

N° d'ordre : 19/2007-E/CH

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene USTHB.
Faculté de Chimie.



THESE

Présentée pour l'obtention du diplôme de DOCTORAT d'ETAT

En : Chimie

Spécialité: Physico-Chimie Quantique

Par : Mr MOUSSAOUI Yahia

Sujet

**APPLICATION DES METHODES DE LA CHIMIE
QUANTIQUE A L'ETUDE DES REACTIONS
PHOTOCHIMIQUES ET THERMIQUES**

Soutenu le : 29/12/2007, devant le jury composé de :

| | | |
|---------------------------|---|---------------------------|
| Mr. M. CHATER | Professeur à l' USTHB | Président |
| Melle O. OUAMERALI | Professeur à l' USTHB | Directeur de Thèse |
| Mme C. RABIA | Professeur à l' USTHB | Examineur |
| Mr. A. BABA AHMED | Professeur à l'Université de Tlemcen | Examineur |
| Mr. C. DAUL | Professeur à l'Université de Fribourg (Suisse) | Examineur |
| Mr. M. NAIT ACHOUR | Maître de Conférences à l' USTHB | Examineur |

REMERCIEMENTS.

Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé dans le laboratoire de Physicochimie Quantique et Chimie Informatique de l'Université des Sciences et de la Technologie HOUARI Boumediene (USTHB), sous la direction de Mademoiselle Ourida. OUAMERALI, Professeur à l'USTHB, Directrice de laboratoire et responsable de l'équipe 2. C'est le Professeur Ourida OUAMERALI qui a dirigé mes recherches et qui dès le début m'a guidé dans ce travail.

Qu'il me soit permis de la remercier très sincèrement et de lui exprimer ma profonde gratitude pour l'aide précieuse, les conseils éclairés et les encouragements qu'elle m'a sans cesse prodigués.

Monsieur Mohamed CHATER, Professeur à l'USTHB qui, malgré ses multiples obligations en tant que Doyen de la Faculté de Chimie, a accepté la présidence du jury de cette thèse. Qu'il soit assuré de ma respectueuse reconnaissance.

Madame Cherifa RABIA, Professeur à l'USTHB, Directrice du Laboratoire Chimie du gaz naturel a bien voulu faire partie de ce jury et d'examiner ce travail. Qu'il me soit permis de lui exprimer mes sincères remerciements.

Monsieur Abdelatif BABA AHMED, Professeur à l'Université de Tlemcen, qui, malgré ses lourdes responsabilités en tant que Recteur de l'Université de Blida, m'honore de sa présence dans ce jury. Je le remercie très respectueusement d'avoir accepté de juger ce travail.

J'adresse mes remerciements les plus chaleureux à Monsieur Madjid NAIT ACHOUR, Maître de Conférences à la faculté de Chimie (USTHB), qui a bien voulu accepter de faire partie du jury de cette thèse et d'examiner ce travail.

J'exprime ma vive gratitude au Professeur Claude DAUL pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de juger cette thèse ainsi que pour

l'accueil et l'aide qu'il m'a réservés lors de mon séjour à l'Université de FRIBOURG (Suisse).

Je tiens également à remercier le Professeur Carlo Adamo de l'Ecole Supérieure de Chimie de Paris, qui m'a accueilli dans son laboratoire pour mes stages de formation. J'associe à ces remerciements Madame Ilaria Adamo pour son aide efficace.

La majorité des calculs ont été effectués au laboratoire de Chimie Physique Moléculaire U.L.B à Bruxelles (Belgique) et c'est avec un plaisir sincère que je remercie le Professeur George. Richard De Maré pour l'accueil qu'il m'a toujours réservé durant mes séjours à l'ULB. Je lui suis particulièrement reconnaissant de la confiance qu'il m'a rapidement accordée et qui s'est traduite par une grande liberté d'action dans son laboratoire. Il a été toujours attentif et disponible lorsque les problèmes de tout ordre se sont posés. Ses conseils et ses suggestions éclairés m'ont permis de surmonter bien des difficultés.

Pour leur amitié jamais démentie, pour leur soutien moral et leurs encouragements constants, je remercie mes collègues de l'équipe 2 du laboratoire dont je fais partie: Melle N. TURKI, Mrs. M. REKHIS, D. KHEFFACHE, A. SAAL, S. MOUSSI et M. HADJ BENALI

Je tiens à remercier particulièrement Melle A. KADARI ainsi que Mr F. BOUTABA pour leur aide : ils ont assuré mes enseignements pendant que j'étais en stage de formation à l'étranger.

Ne pouvant tous les nommer, je remercie tous les collègues de la Faculté de Chimie (USTHB) pour la sympathie qu'ils m'ont toujours manifestée.

Enfin, mes remerciements, et non les moindres vont à mes parents et à toute ma famille dont le soutien moral et la compréhension ont joué un rôle de catalyseur dans mes efforts.

SOMMAIRE

Chapitre I :

| | |
|-------------------------|---|
| - Introduction générale | 4 |
| - Bibliographie | 8 |

Chapitre II :

| | |
|--|----|
| Généralités sur les méthodes de calculs quantiques utilisés | |
| II.1. Equation de Schrödinger | 9 |
| II.1.1. Hamiltonien et fonction d'onde d'un système moléculaire | 10 |
| II.1.2. Approximation de Born-Oppenheimer | 11 |
| II.2. Méthode de Hartree-Fock Restreinte couches complètes (RHF) | 12 |
| II.3. Méthode de Hartree-Fock Restreinte couches ouvertes (RHFO) | 15 |
| II.4. Méthode de Valence Bond Généralisée (GVB) | 17 |
| II.5. Corrélacion électronique | 19 |
| II.6. Correction perturbative MÖller-Plesset | 20 |
| II.7. Méthodes multiconfigurationnelles | 22 |
| II.8. Méthode de l'espace actif complet | 24 |
| II.9. Théorie de la fonctionnelle densité | 26 |
| II.9.1. L'énergie en fonctionnelle de la densité | 26 |
| II.9.2. L'approximation locale | 28 |
| II.9.3. Les corrections de gradient | 29 |
| II.9.4. Les fonctionnelles hybrides | 31 |
| II.10. Choix des types de fonctions de base | 34 |
| II.10.1. Les orbitales de type Slater | 34 |
| II.10.2. Les orbitales de type Gaussiennes | 36 |
| Bibliographie | 37 |

Chapitre III :

| | |
|--|----|
| III.1. Introduction | 41 |
| III.2. Résultats et discussion | |
| III.2.1. Distance $r_e(\text{PO})$ et fréquence $\nu_e(\text{PO})$ | 42 |
| III.2.2. Distance $r_e(\text{PO}^+)$ et fréquence $\nu_e(\text{PO}^+)$ | 44 |
| III.2.3. Distance $r_e(\text{PO}^-)$ et fréquence $\nu_e(\text{PO}^-)$ | 46 |

| | |
|--|----|
| III.3. Energie de dissociation | 47 |
| III .3.1 Dissociation de $PO(X^2\Pi) \rightarrow P(^4S) + O(^3P)$ | 48 |
| III.3.2. Dissociation de $PO^+(X^1\Sigma^+) \rightarrow P^+(^3P) + O(^3P)$ | 49 |
| III.3.3. Dissociation de $PO^-(X^3\Sigma^-) \rightarrow P(^4S) + O(^2P)$ | 50 |
| III.4. Energie d'ionisation de PO | 51 |
| III.5. Affinité électronique de PO | 52 |
| III.6. Etats excités de PO | 52 |
| III.7. Etats excités de PS | 56 |
| III.8. Conclusion | 59 |
| Bibliographie | 60 |
| Chapitre IV : | |
| IV.1. Introduction | 64 |
| IV.2. Résultats et discussion (propène) | |
| IV.2.1 Elimination d'un radical méthyle : propène (I) \Leftrightarrow CH ₃ + Vinyl (II) | 66 |
| IV.2.2. Elimination d'un atome d'hydrogène : propène (I) \Leftrightarrow H + propèn-2-yl (III) | 67 |
| IV.3. Calculs GVB(7) | 68 |
| IV.4. Surfaces d'énergies réduites E_R pour le propène | 69 |
| IV.5. Résultats CCSD/cc-pVDZ | 70 |
| IV.6. Moments dipolaires | 70 |
| IV.7. Conclusion | 71 |
| Bibliographie | 71 |
| Chapitre V : | |
| V.1. Introduction | 80 |
| V.2 Résultats et discussion (trans-HONO et cis-HONO) | |
| V.2.1 Paramètres structuraux | 81 |
| V.2.2 Energie relative | 82 |
| V.2.3 Barrière de rotation | 82 |
| V.2.4 Constantes de rotation | 83 |
| V.2.5 Fréquences de vibration | 83 |
| V.2.6 Conclusion | 85 |
| Bibliographie | 94 |
| Chapitre VI : | |
| VI.1 Conclusion générale | 98 |

Chapitre I

Introduction générale

Les molécules prennent de plus en plus d'importance dans le domaine de l'astrophysique. Elles sont connues depuis longtemps dans les étoiles et les atmosphères cométaires et ont été observées récemment, grâce à l'ouverture de nouvelles fenêtres spectrales, dans les atmosphères planétaires et les nuages interstellaires galactiques. Ces molécules peuvent être décrites par des techniques différentes selon leur absorption du rayonnement lumineux : ce sont surtout la spectroscopie et la photochimie ; respectivement.

La spectroscopie consiste à utiliser des techniques optiques afin d'obtenir des informations sur la structure, aux échelles microscopique et macroscopique, les interactions et la dynamique des systèmes atomiques et moléculaires, tandis que la photochimie s'intéresse à la réactivité photo-induite de ces systèmes.

La spectroscopie utilise l'interaction des ondes électromagnétiques avec la matière, sans que ces ondes ne la perturbent chimiquement, alors que la photochimie s'intéresse à la dynamique des états excités et aux effets chimiques induits.

La photochimie étudie des modifications chimiques provoquées par la lumière. Les photochimistes étudient l'interaction entre les molécules d'un composé et les particules de la lumière ou photons, ainsi que les modifications physiques et chimiques qui résultent de cette interaction. Les photo-réactions se déroulent facilement, car l'absorption de lumière amène la molécule à un état excité qui a plus d'énergie que l'état initial, et qui rend donc la molécule plus réactive. L'avantage de la photochimie est de fournir une voie courte et directe à la réaction chimique.

La sélectivité est un autre avantage des réactions photochimiques par rapport aux réactions thermiques, qui nécessitent une chaleur d'activation. Différentes fréquences peuvent être utilisées pour déclencher des réactions différentes sur la même substance chimique.

En modifiant la fréquence de radiation, il est possible d'amener sélectivement la molécule à différents états excités, et de réaliser ainsi des réactions photochimiques spécifiques, dépendant de la fréquence, du nombre et de la nature des états excités disponibles dans la molécule.

La nature et l'industrie fournissent de nombreux exemples de procédés photochimiques. Par exemple, lors de la photosynthèse des plantes vertes, les molécules

du pigment chlorophylle absorbent les photons de la lumière solaire et procurent ainsi l'énergie nécessaire pour la synthèse des glucides. La lumière solaire favorise également la photodissociation de l'ozone dans l'atmosphère. L'ozone absorbe cette lumière et contribue ainsi à nous protéger des dangereux ultraviolets. La photographie est aussi un processus photochimique, dans lequel le bromure d'argent (AgBr) est transformé en argent métallique sous l'action de la lumière.

