia* 2005, 59, 511.
- (a) London, F. *Zeit Phys* 1930, 63, 245; (b) London, F. *Z Phys Chem B* 1930, 11, 222. (c) Salem, L. L. *Mol Phys* 1960, 3, 441.
- Boys, S. F.; Bernardi, F. *Mol Phys* 1970, 19, 553.

17. Rayon, V. M.; Sordo, J. A. *Theor Chem Acc* 1998, 99, 68.
18. Gotch, A. J.; Zwier, T. S. *J Chem Phys* 1992, 96, 3388.
19. Courty, A.; Mons, M.; Dimicoli, I.; Piuze, F.; Gageot, M. P.; Brenner, V.; Pujol, P.; Millie, P. *J Phys Chem A* 1998, 102, 6590.
20. Feller, D. *J Phys Chem A* 1999, 103, 7558.
21. Raimondi, M.; Calderoni, F.; Famulari, A.; Raimondi, L.; Cozzi, F. *J Chem Phys A* 2003, 107, 772.
22. Marino, T.; Russo, N.; Sicilia, E.; Toscano, M.; Mineva, T. *Adv Quantum Chem* 2000, 36, 93.
23. Dougherty, D. A.; Stauffer, D. *Science* 1990, 250, 1558.
24. Pullman, A.; Berthier, G.; Savinelli, R. *J Am Chem Soc* 1998, 120, 8553.