La photochimie de diverses molécules peut être étudiée par le biais de la mécanique quantique. Après excitation électronique une molécule peut subir de nombreux processus comme le montre le diagramme de Perrin-Jablonsky :

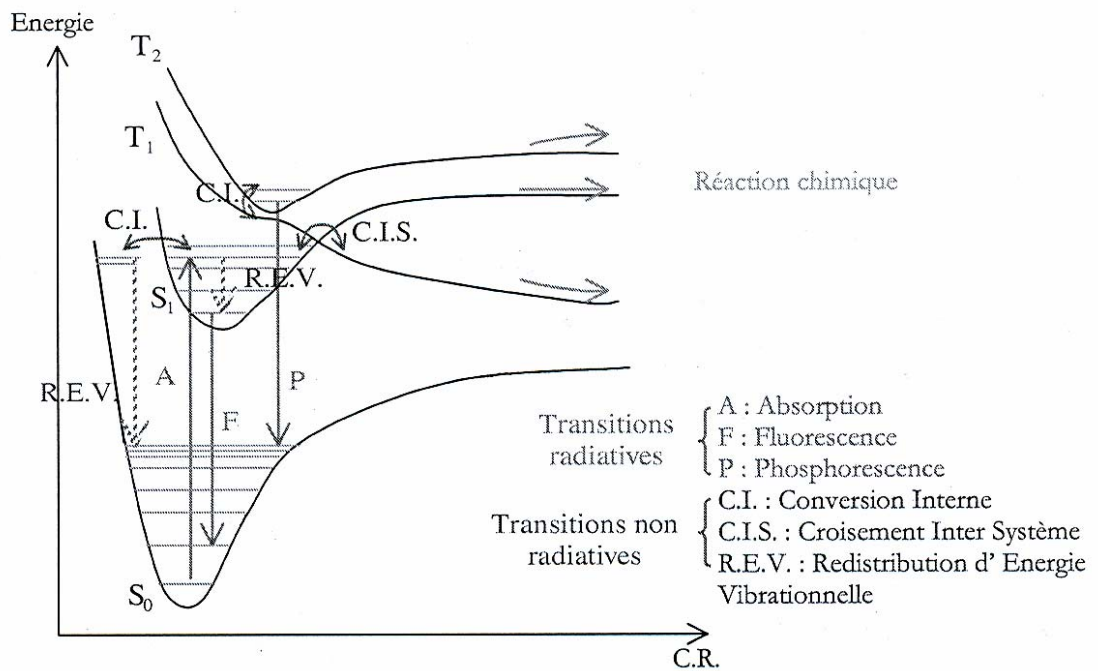


Diagramme de Perrin-Jablonsky

Ce diagramme fait apparaître deux grands types de processus : les processus physiques et les processus chimiques. Ces derniers impliquent un changement dans les liaisons de la molécule (selon la coordonnée de réaction C.R., on peut observer une rupture de liaison, une isomérisation ...).

Les processus physiques font intervenir des transitions non adiabatiques qui, par définition, sont des transitions d'une surface d'énergie potentielle vers une autre.

Il existe deux types de transitions non adiabatiques : les transitions radiatives et non radiatives.

- Les transitions radiatives : fluorescence (transition entre états électroniques de même spin s'accompagnant d'une émission de photon) et phosphorescence (l'émission de photon a lieu lors du passage d'un état électronique vers un état électronique de spin différent).
- Les transitions non radiatives : Conversion Interne (transition entre deux états électroniques de même spin), Croisement Inter Système (transition entre deux états électroniques de spin différents) et Redistribution d'Energie Vibrationnelle (transition entre deux états vibrationnels dans un même état électronique).

Pour confirmer ou expliquer les résultats expérimentaux, des calculs de chimie quantique de grande précision sont nécessaires. Ils aident à élucider certains mécanismes inaccessibles avec les résultats expérimentaux seuls.

L'augmentation rapide des moyens de calcul conduit à étudier des systèmes complexes à l'aide des méthodes de grande précision comme les méthodes Coupled Cluster (CC) ou Complete Active Space (CAS). Ces méthodes de chimie quantique sont utilisées pour calculer les surfaces d'énergie potentielle de l'état fondamental et des états excités qui serviront de données de départ pour des simulations de dynamique quantique. Les résultats de ces simulations permettent l'assignation des transitions observées sur des spectres expérimentaux, leur nature, ainsi que la caractérisation des chemins de photodissociation.

Les différentes méthodes quantiques {RHF [1], ROHF [2], GVB [3,4], MP2 [5], CASSCF [6], CCSD(T) [7] et DFT : B3LYP [8,9]} avec un jeu de différentes bases ont servi à la détermination des paramètres géométriques à l'équilibre, les potentiels d'ionisations et les énergies de dissociation du radical PO et ses ions respectifs (PO^+ , PO^-).

La théorie TDDFT avec la fonctionnelle hybride PBE0 [10-12] est appliquée dans la détermination des états excités des radicaux PO, PS.

L'étude de la réaction de photodissociation du propène a été effectuée à l'aide des méthodes CCSD et GVB (PP).

La spectroscopie de la molécule HONO dans ses deux conformères (t-HONO et c-HONO) a été réalisée au moyen des méthodes HF, B3LYP et MP2, ce qui a permis de déterminer les différents paramètres structuraux, les constantes de rotation et l'analyse des modes normaux de vibration.

Ces différentes méthodes sont rassemblées dans les programmes Monstergauss [13] et Gaussian (G 98 et G03) [14].

Dans cette thèse, nos travaux seront représentés selon le plan ci-dessous :

Le chapitre I étant consacré à l'introduction générale.

Les méthodes de calcul sont décrites dans le chapitre II.

Dans le chapitre III sont rapportés les résultats obtenus sur l'étude de l'état fondamental du radical PO et de ses ions (PO^+ , PO^-) et les états excités du radical PO ainsi que les états low-lying du radical PS.

La description et l'interprétation théoriques des réactions photochimiques du propène sont rassemblées dans le chapitre IV.

Le chapitre V est consacré à l'étude des propriétés structurales et aux spectres de vibrations des deux conformères cis et trans de l'acide nitreux HONO.

La conclusion générale et les perspectives sont consignées dans le chapitre VI.

Bibliographie.

- [1] - C. C. Roothan, Rev. Mod. Phys., (1951), 23, 69
- C.C. J. Hall, Proc.Roy. Soc. (London), (1951), A205, 541
- [2] R. Mc. Weeny, G. Diercksen, J. Chem. Phys., (1968), 49, 4852
- [3] W. A. Goddard III, R. C. Ladner, J. Amer. Chem. Soc., (1971), 6750-6756
- [4] F. Bobrowicz, W. A. Goddar III, 'in Modern Theoretical Chemistry', Plenum, New-York (1977)
- [5] C. Moller, M. S. Plesset, Phys. Rev., (1934), 46, 618
- [6] B. O. Roos, P. R. Taylor, P. E. M. Siegbahn, Chem. Phys., (1980), 48, 157
- [7] M. Urban, J. Noga, S. Cole, R. J. Barlett, J. Chem. Phys., (1985), 83, 4041
- [8] A. D. Becke, J. Chem. Phys., (1992), 96, 2155
- [9] A. D. Becke, J. Chem. Phys., (1993), 98, 5648
- [10] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, A. D. Burke, J. Chem. Phys., (1996), 105, 9982.
- [11] A. D. Burke, M. Ernzerhof, J. P. Perdew, Phys. Rev. Lett. (1997), 265, 115.
- [12] C. Adamo, V. Barone, J. Chem. Phys., (1999), 110, 6158.
- [13] Programme Fortran Monstergauss, versions (1985) et (1987), Mike Peterson (Univ. Of Toronto, Canada) et R. A. Poirier (Univ. of Newfoundland, Canada)
- [14] - 1998, Gaussian 98, Revision A.7 (Pittsburgh, PA :Gaussian Inc.)
- 2003, Gaussian 03, Revision B.03 (Pittsburgh, PA :Gaussian Inc.)

Chapitre II

GENERALITES SUR LES METHODES DE CALCULS QUANTIQUES UTILISEES

Ce chapitre a pour but de résumer les techniques de chimie quantique utilisées lors de ce travail. Il ne s'agit en aucun cas d'un cours de chimie quantique, mais plutôt de bases théoriques nécessaires à la bonne compréhension de ce manuscrit. La littérature sur le sujet est abondante et le lecteur intéressé pourra se référer à divers ouvrages fort intéressants sur le sujet, tant au niveau des méthodes *ab initio* que des méthodes basées sur la fonctionnelle de la densité [1-9]. Bien que nous n'ayons pas, personnellement, utilisé l'ensemble des techniques quantiques présentées dans le présent chapitre, il sera fait référence à la majorité d'entre elles.

II.1 Equation de Schrödinger

Tout état d'un système physique est entièrement décrit par une fonction d'onde obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) = H(t)\Psi(t) \quad (1)$$

où $H(t)$ et $\Psi(t)$ sont respectivement l'opérateur hamiltonien, la fonction d'onde : les deux dépendants du temps et des coordonnées du système.

L'équation de Schrödinger indépendante du temps non relativiste, décrivant la structure électronique d'une molécule, s'écrit :

$$H\Psi(r, R) = E\Psi(r, R) \quad (2)$$

Les coordonnées électroniques r et nucléaires R sont déterminées par rapport au centre de masse des noyaux.

II.1.1 Hamiltonien et fonction d'onde d'un système moléculaire

Dans le cadre de l'approximation non relativiste, l'hamiltonien d'un système de N noyaux et n électrons contient l'énergie cinétique des noyaux, celle des électrons et les termes d'interaction électrostatique entre les particules. Il s'écrit, pour des particules considérées comme des masses ponctuelles et en unité atomique (u.a.) :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{K=1}^N \frac{1}{M_K} \nabla_K^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{K=1}^N \frac{Z_K}{r_{Ki}} + \sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{K>L}^N \frac{Z_K Z_L}{R_{KL}} \quad (3)$$

où : les indices K,L et i,j portent respectivement sur les noyaux et les électrons ; M_K et Z_K sont la masse et la charge du noyau K et r_{Ki} est la distance entre le noyau K et l'électron i.

Réécrivons l'hamiltonien (3) sous forme plus compacte :

$$H = T_N + V_{NN} + H_1 + H_2 \quad (4)$$

où :

$$T_N = -\frac{1}{2} \sum_{K=1}^N \frac{1}{M_K} \nabla_K^2 \quad \text{Energie cinétique des noyaux.}$$

$$V_{NN} = \sum_{K>L}^N \frac{Z_K Z_L}{R_{KL}} \quad \text{Potentiel de répulsion électrostatique des noyaux}$$

$$H_1 = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{K=1}^N \frac{Z_K}{r_{Ki}} \quad \text{Terme renfermant l'énergie cinétique des électrons et le potentiel d'attraction noyaux- électrons.}$$

$$H_2 = \sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad \text{Potentiel de répulsion électronique.}$$

La résolution de l'équation de Schrödinger (2) à l'aide de l'hamiltonien (3) nous donne la fonction d'onde totale de la molécule considérée.

II.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer [1]

La forme de l'hamiltonien (3) est beaucoup plus complexe que celle de l'hamiltonien atomique, principalement en raison de la présence du terme de l'énergie cinétique des noyaux.

L'approximation des noyaux figés peut être étayée par le fait que les noyaux ayant une masse 1800 fois plus grande que celles des électrons, se déplacent plus

lentement que ces derniers ; ainsi, les électrons peuvent ajuster instantanément leur position à chaque nouvelle configuration nucléaire.

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{K=1}^N \frac{Z_K}{r_{Ki}} + \sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{K>L}^N \frac{Z_K Z_L}{R_{KL}} \quad (5)$$

Une telle approximation équivaut à supposer que la fonction d'onde totale d'une molécule $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ est représentée sous forme du produit des fonctions électroniques $\Psi_e(\mathbf{r})$ et nucléaires $\chi_N(\mathbf{R})$.

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi_e(\mathbf{r}) \chi_N(\mathbf{R}) \quad (6)$$

où \mathbf{r} symbolise l'ensemble des coordonnées électroniques et \mathbf{R} l'ensemble des coordonnées nucléaires de la molécule.

Dans cette approximation, la fonction d'onde électronique Ψ_e doit être une fonction de coordonnées nucléaires \mathbf{R} à variation lente telle qu'il est possible de négliger ses premières et secondes dérivées suivant ces coordonnées.

Dans la théorie de la structure moléculaire, les principaux problèmes se ramènent à la résolution de l'équation de Schrödinger [2] suivante :

$$H_e \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_e \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (7)$$

Le mouvement des noyaux dans le potentiel $E(\mathbf{R})$ créé par les électrons est décrit en résolvant l'équation :

$$[H_N(\mathbf{R}) + E_R] \chi_N(\mathbf{R}) = E_T \chi_N(\mathbf{R}) \quad (8)$$

E_T est l'énergie totale de la molécule.

II.2 Méthode de Hartree-Fock Restreinte couches fermées (RHF) [3]

Le problème à n corps que constitue la résolution de l'équation aux valeurs propres du hamiltonien électronique (5) ne peut être résolu exactement.

La solution approchée est obtenue par la méthode des variations en choisissant comme fonction d'essai un déterminant de Slater [4-6].

Pour un système à couches fermées à $2n$ électrons, la fonction d'onde poly-électronique de l'état fondamental est décrite par un déterminant développé sur un ensemble d'orbitales moléculaires (O.M) doublement occupées :

$$\Psi_{\text{HF}}(1,2,\dots,2n) = \left(\frac{1}{2n!}\right)^{1/2} \left| \Phi_1(1)\alpha(1)\Phi_1(2)\beta(2), \dots, \Phi_n(2n-1)\alpha(2n-1)\Phi_n(2n)\beta(2n) \right| \quad (9)$$

où $\Phi_i(i)$ est une orbitale moléculaire.

Dans ce qui suit, il est supposé que les orbitales moléculaires sont orthonormales.

$$\langle \Phi_i | \Phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (10)$$

L'hamiltonien électronique dans l'approximation de Born-Oppenheimer [1] en unités atomiques (u.a) est représenté par la relation (11):

$$H(1,2,\dots,2n) = \sum_{i=1}^{2n} h_i + \sum_{i,j} g_{ij} \quad (11)$$

où:

$$h_i = -\frac{1}{2}\Delta_i - \sum_{K=1}^N \frac{Z_K}{r_{Ki}} \quad (12)$$

$$g_{ij} = \frac{1}{r_{ij}} \quad (13)$$

l'expression de l'énergie électronique totale est :

$$E^{\text{RHF}} = 2 \sum_{i=1}^{2n} H_i + \sum_{i=1}^{2n} \sum_{j=1}^{2n} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (14)$$

H_i , J_{ij} et K_{ij} sont respectivement les intégrales mono électroniques et les intégrales bi électroniques de Coulomb et d'échange. Elles sont définies ainsi :

$$H_i = \int \phi_i h \phi_i \delta\tau \quad (15)$$

$$J_{ij} = \iint \phi_i(1)\phi_j(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(1)\phi_j(2) \delta\tau_1 \delta\tau_2 \quad (16)$$

$$K_{ij} = \iint \phi_i(1)\phi_j(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(1)\phi_i(2) \delta\tau_1 \delta\tau_2 \quad (17)$$

Les opérateurs linéaires et hermitiens de Coulomb J_i et d'échange K_i sont:

$$J_i(1)\phi_j(1) = \iint \phi_i(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(2) \delta\tau_2 \phi_j(1) \quad (18)$$

$$K_i(1)\phi_j(1) = \iint \phi_i(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(2) \delta\tau_2 \phi_i(1) \quad (19)$$

Les intégrales de Coulomb J_{ij} et d'échanges K_{ij} peuvent être exprimées au moyen de J_i et K_i :

$$J_{ij} = \int \phi_i J_j \phi_i \delta\tau = \int \phi_j J_i \phi_j \delta\tau \quad (20)$$

$$K_{ij} = \int \phi_i K_j \phi_i \delta\tau = \int \phi_j K_i \phi_j \delta\tau \quad (21)$$

Les intégrales coulombiennes sont interprétées classiquement comme des énergies de répulsion entre deux distributions de charges. Les intégrales d'échanges n'ont pas d'équivalent classique et résultent simplement du principe d'antisymétrie de la fonction d'onde.

En appliquant le principe variationnel [7] sur l'énergie totale (14) puis la transformation unitaire, on obtient un ensemble d'équations différentielles : les équations de Hartree-Fock [3]

$$F\phi_i = e_i\phi_i \quad (22)$$

où l'opérateur de Hartree-Fock est défini par :

$$F = H + (2J_i - K_j) \quad (23)$$

Les équations de Hartree-Fock [3] (14) étant trop complexes pour permettre une résolution directe par des techniques d'analyse numérique, il est nécessaire d'introduire de nouvelles approximations concernant la fonction d'onde. Une approximation consiste à exprimer les orbitales moléculaires (OM) comme des combinaisons linéaires de jeux prédéfinis de fonctions monoélectroniques (χ_μ) (approximation «Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques»). Ces fonctions de bases sont en général centrées sur le noyau des différents atomes de la molécule. Ainsi, les orbitales moléculaires prennent cette forme :

$$\phi_i = \sum_{p=1}^m C_{\mu i} \chi_{\mu} \quad i=1, 2, \dots, K \quad (24)$$

m : nombre fini de fonctions de base.

Le calcul des OM se ramène donc à la détermination des coefficients $C_{\mu i}$. On aboutit ainsi aux équations de Roothaan et Hall qui prennent cette forme :

$$\sum_{\mu}^K (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) C_{\nu i} = 0 \quad \mu = 1, 2, \dots, K \quad (25)$$

avec comme définition de $F_{\mu\nu}$ et $S_{\mu\nu}$:

$$F_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^*(1) f(1) \chi_{\nu}(1) dr_1 \quad (26)$$

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^*(1) \chi_{\nu}(1) dr_1 \quad (27)$$

La forme matricielle de l'expression (25) devient donc :

$$FC = SC \varepsilon \quad (28)$$

où ε est une matrice diagonale dont chaque élément représente l'énergie orbitale monoélectronique des OM, S , la matrice de recouvrement des orbitales et F , la matrice dite de Fock. La matrice C , quant à elle, est constituée des coefficients des orbitales moléculaires sur les fonctions de base.

II.3 Méthode de Hartree-Fock Restreinte couches ouvertes RHFO

Dans cette méthode, la fonction d'onde totale est divisée en orbitales à couches fermées Φ_c et en orbitales à couches ouvertes Φ_o , ces fonctions sont orthonormales.

$$\Phi = [\Phi_c, \Phi_o] \quad (29)$$

La fonction d'onde du système est développée sur un déterminant de Slater d'O.M à couches fermées et d'O.M à couches ouvertes. L'énergie associée à cette fonction d'onde est :

$$E = 2 \sum_{k=1}^{n_c} H_K + \sum_{k=1}^{n_c} \sum_{l=1}^{n_c} (2J_{kl} - K_{kl}) + f \left(2 \sum_{m=1}^{n_o} H_m + f \sum_{m=1}^{n_o} \sum_{n=1}^{n_o} (2aJ_{mn} - bK_{mn}) \right) + 2f \sum_{k=1}^{n_c} \sum_{m=1}^{n_o} (2J_{km} - K_{km}) \quad (30)$$

- n_c : est le nombre d'OM dans les couches fermées.
- n_o : est le nombre d'OM dans les couches ouvertes.

où l'on reconnaît successivement les contributions des couches fermées et celles des couches ouvertes ainsi les contributions d'interactions entre couches fermées et couches ouvertes.

- Le nombre ' f ' est l'occupation fractionnelle de la couche ouverte.
- Les nombres a et b sont des coefficients de couplage permettant de distinguer les différents états découlant de la même configuration.

Les deux ensembles d'orbitales moléculaires (Φ_c, Φ_o) sont des fonctions propres de deux opérateurs moléculaires de Fock (F_c, F_o) :

$$F_c \phi_c = \phi_c \varepsilon_c \quad (31)$$

$$F_o \phi_o = \phi_o \varepsilon_o \quad (32)$$

où :

$$F_c = H + 2J_c - K_c + 2J_o - K_o + 2\alpha L_o - \beta M_o \quad (33)$$

$$F_o = H + 2J_c - K_c + 2\alpha J_o - bK_o + 2\alpha L_c - \beta M_c \quad (34)$$

avec :

$$\alpha = \frac{1-a}{1-f} \quad ; \quad \beta = \frac{1-b}{1-f} \quad (35)$$

Les opérateurs de Coulomb J_c et J_o , d'échanges K_c et K_o sont définis par :

$$J_c = \sum_k J_k \quad ; \quad J_o = f \sum_m J_m \quad ; \quad J_T = J_c + J_o \quad (36)$$

$$K_c = \sum_k K_k \quad ; \quad K_o = f \sum_m K_m \quad ; \quad K_T = K_c + K_o \quad (37)$$

$$L_c = \sum_k L_k \quad ; \quad L_o = f \sum_m L_m \quad ; \quad L_T = L_c + L_o \quad (38)$$

$$M_c = \sum_k M_k \quad ; \quad M_o = f \sum_m M_m \quad ; \quad M_T = M_c + M_o \quad (39)$$

II.4 Méthode de Valence Bond Généralisée (GVB) [11-19]

La fonction d'onde de Hartree-Fock constitue un concept de base dans l'étude de la structure moléculaire. Son application dans la réactivité chimique donne une mauvaise description de la limite de dissociation.

La faiblesse de la méthode HF (SCF-MO) pour décrire convenablement le comportement de la surface d'énergie potentielle à la limite de dissociation résulte de la contrainte imposée à la fonction d'onde d'être développée sur une base d'OM doublement occupée :

$$\Psi_{HF} = N|\Phi_1\alpha\Phi_1\beta\Phi_2\alpha\Phi_2\beta\dots\Phi_i\alpha\Phi_i\beta\dots\Phi_n\alpha\Phi_n\beta| \quad (40)$$

avec la condition d'orthogonalité :

$$\langle\Phi_i|\Phi_j\rangle = 0 \quad (41)$$

Pour éliminer cette contrainte imposée aux OM, la méthode GVB permet de remplacer l'OM de la paire d'électrons $\Phi_i\alpha\Phi_i\beta$ par deux orbitales non orthogonales simplement occupées dont la combinaison des spin est singulet.

$$\Psi_{GVB} = N|\Phi_1\alpha\Phi_1\beta\Phi_2\alpha\Phi_2\beta\dots\Phi_{ia}\Phi_{ib}(\alpha\beta - \beta\alpha)\dots\Phi_n\alpha\Phi_n\beta| \quad (42)$$

qui peut se réécrire sous cette forme :

$$\Psi_{GVB} = N|\Phi_1\alpha\Phi_1\beta\Phi_2\alpha\Phi_2\beta\dots(\Phi_{ia}\Phi_{ib} + \Phi_{ib}\Phi_{ia})\alpha\beta\dots\Phi_n\alpha\Phi_n\beta| \quad (43)$$

avec

$$\langle\Phi_{ia}|\Phi_{ib}\rangle = S_i \quad (44)$$

La corrélation de cette paire d'électrons conduit à une énergie plus basse que celle obtenue par la fonction d'onde HF (SCF-MO). Un bon ajustement de la paire $\Phi_{ia}\Phi_{ib}$ entraîne un comportement asymptotique correct de la surface d'énergie potentielle à la limite de dissociation.

Pour mieux décrire la limite de dissociation, il est nécessaire de sélectionner toutes les paires d'électrons impliquées dans la réaction et de remplacer chacune de leurs orbitales non orthogonales donnant un état de spin singulet. La fonction d'onde qui vérifie cette condition est appelée : Valence Bond Généralisée Paires Parfaites (GVB-PP).

Par exemple, dans le cas d'une rupture de deux liaisons, la fonction d'onde des deux paires parfaites GVB comme suit:

$$\Psi = N|\Phi_1\alpha\Phi_1\beta\Phi_2\alpha\Phi_2\beta\dots\Phi_{ia}\Phi_{ib}\Phi_{ia}\Phi_{ib}(\alpha\beta - \beta\alpha)(\alpha\beta - \beta\alpha)\dots\Phi_n\alpha\Phi_n\beta| \quad (45)$$

qui peut se réécrire :

$$\Psi = N|\Phi_1\alpha\Phi_1\beta\Phi_2\alpha\Phi_2\beta\dots(\Phi_{ia}\Phi_{ib} + \Phi_{ib}\Phi_{ia})(\Phi_{ja}\Phi_{jb} + \Phi_{jb}\Phi_{ja})\alpha\beta\alpha\beta\dots\Phi_n\alpha\Phi_n\beta| \quad (46)$$

Les relations (43) et (44) ne représentent pas les seules possibilités de combinaisons des paires parfaites dans un état singulet.

La relation entre la fonction d'onde GVB-PP et celle de HF (SCF-MO) peut être obtenue par une transformation de la paire parfaite :

$$\Phi_{ia}\Phi_{ib}(\alpha\beta - \beta\alpha) \quad (47)$$

avec :

$$\langle\Phi_{ia}|\Phi_{ib}\rangle = S_i \quad (48)$$

en orbitales naturelles [20] :

$$(\sigma_{1i}\Phi_{1i}\Phi_{1i} - \sigma_{2i}\Phi_{2i}\Phi_{2i})\alpha\beta \quad (49)$$

avec :

$$\langle\Phi_{1i}|\Phi_{2i}\rangle = 0 \quad (50)$$

où :

$$\Phi_{ia} = \left(\sigma_{1i}^{\frac{1}{2}}\Phi_{1i} + \sigma_{2i}^{\frac{1}{2}}\Phi_{2i}\right) / \left(\sigma_{1i} + \sigma_{2i}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (51)$$

$$\Phi_{ib} = \left(\sigma_{1i}^{\frac{1}{2}}\Phi_{1i} - \sigma_{2i}^{\frac{1}{2}}\Phi_{2i}\right) / \left(\sigma_{1i} + \sigma_{2i}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (52)$$

$$\sigma_{1i}^2 + \sigma_{2i}^2 = 1 \quad (53)$$

Cette transformation conduit à cette fonction d'onde :

$$\Psi = N \left| \dots (\sigma_{p1} \Phi_{p1} \Phi_{p1} - \sigma_{p2} \Phi_{p2} \Phi_{p2}) \alpha \beta (\sigma_{p3} \Phi_{p3} \Phi_{p3} - \sigma_{p4} \Phi_{p4} \Phi_{p4}) \alpha \beta \dots \Phi_i \alpha \Phi_i \beta \right| \quad (54)$$

Laquelle est associée une énergie totale :

$$E = 2 \sum_i f_i h_i + \sum_{i,j} (a_{ij} J_{ij} + b_{ij} K_{ij}) \quad (55)$$

Les coefficients f_i , a_{ij} et b_{ij} sont fonction des σ_{ij} des paires qui doivent être optimisées en même temps que les coefficients des développements des orbitales moléculaires.

II.5 Corrélation électronique

Il est important de noter que la théorie Hartree-Fock ne tient pas compte de tous les effets de corrélation entre les mouvements des électrons au sein d'un système moléculaire. Grâce au principe d'antisymétrie de la fonction d'onde, les électrons avec un même spin ont une probabilité nulle d'occuper la même position $r_i = r_j$. Dans ce cas, le déterminant de Slater devient égal à zéro. Cette corrélation entre des électrons de spin parallèles, dite de Fermi, est en partie décrite dans les méthodes Hartree-Fock. Outre cette corrélation de Fermi, il existe la corrélation de Coulomb due à la répulsion électrostatique entre les électrons.

L'écart entre les résultats Hartree-Fock et ceux obtenus à partir de la solution exacte de l'équation de Schrödinger représente, par définition, ces effets de corrélation :

$$E^{corr} = E^{exact} - E^{HF} \quad (56)$$

Ceux-ci pouvant être d'une grande importance. L'étude de la plupart des propriétés d'un système moléculaire, en particulier contenant des ions métalliques [21], nécessite la prise en compte de ces effets.

Les méthodes dites 'post Hartree-Fock' (post-HF) intègrent la corrélation électronique soit grâce à un traitement perturbatif de la fonction d'onde SCF. Celle-ci est

exprimée dans l'espace des configurations et l'opérateur d'ordre zéro est l'Hamiltonien de Fock. Cette méthode est connue sous le nom de Møller-Plesset [22] et est, en général, conduite aux ordres 2, 3 ou 4]. Soit en faisant appel à une fonction d'onde corrélée, solution du problème à N électrons, qui est décrite sous la forme d'une combinaison linéaire de plusieurs déterminants (méthodes multiconfigurationnelles). Les effets de corrélation électronique dans les systèmes moléculaires peuvent généralement se décomposer en deux termes :

Le premier effet est la corrélation statique (corrélation de valence), lorsque l'état fondamental d'un système électronique ne peut pas être décrit par un seul déterminant de Slater. C'est le cas, par exemple, de la séparation dans l'espace d'une paire d'électrons intervenant lors d'un processus dissociatif entre deux atomes.

Le deuxième terme correspond à la corrélation dynamique (c'est-à-dire la correction due aux mouvements des électrons), qui traite la répulsion entre deux électrons lors de leurs déplacements relatifs intervenant à courte distance.

II.6 Correction perturbative Møller-Plesset

La théorie de la perturbation est basée sur une expression de l'hamiltonien constitué de deux parties :

$$H = H_0 + \lambda V \quad (57)$$

où H_0 est un hamiltonien dont les valeurs propres E_i^0 et les fonctions propres Ψ_i^0 sont connues :

$$H_0 \Psi_i^0 = E_i^0 \Psi_i^0 \quad (58)$$

et λV correspond à une perturbation de l'hamiltonien H_0 . Puisque V constitue une faible perturbation, il devient possible de résoudre l'équation générale :

$$H \Psi_i = E_i \Psi_i \Leftrightarrow (H_0 + \lambda V) \Psi_i = E_i \Psi_i \quad (59)$$

en exprimant les fonctions et les valeurs propres comme des développements en série :

$$E_i = E_i^0 + \lambda^1 E_i^1 + \lambda^2 E_i^2 + \dots \quad (60)$$

$$\Psi_i = \Psi_i^0 + \lambda^1 \Psi_i^1 + \lambda^2 \Psi_i^2 + \dots \quad (61)$$

où λ est un paramètre formel [23]. En reportant les expressions (60) et (61) dans l'équation (59) et en développant chaque côté, une série de relations peut être obtenue. Ces résultats font intervenir successivement des niveaux plus élevés de corrections perturbatives. Ces équations s'écrivent :

$$(H_0 - E_i^0)\Psi_i^0 = 0 \quad (62)$$

$$(H_0 - E_i^0)\Psi_i^1 = (E_i^1 - V)\Psi_i^0 \quad (63)$$

$$(H_0 - E_i^0)\Psi_i^2 = (E_i^1 - V)\Psi_i^1 + E_i^2 \Psi_i^0 \quad (64)$$

La théorie perturbative de Möller-Plesset [22] consiste à choisir l'hamiltonien H_0 sous la forme :

$$H_0 = \sum_{i=1}^{2n} F(i) \quad (65)$$

où $F(i)$ est définie d'après l'équation (23). Les différentes corrections à l'énergie sont obtenues à partir du système d'équations (62), (63) et (64). Au degré zéro, l'expression de E^0 apparaît sous la forme :

$$E_i^0 = \frac{\langle \Psi_i^0 | H_0 | \Psi_i^0 \rangle}{\langle \Psi_i^0 | \Psi_i^0 \rangle} \quad (66)$$

A partir de la fonction de H_0 donnée par l'équation (62), l'énergie E^0 correspond donc à la somme des énergies orbitales :

$$E^0 = \sum_i \varepsilon_i \quad (67)$$

La correction au premier ordre, donc l'expression de E^1 , s'obtient à partir de la relation (61). L'hamiltonien H_0 étant un opérateur hermitien ($H_0\Psi^0 = \Psi^0 H_0$) et sachant que ($H_0\Psi^0 = E^0\Psi^0$), l'expression de E^1 est:

$$E_i^1 = \frac{\langle \Psi_i^0 | V | \Psi_i^0 \rangle}{\langle \Psi_i^0 | \Psi_i^0 \rangle} \quad (68)$$

où $V = H - H_0$

L'énergie totale obtenue en s'arrêtant au premier ordre de la perturbation aboutit donc à la somme $E_i^0 + E_i^1$, c'est-à-dire à l'énergie Hartree-Fock E^{HF} définie par l'équation, sachant que $H_0 + V$ représente l'hamiltonien total H .

La correction au deuxième ordre E_i^2 se déduit de l'équation (62) :

$$E_i^2 = \sum_{j \neq i} \frac{|\langle \Psi_i^0 | V | \Psi_j^0 \rangle|^2}{E_i^0 - E_j^0} \quad (69)$$

L'énergie corrigée à l'ordre 2 est donnée par la somme :

$$E_i = E^{HF} + E_i^2 \quad (70)$$

Du fait de la définition de E_i^2 , il est intéressant de noter que l'énergie totale sera toujours inférieure à l'énergie Hartree-Fock.

La méthode s'arrêtant au terme du deuxième ordre est notée MP2, mais il est possible de prendre en compte des corrections perturbatives d'ordre supérieur, aboutissant ainsi à un formalisme Möller-Plesset d'ordre 3, 4, 5, ..(MP3, MP4, MP5, ...). Ces méthodes MP_n prennent en compte la corrélation dynamique. Pour les aspects de corrélation statistique, une description multiconfigurationnelle doit être introduite.

II.7 Méthodes multiconfigurationnelles

La méthode la plus complète pour prendre en compte la corrélation électronique est l'Interaction de Configurations IC [24]. Dans cette approche, la fonction d'onde est

décrite comme une combinaison linéaire de plusieurs déterminants. Les coefficients de cette combinaison (coefficients IC) sont optimisés par la méthode des variations.

Le choix des déterminants qui entrent dans la construction de la fonction d'onde multiconfigurationnelle est fait à partir d'une configuration Hartree-Fock, considérée comme état de référence. A partir de ce déterminant, toutes les excitations dans les orbitales virtuelles sont utilisées pour le développement d'une fonction d'onde dite IC complète.

Toutefois, une bonne approximation de la fonction d'onde réelle peut être obtenue de la façon suivante :

$$\Psi_{SD} = C_0 \Phi_0 + \sum_{ia} C_i^a \Phi_i^a + \sum_{ijab} C_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} \quad (71)$$

où Φ_0 est la configuration Hartree-Fock, Φ_i^a et Φ_{ij}^{ab} sont les excitations simples et doubles respectivement. Les orbitales (internes) occupées i, j sont remplacées par les orbitales non occupées a, b .

En se limitant aux simples et doubles excitations, on obtient une fonction d'onde notée CISD (Configuration Interaction Simple and Double). Il est possible d'améliorer encore la description du système en ajoutant aussi les triples et éventuellement les quadruples excitations (méthode CISDTQ) :

$$\Psi_{SDTQ} = \Psi_{SD} + \sum_{ijkabs} C_{ijk}^{abc} \Phi_{ijk}^{abc} + \sum_{ijklabcd} C_{ijkl}^{abcd} \Phi_{ijkl}^{abcd} \quad (72)$$

Pour augmenter la qualité de la fonction d'onde corrélée, il est possible aussi d'utiliser une approche multiréférence (« Multi-Reference Configuration Interaction » notée MR-CI [25] généralement). Par exemple, il est possible d'étendre la fonction d'onde CISD en y ajoutant les excitations simples et doubles issues de configurations de référence importantes, autres que la référence HF. La fonction d'onde devient:

$$\Psi_{MR-CI} = \sum_I \Psi_{SD}(I) = \sum_i \left\{ C(I) \Phi(I) + \sum_{ix} C_i^x(I) \Phi_i^x(I) + \sum_{ijxy} C_{ij}^{xy}(I) \Phi_{ij}^{xy}(I) \right\} \quad (73)$$

où I indique les états de référence choisie. Par rapport à l'expression (71) de la méthode CISD, les indices x et y remplacent a et b. En effet, dans ce formalisme, les orbitales indexées par x et y peuvent être virtuelles pour un état de référence mais occupées pour un autre. Par ailleurs, il faut noter qu'une excitation, simple ou double, provenant d'un état de référence. Il est nécessaire de ne prendre en compte qu'une excitation.

Bien que cette description multiconfigurationnelle des systèmes électroniques soit complète et performante, ces calculs sont gourmands en ressources informatiques (temps de calcul et mémoire) et donc peu employés. En effet, même avec un petit jeu de bases, le nombre de déterminants générés est extrêmement grand.

Pour ces raisons, beaucoup d'efforts ont été faits ces dernières années pour développer des méthodes multiconfigurationnelles approchées (MCSCF) [26] en restreignant le nombre de déterminants utilisés. Mais dans ce cas, le choix des déterminants doit être réfléchi et doit être le fruit d'une bonne connaissance de la structure électronique du système étudié.

II.8 Méthode de l'espace actif complet

Cette méthode dite 'Complete Active Space' (CAS) [27] est actuellement une des plus utilisées pour la construction d'une fonction d'onde multiconfigurationnelle. Elle est basée sur une partition des orbitales moléculaire occupée en deux groupes, correspondant à leur utilisation pour la construction de la fonction d'onde. On définit pour chaque groupe de symétrie d'orbitales moléculaire les jeux d'orbitales suivantes :

- Orbitales inactives (nombre d'occupation égal à deux)
- Orbitales actives (nombre d'occupation variable)
- Orbitales externes (non occupées)

Les orbitales actives et inactives sont occupées dans la fonction d'onde multiconfigurationnelle, par contre les orbitales externes (aussi dites secondaires ou virtuelles) ne sont pas occupées. Les orbitales inactives sont doublement occupées. Les électrons restants (aussi dit électrons actifs) occupent les orbitales actives ; dans ce cas le nombre d'occupation des orbitales actives est variable.

La fonction d'onde CAS est donc construite comme combinaison linéaire de toutes les configurations électroniques obtenues par permutation des électrons actifs entre les orbitales actives choisies. Naturellement, ces excitations doivent respecter la symétrie et le spin du système étudié. La procédure variationnelle d'optimisation des coefficients CI et des orbitales moléculaires de la fonction CAS est appelée méthode CASSCF.

Par exemple, pour un nombre n_i d'orbitales inactives, n_a d'orbitales actives, et N_a d'électrons actifs, on écrira une fonction d'onde CAS :

$$(\varphi_1)^2(\varphi_2)^2 \dots (\varphi_{n_i})^2 (\varphi_{n_i+1}, \dots, \varphi_{n_i+n_a})^{N_a} \quad (74)$$

où les premières orbitales n_i sont doublement occupées, les n_a orbitales actives, allant de (n_i+1) jusqu'à $(n_i + n_a)$ constituent l'espace actif et sont occupées par N_a électrons. Le nombre total d'électrons dans la fonction d'onde est égal à $(2n_i + N_a)$.

La simplicité conceptuelle de cette approche est liée au fait qu'une fois les orbitales actives et inactives sont choisies, la fonction d'onde est complètement spécifiée. L'unique difficulté de cette approche est la taille de l'expansion IC utilisée. Pour l'estimer, la formule de Weyl [27] donne le nombre total, N_{CAS} , d'états de spin S donné, issus des N_a électrons distribués dans n_a orbitales actives :

$$N_{cas} = \frac{2S+1}{n_a+1} \binom{n_a+1}{N_a/2} \binom{n_a+1}{N_a/2 + S + 1} \quad (75)$$

Ce nombre d'états N_{CAS} augmente fortement avec le nombre d'orbitales n_a choisi dans l'espace actif. En réalité, l'expérience montre qu'une limite de cette expansion se situe autour de $n_a = 10$ à 12 orbitales, à l'exception des systèmes avec très peu d'électrons actifs où cette limite peut être dépassée.

Il faut rappeler que le modèle CASSCF est un développement partant du modèle RHF. De plus, il permet une bonne approximation de la fonction d'onde d'ordre zéro pour des systèmes avec des niveaux électroniques quasi-dégénérés. Néanmoins, la méthode CASSCF introduit uniquement les effets de corrélation statique et ne décrit pas les effets de corrélation dynamique.

II.9 Théorie de la fonctionnelle de densité

L'étude détaillée des propriétés électroniques d'un système moléculaire nécessite la prise en compte des effets de corrélation électronique, surtout si celui-ci contient des métaux. Les méthodes post-HF qui permettent d'intégrer ces effets sont souvent lourdes et limitent la taille des systèmes à étudier.

C'est pourquoi au cours des trente dernières années, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), originellement développée et appliquée aux problèmes de l'état solide, a connu un développement considérable pour les systèmes chimiques et s'est imposée comme une alternative performante aux méthodes post-HF. Plusieurs raisons majeures ont contribué à sa popularité en chimie :

- * Cette théorie inclut dans son formalisme une grande part de la corrélation électronique.

- * La méthode peut être appliquée à tout type de système : covalent, ionique ou métallique.

- * Les ressources informatiques nécessaires moins importantes que pour les calculs « post-HF » rendent ainsi accessibles les calculs de systèmes moléculaires de plus grande taille.

II.9.1 L'énergie en fonctionnelle de la densité.

Les méthodes basées sur la DFT dérivent les travaux de mécanique quantique effectués durant les années 20 par Thomas-Fermi-Dirac [28-30] et les études fondamentales de Slater [31] au cours des années 50. L'approche DFT est fondée sur une stratégie qui consiste à modéliser l'échange et la corrélation électronique via des fonctionnelles générales de la densité électronique.

Les fondements modernes de la DFT sont donnés dans le théorème établi par Hohenberg et Kohn [32]. Ils ont démontré que toutes les propriétés d'un système, dans un état fondamental et non dégénéré, sont totalement déterminées par sa densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Par ailleurs, ils ont tiré avantage de l'utilisation du principe variationnel, en montrant que la fonction $\rho(\mathbf{r})$ exacte correspond au minimum de l'énergie. L'introduction d'orbitales permet l'obtention d'un système d'équations

dépendantes de la fonction $\rho(r)$, similaires à celui de Hartree-Fock, appelé système d'équation Kohn-Sham [33].

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{eff}[\rho](r) \right] \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (76)$$

où $V_{eff}[\rho](r)$ correspond à un potentiel local dépendant de la densité électronique qui est plus général que celui utilisé dans la méthodologie Hartree-Fock et où :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r)|^2 \quad (77)$$

Dans le formalisme de Kohn et Sham l'énergie est partagée en plusieurs termes, selon l'expression suivante :

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (78)$$

où E^T est le terme d'énergie cinétique provenant du mouvement des électrons non interagissant. E^V inclut les termes décrivant l'énergie potentielle d'attraction noyau électron et répulsion entre noyaux. E^J est le terme de répulsion électronique décrivant aussi l'interaction coulombienne interne de la densité électronique. E^{XC} constitue le terme d'échange corrélation. Mis à part la répulsion entre noyaux, tous les termes sont des fonctions de la densité électronique ρ . Le terme E^J de l'équation (78) est défini par l'expression suivante :

$$E^J = \frac{1}{2} \iint \rho(r_1) \frac{1}{r_{12}} \rho(r_2) dr_1 dr_2 \quad (79)$$

La somme $(E^T + E^V + E^J)$ correspond à l'énergie classique de la densité de charges ρ . Le terme E^{XC} de l'équation (78) prend en compte les termes restants dans la description de l'énergie, c'est-à-dire l'énergie d'échange provenant de l'antisymétrie de la fonction d'onde et la corrélation dynamique entre les mouvements des électrons ainsi que la partie résiduelle de l'énergie cinétique du système à électrons interagissant. Hohenberg et Kohn [32] ont démontré que E^{XC} est une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(r)$.

En pratique, E^{XC} est approchée par une intégrale faisant intervenir essentiellement les densités de spin et éventuellement leur gradient :

$$E^{XC} = \iiint f[\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r), \nabla\rho_\alpha(r), \nabla\rho_\beta(r)] d^3r \quad (80)$$

ρ_α et ρ_β correspondent à la densité de spin α et β respectivement, ρ décrivant la densité électronique totale ($\rho_\alpha + \rho_\beta$).

E^{XC} est souvent divisée en un terme d'échange et un terme de corrélation :

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho) \quad (81)$$

Chacune de ces fonctionnelles peut adopter des formes différentes, suivant sa dépendance par rapport à la densité électronique : des fonctionnelles locales qui dépendent uniquement de la densité électronique ρ (formalisme noté LDA 'Local Density Approximation', ou LSDA "Local Spin Density Approximation") ou des fonctionnelles qui sont reliées à la fois à ρ et à son gradient $\nabla\rho$, appelées corrigées du gradient (notées GGA : "Generalized Gradient Approximation").

II.9.2 L'approximation locale

Dans ce paragraphe nous introduirons le modèle sur lequel sont développées la plupart des fonctionnelles d'échange et de corrélation. Ce modèle est basé sur le gaz uniforme d'électrons. C'est un système dans lequel les électrons sont simplement en mouvement dans une distribution de charges positives, et dont la charge totale est zéro [34]. Le nombre d'électrons N et le volume V du gaz tend vers l'infini, par contre la densité électronique du système N/V est finie et constante :

$$\frac{N}{V} = \rho \quad \text{quand } N \rightarrow \infty \text{ et } V \rightarrow \infty$$

Ce modèle est loin d'être réaliste pour traiter des atomes ou des molécules mais c'est l'unique système pour lequel on est capable de calculer les termes E^X et E^C . Il est possible d'exprimer l'énergie totale d'échange et corrélation dans une approximation dite 'locale' (LDA) comme [33] :

$$E_{XC}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho(r)) dr \quad (82)$$

où $\varepsilon_{XC}(\rho(r))$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule du gaz uniforme d'électrons de densité $\rho(r)$, pondérée par la densité électronique $\rho(r)$.

La partie d'échange du gaz uniforme d'électrons est égale, à un facteur près, à la formule de Slater de l'échange HF :

$$\varepsilon_X = -\frac{3}{4} \sqrt{\frac{3\rho(r)}{\pi}} \quad (83)$$

Il n'existe pas d'expression explicite pour l'énergie de corrélation et différents auteurs ont proposé des modèles pour paramétrer le terme ε_C . L'un des plus utilisés est celui de Vosko, Wilk et Nusair (1980) [35] et le plus récent est celui de Perdew et Wang (1992) [36].

Il existe aussi des fonctionnelles basées sur l'approximation de densité de spin locale (LSDA) qui traitent séparément les deux densités de spin α et β [37] :

$$E_{XC}^{LSDA}(\rho_\alpha, \rho_\beta) = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)) dr \quad (84)$$

Bien que la fonction exacte ne dépende pas de la densité de spin, cette approximation plus flexible, qui dépend de deux variables, donne des résultats meilleurs, surtout pour les systèmes à couches ouvertes.

II.9.3 Les corrections de gradient

Les performances des fonctionnelles LSDA sont souvent insuffisantes pour la plupart des applications chimiques. En effet, pendant de nombreuses années, l'existence unique des fonctionnelles de type LDA a restreint le champ d'application de la DFT principalement à la physique de l'état solide. Depuis les années 80, la mise au point de fonctionnelles avec corrections de gradient s'est énormément développée et plusieurs fonctionnelles GGA existent, construites sur différents critères de base.

L'idée est simplement que l'approximation de densité locale constitue le terme de premier ordre d'une expansion de Taylor par rapport à la densité du gaz uniforme et que pour améliorer cette description, on peut simplement ajouter le terme d'ordre supérieur, correspondant au gradient de la densité [34]. Les effets d'hétérogénéité de la densité électronique vraie sont alors pris en compte. L'expression de l'énergie d'échange et corrélation avec correction de gradient devient :

$$E_{XC}^{GGA}(\rho_\alpha, \rho_\beta) = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) dr \quad (85)$$

qui peut être toujours divisée en deux contributions, un pour l'échange et l'autre pour la corrélation.

L'énergie d'échange avec correction de gradient E_X^{GGA} est donc :

$$E_X^{GGA} = E_X^{LDA} - \sum_\sigma \int F(s_\sigma) \rho_\sigma^{4/3}(r) dr \quad (86)$$

où le terme s_σ est le gradient de densité réduit pour le spin σ , qui s'interprète comme un paramètre de non homogénéité :

$$s_\sigma(r) = \frac{|\nabla\rho_\sigma(r)|}{\rho_\sigma^{4/3}(r)} \quad (87)$$

La recherche de fonctionnelles F pour l'énergie d'échange s'est développée selon deux axes [38]. Le premier utilise une fonctionnelle d'échange construite par Becke (1988) [39] :

$$F^{B88} = \frac{\beta s_\sigma^2}{1 + 6\beta s_\sigma \sinh^{-1} s_\sigma} \quad (88)$$

où β est un paramètre empirique calculé pour reproduire l'énergie d'échange des gaz rares (He-Rn). D'autres fonctionnelles (Handy et Coll.) ont suivi ce type de développement comme PW91 (Perdew, Wang) [40-41] et CAM (A), CAM (B) [42]

Le deuxième axe de développement pour ces fonctionnelles est basé sur une expression rationnelle à partir de la densité de gradient réduite. C'est le cas des

fonctionnelles B86 (Becke) [43], P86 (Perdew) [44] et la fonctionnelle récente PBE (Perdew, Burke, Ernzerhof) [45].

Pour la partie corrélation, les fonctionnelles corrigées du gradient sont beaucoup plus difficiles à établir en se basant sur des raisonnements physiques. Pour cette raison, on se limitera à donner une description qualitative des fonctionnelles de corrélations les plus connues. Par exemple, la fonctionnelle de corrélation de Perdew, P86 [46], utilise un seul paramètre semi empirique, ajusté sur l'énergie de corrélation de l'atome de néon. Quelques années plus tard, Perdew et Wang ont élaboré un formalisme, pour arriver à une fonctionnelle de corrélation PW91 [47] sans paramètre ajusté. Une fonctionnelle de corrélation très utilisée actuellement est celle développée par Lee, Yang et Parr (1988) LYP [48] qui, à la différence des autres fonctionnelles, n'est pas développée sur le gaz uniforme d'électrons mais qui possède un seul paramètre semi empirique ajusté sur un calcul précis de l'énergie de corrélation de l'atome d'hélium.

Il faut signaler que ces fonctionnelles de corrélation introduisent la partie dynamique de la corrélation électronique.

II.9.4 Les fonctionnelles hybrides

Il est universellement reconnu que la contribution due à l'échange est beaucoup plus importante en valeur absolue que celle correspondant aux effets de corrélation. Pour cette raison, le développement de fonctionnelles d'échange de grande qualité peut améliorer considérablement les performances de l'approche DFT. De plus, la méthode HF est capable de calculer l'énergie d'échange de façon exacte. Une conséquence naturelle est de penser utiliser cette énergie dans la description de l'énergie d'échange corrélation à l'aide d'une expression du type [34] :

$$E_{XC} = E_X^{exact} + E_C^{KS} \quad (89)$$

Cette approche, qui a donné des résultats très encourageants sur les atomes, n'arrive pas à décrire des systèmes moléculaires avec la même précision. Sans entrer dans le détail technique de ce développement, il a été démontré que cette approche peut être améliorée

en ajoutant des effets de corrélation non dynamique à l'énergie d'échange exact. Ce formalisme est par contre très lourd à mettre en œuvre en raison du temps de calcul [34].

Néanmoins, l'échange exact HF peut être utilisé en DFT dans un autre contexte et avec des résultats beaucoup plus intéressants.

Ainsi, l'introduction récente des fonctionnelles hybrides par Becke [49-51] est basée sur le principe de connection adiabatique [52-55]. Ce principe repose sur la formulation suivante de l'énergie d'échange et corrélation :

$$E_{XC} = \int_0^1 E_{XC,\lambda} d\lambda \quad (90)$$

Pour $\lambda = 0$, on décrit un système à électrons non interagissant, d'où :

$$E_{XC,\lambda=0} = E_X = E_{HF} \quad (91)$$

est l'énergie d'échange d'un déterminant de Slater.

Pour $\lambda = 1$, le système est totalement corrélé avec électrons totalement interagissant :

$$E_{XC,\lambda=1} = E_{XC} + T - T_s \quad (92)$$

où T est l'énergie cinétique du vrai système complètement interagissant et T_s est l'énergie cinétique du système de référence non interagissant.

Le problème de ce formalisme est lié au manque d'information du comportement du terme E_{XC} entre les deux cas limite $\lambda = 0$ et $\lambda = 1$. L'idée la plus simple est de développer l'énergie d'échange et de corrélation comme une fonction linéaire de λ . En utilisant une fonctionnelle LDA pour la fonctionnelle d'échange et corrélation $E_{XC}^{\lambda=1}$, on obtient le formalisme appelé 'Half & Half' de Becke [49] :

$$E_{XC}^{HH} = \frac{1}{2} E_{XC}^{\lambda=0} + \frac{1}{2} E_{XC}^{\lambda=1} \quad (93)$$

Les résultats associés sont de bonne qualité et ont été améliorés ultérieurement par l'introduction de trois paramètres semi-empiriques pour pondérer les différentes contributions, selon l'expression ci-dessous :

$$E_{XC}^{B3} = E_{XC}^{LSD} + a(E_{XC}^{\lambda=0} + E_X^{LSD}) + bE_X^B + cE_C^{PW91} \quad (94)$$

La quantité d'échange exact est contrôlée par le paramètre a , et les paramètres b et c contrôlent la quantité de correction de gradient pour les parties échange (B88) [39] et corrélation (PW91) [40] dans l'approximation de densité locale. Ces trois paramètres ont été choisis pour reproduire avec une bonne approximation les énergies d'atomisation, d'ionisation et les affinités protoniques d'un jeu de valeurs expérimentales et thermodynamiques G2 [56]. Cet ensemble de valeurs [56] contient les énergies expérimentales d'une cinquantaine de systèmes chimiques, contenant des atomes des premières lignes du tableau périodique. De cette façon, les trois paramètres ont été ajustés à $a = 0.20$, $b = 0.72$, $c = 0.81$ et les erreurs moyenne calculées par rapport aux valeurs expérimentales de l'ensemble G2 sont d'environ 2-3 Kcal/mol. Actuellement, une fonctionnelle hybride très populaire est B3LYP [57] où la fonctionnelle LYP remplace la fonctionnelle PW91 pour le terme de corrélation. Cette fonctionnelle contient les mêmes trois paramètres semi empiriques, mais la combinaison linéaire entre les différents termes est la suivante :

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a)E_{XC}^{LSD} + aE_{XC}^{\lambda=0} + bE_{XC}^{B88} + cE_C^{LYP} + (1 - c)E_C^{LSD} \quad (95)$$

Récemment, Becke a réduit les trois paramètres de la fonctionnelle B3LYP à un seul, $a_0 = 0.25$ avec la fonctionnelle B1LYP [58] :

$$E_{XC}^{B1LYP} = a_0(E_X^{HF} - E_X^{GGA}) + E_{XC}^{GGA} \quad (96)$$

Parmi les développements récents, des efforts ont été faits pour mettre au point des fonctionnelles sans paramètres. Ainsi, ces dernières années la nouvelle fonctionnelle hybride PBE0 [59-61] a été développée, qui part d'une fonctionnelle GGA, la fonctionnelle PBE [45] à laquelle on intègre 25% d'échange HF, à partir de considérations purement théoriques. La nouveauté de cette formulation est d'être

construite uniquement sur des considérations physiques, sans paramètres ajustés. Pour cela, le développement part de l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation comme une fonction du paramètre adiabatique λ

$$E_{XC,\lambda}^{hyb} = E_{XC,\lambda}^{GGA} + (E_X - E_X^{GGA})(1-\lambda)^{n-1} \quad (97)$$

où le paramètre n contrôle la rapidité avec laquelle la correction par rapport à la GGA s'annule lorsque $\lambda \rightarrow 1$.

Le modèle PBE0 dérive maintenant simplement du choix de $n=4$ pour une expansion combinée avec l'expression (19) :

$$E_{XC}^{PBE0} = \frac{1}{4}E_X^{HF} - \frac{3}{4}E_X^{PBE} + E_C^{PBE} \quad (98)$$

L'énergie contient donc 25% d'échange exact HF.

II.10 Choix des types de fonctions de base

Le choix des fonctions de base représente un des critères les plus importants pour juger la qualité des calculs ab initio de la structure électronique. La série C.L.O.A (Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques) par laquelle l'orbitale moléculaire de Hartree-Fock est approchée, doit présenter une convergence assez rapide. Les fonctions de base doivent fournir une très bonne approche de la fonction d'onde exacte (à proximité des noyaux et à grandes distances) et leur nombre ne doit pas être élevé.

En pratique, deux fonctions mathématiques sont généralement utilisées pour ces calculs : les fonctions de Slater et les fonctions Gaussiennes.

II.10.1 Les orbitales de type Slater

La forme analytique des fonctions de Slater [62] est donnée par :

$$\chi_{nlm} = Nr^{n-1} \exp(-\xi r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (99)$$

où N est une constante de normalisation ; n , l et m sont, respectivement, le nombre quantique principal, angulaire et azimutal ; les termes $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ représentent les harmoniques sphériques correspondantes et ξ est un coefficient indiquant la ‘taille’ de l’orbitale (étendue radiale) faisant objet d’une optimisation.

On distingue plusieurs types de base :

a. Les bases minimales Simples- Zeta (SZ).

Chaque orbitale atomique est représentée par une seule orbitale de Slater.

b. Les bases ‘n-Zeta’.

Chaque orbitale atomique est représentée par deux ou plusieurs orbitales de Slater [double-Zeta (DZ), triple –Zeta (TZ),..., n-Zeta].

c. Les bases étendues polarisées.

Ces bases contiennent en plus des fonctions qui représentent les orbitales de cœur et de valence, des fonctions dites de polarisation c’est-à-dire des orbitales ‘p’ sur l’atome d’hydrogène et des orbitales ‘d’ sur les atomes lourds des deuxième et troisième période. L’avantage de ces fonctions de Slater (STO) est la très bonne description de la fonction d’onde exacte (au voisinage du noyau et à grandes distances) et un petit nombre de fonction approche la limite de Hartree. Cependant, bien que plus faciles à utiliser, elles présentent tout de même des inconvénients pour le calcul numérique (intégrations multicentriques délicates) et leur usage n’est pas très répandu.

II.10.2 Les orbitales gaussiennes.

La forme analytique des fonctions gaussiennes (GTO) de Boys (1950) [63] est donnée par :

$$\chi_{nlm} = Nr^{n-1} \exp(-\xi r^2) Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (100)$$

où N est une constante de normalisation, les termes $Y_{l,m}$ représentent les harmoniques sphériques correspondantes.

Le principal avantage de ces fonctions est que les intégrales utilisées lors des calculs peuvent être calculées de manière explicite, sans avoir recours à des intégrations numériques intermédiaires. Par contre, leur principal défaut se situe au voisinage du noyau (dérivée nulle en $r=0$), ce qui peut entraîner d'importantes erreurs, notamment sur l'évaluation de l'énergie potentielle : électrons noyaux.

Pour corriger ce problème, il est donc nécessaire d'utiliser non pas de simples gaussiennes en guise d'orbitales atomiques, mais des combinaisons linéaires de gaussiennes.

En pratique, nous utilisons des bases de gaussiennes contractées. La nomenclature usuelle est celle qui a été définie par Pople [64] :

a). Les bases STO-NG.

Ce sont des bases minimales où chaque orbitale atomique (STO) est approchée par une combinaison linéaire de N gaussiennes (GTO).

b). Les bases N-M1G.

Elles sont appelées aussi bases K-LMG (K , L , M sont des entiers naturels), ce sont des bases où les orbitales de cœur (type s) sont représentées par une contraction de K gaussiennes et les orbitales de valence (type s et p) par une contraction de L gaussiennes augmentées de M gaussiennes isolées à caractère plus diffus.

c). Les bases N-M1G*(*)

Ce sont des bases polarisées obtenues en complétant les bases N-M1G par des orbitales 'd' sur chaque atome lourd (N-M1G*) plus éventuellement des orbitales 'p' pour l'atome d'hydrogène (N-M1G**).

d). Les bases diffuses sont désignées par un signe + (ou ++ si la molécule possède des atomes d'hydrogène ou d'hélium).

e). Bases et corrélations : Dunning [65-66] a proposé des contractions généralisées « cohérentes avec la corrélation » des électrons de valence. L'acronyme pour ces bases est : cc-pVXZ ($X = D, T, Q, 5, 6$), le "cc" indiquant "correlation consistent".

Bibliographie.

- [1] M. Born and J. R. Oppenheimer, Ann. Physik, (1927), 84, 457.
- [2] E. Schrödinger, Ann. Physik, Leipzig, (1926), 79,489; 80, 437; 81, 109.
- [3] - D. R. Hartree “the calculation of Atomic Structures”, Proc. Cambridge Phill. Soc., (1928), 24, 89.
- V. Fock, Z. Physik.61, 126, 1930
- [4] J. C. Slater, Phys. Rev., (1929), 34, 1293.
- [5] J. C. Slater, Phys. Rev., (1930), 35, 210.
- [6] M. Goopper and Al. Sklar, J. Chem. Phys., (1938), 6, 645.
- [7] L. Pauling and E. B. Wilson, Introduction to Quantum Mechanics, Mc. Graw-Hill, New-York, (1935).
- [8] - C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys., (1951), 23, 69.
- C.C. J. Hall, Proc.Roy. Soc. (London), (1951), A205, 541.
- [9] C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys., (1960), 32, 179.
- [10] E. R. Davidson, Chem. Phys. Lett., (1973), 21, 565.
- [11] F. Bobrwicz, and W. A. Goddard III. In Modern Theoretical Chemistry, Plenuim, New- York , (1977).
- [12] W. J. Hunt, P. J. Hay, and W. A. Goddard III, J. Chem. Phys., (1972), 57, 2, 738.
- [13] R. C. Ladner and W. A. Goddard III. J. Chem. Phys., (1969), 51, 1073.
- [14] W. A. Goddard III. and R. C. Ladner, J: Amer. Chem. Soc., (1971), 25, 93, 6750.
- [15] W. A. Goddard, T. H. Dunning, Jr. W. J. Hunt and P. J. Hay, Accounts. Chem. Res., (1973), 6, 368.
- [16] George Levin and W. A. Goddard III, J. Amer. Chem. Soc., (1975), 97, 7, 1649.
- [17] B. J. Moss, F. W. Bobrowicz., and W. A. Goddard III, J. Chem. Phys., (1975), 63, 11, 4632.
- [18] R. P. Messmer, J. Amer. Chem. Soc., (1991), 113, 433.
- [19] C. H. Patterson, R. P. Messmer, J. Amer. Chem. Soc., (1990), 112, 4138.
- [20] P. O. Lowdin and H. Shull, Phys. Rev., (1956), 101, 1730-1739.
- [21] The Challenge of d and f Electrons: Theory and Computation, ACS Symposium Series, 394, D.R.Salahub, M.C. Zerner (Eds).

- [22] C. Moller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, **(1934)**, 46, 616.
- [23] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Chap.6, Mac GrawHill (Ed), New-York **(1982)**.
- [24] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, p.231, Mac GrawHill (Ed), New-York **(1982)**.
- [25] *Recent Advances in Computational Chemistry*, vol.4, K. Hirao, (Ed) **(1999)**.
- [26] B.O. Roos, *European Summerschool in Quantum Chemistry*, Book II, chap. VI, p. 303, B.O. Roos, P. O. Widmark, (Ed), **(2000)**.
- [27] B.O. Roos, *European Summerschool in Quantum Chemistry*, Book II, chap. VI, p. 332, **(2000)**.
- [28] L.H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **(1927)**, 23, 542.
- [29] E. Fermi, *Rend. Accad. Lincei*, **(1927)**, 6, 602.
- [30] P. A. M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **(1930)**, 26, 376.
- [31] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **(1951)**, 81, 385.
- [32] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B*, **(1964)**, 136, 864.
- [33] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A*, **(1965)**, 140, 1133.
- [34] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemistry Guide to density Functional Theory*, Wiley-VCH (Ed), Weinheim, Germany, **(2000)**, Chap. VI, p.70.
- [35] S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.*, **(1980)**, 58, 1200.
- [36] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B*, **(1992)**, 45, 13244.
- [37] R. G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms in Molecules*, Oxford, University Press, New-York, **(1989)**.
- [38] C. Adamo, A. di Mateo, V. Barone, *Adv. Quantum Chem.*, **(1999)**, 36, 45.
- [39] A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **(1988)**, 38, 3098.
- [40] J. P. Perdew, *Electronic Structure of Solids*, P. Ziesche, H. Eschrig, (Ed), Akademie Verlag, Berlin, **(1991)**.
- [41] K. Burke, J. P. Perdew, Y. Wang, *Electronic Density Functional Theory, Recent Progress and new directions*, J. F. Dobson, G. Vignale, M. P. Das (Ed), Plenum Press, New-York, **(1998)**.
- [42] G. J. Laming, V. Termath, N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* **(1998)**, 9, 8765.
- [43] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **(1986)**, 84, 4524.

- [44] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B, **(1986)**, 33, 8800.
- [45] J. P. Perdew, A. D. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **(1986)**, 77, 3865.
- [46] J. P. Perdew, Phys. Rev. B, **(1986)**, 33, 8822.
- [47] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B, **(1996)**, 33, 8822.
- [48] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev. B, **(1988)**, 37, 785.
- [49] A. D. Becke, J. Chem. Phys., **(1993)**, 98, 1372.
- [50] A. D. Becke, J. Chem. Phys., **(1993)**, 98, 5648.
- [51] A. D. Becke, Int. J. Quantum Chem. Symp, **(1994)**, 28, 625.
- [52] J. Harris, R. O. Jones, J. Phys., **(1974)**, F4, 1170.
- [53] O. Gunnarson, B. T. Lundquist, Phys. Rev. B, **(1976)**, 13, 4274.
- [54] J. Harris, Phys. Rev. B, **(1984)**, 29, 1648.
- [55] A. D. Becke, J. Chem. Phys., **(1988)**, 88, 1053.
- [56] L. A. Curtis, K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, J. Chem. Phys., **(1991)**, 94, 7221.
- [57] P. J. Stevens, J. F. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, J. Phys. Chem., **(1994)**, 98, 11623.
- [58] A. D. Becke, J. Chem. Phys., **(1986)**, 104, 1040.
- [59] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, A. D. Burke, J. Chem. Phys., **(1996)**, 105, 9982.
- [60] A. D. Burke, M. Ernzerhof, J. P. Perdew, Phys. Rev. Lett. **(1997)**, 265, 115.
- [61] C. Adamo, V. Barone, J. Chem. Phys., **(1999)**, 110, 6158.
- [62] - D. B. Boyd and W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys., **(1967)**, 46, 3, 910.
- R. S. Mulliken and B. Liu, J. Amer. Chem. Soc., **(1971)**, 93, 25, 6738.
- [63] S. F. Boys, Proc. Roy. Soc. London, **(1950)**, A200, 542.
- [64] J. S. Binkley, J. A. Pople and W. J. Hehre, J. Amer. Chem. Soc., **(1980)**, 102, 3, 939.
- [65] T.H. Dunning, J. Chem. Phys., **(1989)**, 90, 3700.
- [66] E. R. Davidson Chem. Phys. Lett., **(1966)**, 260, 514.

Chapitre III

Etude de l'état fondamental du radical PO et de ses ions (PO^+ , PO^-), des états excités du radical PO ainsi que des états low-lying du radical PS.

-Résultats

-Interprétation

-Conclusion

III.1 Introduction

Le radical $PO(X^2\Pi)$ et ses ions respectifs $PO^+(X^1\Sigma^+)$ et $PO^-(X^3\Sigma^-)$ sont des espèces très réactives et sont considérés comme des composés transitoires sous certaines conditions expérimentales spéciales.

En étudiant la bande spectrale observée dans la région 2280-2760 Å, Ghosh et Ball [67] ont attribué la transition $^2\Sigma \rightarrow ^2\Pi$ pour le radical PO et ont obtenu :

$\nu_e = 1230.64 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_e = 1391.0 \text{ cm}^{-1}$ pour l'état fondamental et l'état excité ; respectivement. A partir de l'étude de la bande observée à 3260 Å, Curry et al. [68] ont déterminé les valeurs de quelques constantes moléculaires de PO et ils ont démontré que ces dernières sont loin de celles trouvées par Ghosh et Ball [22]. En analysant les bandes $\{(0,0), (0,1), (1,0)\}$ observées à 2478, 2555 et 2396 Å ; respectivement, Sen Gupta [25] a confirmé le résultat de Ghosh et Ball [22] concernant la transition $^2\Sigma \rightarrow ^2\Pi$. Depuis, le radical PO avait fait l'objet de plusieurs études expérimentales [1-39].

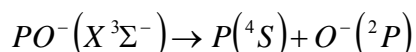
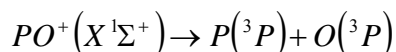
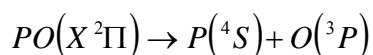
Cependant, peu d'études expérimentales ont été réalisées sur les ions PO^+ [2, 39, 40] et PO^- [41, 42]. Dressler [2] a été le premier à mettre en évidence l'existence du cation PO^+ .

En utilisant la spectroscopie photo électronique, Dyke et al. [39] ont déterminé les valeurs de la distance internucléaire, la fréquence ν_e et l'énergie de dissociation de PO^+ dans son état électronique fondamental. Les meilleures valeurs sur l'état fondamental de PO^+ sont obtenues par Petrimichl et al. [40] à partir de leur spectre micro onde détecté à des fréquences au-dessus de 467 GHz.

Plusieurs études théoriques ont été effectuées sur PO [39, 43-57, 71], PO^+ [39, 43, 57-62, 71] et PO^- [44, 47, 58, 63-66, 71]

Les configurations électroniques des états fondamentaux de PO , PO^+ et PO^- sont données par : $(1-4)\sigma^2 1\pi^4 (5-6)\sigma^2 2\pi^4 7\sigma^2 3\pi^{*(x)}$, où ; $x = 1, 0$ et 2 , respectivement.

Les produits de dissociation de ces composés sont représentés ci-dessous :



III.2 Résultats et interprétation.

III.2.1 Distance r_e (PO) et fréquence ν_e (PO)

Tableau 1: Distances internucléaires optimisées (r_e , Å), énergies totales (hartree), fréquences de vibration (ν_e , cm^{-1}) et le moment dipolaire (μ , Debye) de la molécule PO ($X^2\Pi$).

| Méthodes/Bases | r_e | Energie totale | ν_e | μ |
|-----------------------|--------|----------------|---------|-----------|
| ROHF/6-31G* | 1.4546 | -415.54365 | 1419 | -2.61 |
| GVB(2)/6-31G* | 1.4541 | -415.553906 | 1420 | -2.72 |
| GVB(3)/6-31G* | 1.4637 | -415.568175 | 1357 | -2.71 |
| CASSCF(11,8)/6-31G* | 1.5124 | -415.636091 | 1165 | -1.80 |
| CASSCF(11,8)/6-31+G* | 1.5110 | -415.640916 | 1163 | -1.96 |
| CASSCF/cc-pVDZ[50] | 1.5398 | -415.702250 | 1090 | - |
| CASSCF/cc-pV5Z [50] | 1.4967 | -415.702250 | 1157 | - |
| CCSD/6-31G* | 1.4997 | -415.833910 | 1243 | -2.25 |
| CCSD/6-31+G* | 1.5000 | -415.844509 | - | -2.63 |
| CCSD(T)/6-31+G* | 1.4913 | -415.855536 | - | -2.84 |
| CCSD/cc-pVTZ | 1.4826 | -415.982699 | 1284 | -2.63 |
| CCSD/cc-pVQZ | 1.4737 | -416.018848 | 1291 | -2.59 |
| CCSD(T)/aug-cc-pVQZ | 1.4865 | -416.043950 | 1229 | -2.63 |
| ROHF/MP2/6-31G* | 1.5171 | -415.828141 | 1162 | -2.88 |
| ROHF/MP2/6-31+G* | 1.5182 | -415.839397 | 1152 | -3.11 |
| B3LYP/6-31G* | 1.4986 | -416.530558 | 1232 | - |
| B3LYP/6-31+G* | 1.4988 | -416.540039 | 1226 | - |
| Expérimentale [11,12] | 1.4763 | - | 1233 | 1.88 [34] |

Les distances internucléaires r_e (PO) obtenues à partir des optimisations (tableau 1) ROHF/ et GVB (2)/6-31G* sont d'environ 1.5% au dessous de la valeur expérimentale.

Tandis que les calculs ROHF et GVB sous-estiment les distances à l'équilibre, les méthodes B3LYP, CASSCF, CCSD et MP2 les surestiment : ($r_e^{\text{exp}} < r_e^{\text{CCSD}(T)} < r_e^{\text{B3LYP}} < r_e^{\text{CCSD}} < r_e^{\text{CASSCF}} < r_e^{\text{MP2}}$); exception pour le résultat CCSD/cc-pVQZ où la distance à l'équilibre est de 0.0027Å (0.2%) au-dessous de la valeur expérimentale.

L'augmentation de la base 6-31G* (34 fonctions) à 6-31+G*(42 fonctions) dans la méthode MP2 entraîne une légère augmentation de la distance internucléaire { $r_e(\text{MP2}/6-31+G^*$ est plus grand de 0.0011Å que $r_e(\text{MP2}/6-31G^*)$ }.

Cette augmentation de la base a peu d'effets sur les résultats B3LYP { $r_e(\text{B3LYP}/6-31G^* \approx r_e(\text{B3LYP}/6-31+G^*)$ }. Toutefois, les résultats DFT sont en bon accord (1%) avec les données expérimentales. En utilisant les mêmes bases, la distance à l'équilibre est mieux estimée avec la méthode DFT que par la méthode CASSCF.

Les méthodes RHF et ROHF sont connues pour leur surestimation de la fréquence de vibration fondamentale et les déviations sont très grandes pour les petites bases [69, 70]. Néanmoins, l'utilisation de ces méthodes devient intéressante dans le calcul de la constante de force.

Les calculs RHF et ROHF surestiment la fréquence de vibration fondamentale du radical PO. Les écarts de fréquences (tableau 1) sont au-dessus de la valeur expérimentale {15% pour les calculs GVB (2)/6-31G* et 10% au niveau GVB (3)/6-31G*}.

Les méthodes CASSCF et MP2 sous-estiment la valeur de la fréquence de vibration ; l'écart est de l'ordre de 6%.

La méthode B3LYP avec les bases 6-31G* et 6-31+G* donne d'excellents résultats. Les déviations sont de l'ordre de 1 cm⁻¹ (0.1%) et 7 cm⁻¹ (0.6%) par rapport à la valeur expérimentale.

Les résultats des méthodes CCSD/6-31G*, CCSD/cc-pVTZ et CCSD/cc-pVQZ sont respectivement de l'ordre de 10 cm^{-1} (0.8%), 51 cm^{-1} (4.1%) et 58 cm^{-1} (4.7%) au-dessus de la valeur expérimentale. Le résultat obtenu au niveau CCSD (T)/aug-cc-pVQZ est en bon accord avec la valeur expérimentale ; il est de 4 cm^{-1} (0.3%) au-dessous de cette dernière valeur.

III.2.2 Distance $r_e(\text{PO}^+)$ et fréquence $\nu_e(\text{PO}^+)$

Tableau 2 : Distances internucléaires optimisées (r_e , Å), énergie totale (Hartree), Fréquences de vibration (ν_e , cm^{-1}) et moment dipolaire (μ , Debye) de l'ion PO^+ ($X^1\Sigma^+$).

| Méthodes/Bases | r_e | Energie totale | ν_e | μ |
|----------------------|--------|----------------|---------|-------|
| RHF/6-31G* | 1.3971 | -415.255410 | 1659 | -3.84 |
| GVB(2)/6-31G* | 1.4214 | -415.309582 | 1507 | - |
| GVB(3)/6-31G* | 1.4290 | -415.323029 | 1471 | - |
| CASSCF(10,8)/6-31G* | 1.4489 | -415.396396 | 1389 | -3.05 |
| CASSCF(10,8)/6-31+G* | 1.4489 | -415.397520 | 1387 | -3.13 |
| CASSCF/6-311G(MC)(d) | 1.450 | -415.43451 | 1378 | - |
| CCSD/6-31G* | 1.4414 | -415.547098 | 1440 | -4.05 |
| CCSD/6-31+G* | 1.4416 | -415.550391 | 1437 | -4.10 |
| CCSD(T)/6-31G* | 1.4538 | -415.560655 | 1361 | -4.10 |
| CCSD(T)/6-31+G* | 1.4538 | -415.564323 | 1360 | -4.19 |
| CCSD/cc-pVTZ | 1.4294 | -415.679523 | 1470 | -4.02 |
| CCSD/cc-pVQZ | 1.4212 | -415.712236 | 1482 | -4.06 |
| CCSD(T)/aug-cc-pVQZ | 1.4347 | -415.736790 | 1401 | -4.10 |
| MP2/6-31G* | 1.4704 | -415.546535 | 1255 | -4.26 |
| MP2/6-31+G* | 1.4707 | -415.550048 | 1252 | - |
| B3LYP/6-31G* | 1.4401 | -416.221473 | 1429 | -3.29 |
| B3LYP/6-31+G* | 1.4400 | -416.223484 | 1426 | -3.43 |
| Expérimentale [40] | 1.4249 | - | 1411 | - |

Par contraste aux résultats du radical PO, où $r_e^{GVB(2)} < r_e^{ROHF} < r_e^{GVB(3)} < r_e^{\text{exp}}$ (tableau 1), l'ordre pour le cation PO^+ est (tableau 2) : $r_e^{RHF} < r_e^{GVB(2)} < r_e^{\text{exp}} < r_e^{GVB(3)}$.

Les résultats de r_e (PO^+) aux niveaux GVB (2) et GVB (3) sont satisfaisants ; les déviations par rapport à la valeur expérimentale sont respectivement -0.25% et + 0.28%. Ils sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus avec les méthodes les plus coûteuses (CCSD/cc-pVQZ et CCSD/cc-pVTZ). La distance calculée au niveau CCSD (T)/aug-cc-pVQZ est de 0.010 Å (0.68%) plus longue que la valeur expérimentale. Les méthodes CASCF, CCSD, B3LYP et particulièrement MP2 surestiment la distance à l'équilibre. Les petites et les grandes déviations (0.015 et 0.046 Å) par rapport à la valeur expérimentale sont respectivement données par les méthodes B3LYP et MP2.

Le classement des fréquences de vibration fondamentales ν_e (PO^+) calculées avec la même base 6-31G* est : $\nu_e^{RHF} > \nu_e^{GVB(2)} > \nu_e^{GVB(3)} > \nu_e^{\text{exp}}$ (tableau2). Le résultat GVB (3)/6-31G* est de 60 cm^{-1} (4.3%) au-dessus de la valeur expérimentale.

Les méthodes CASSCF et MP2 sous-estiment la valeur de ν_e ; elle est de 22 cm^{-1} (1.7%) pour le calcul CASSCF et de 156 cm^{-1} (11.1%) pour le calcul MP2.

En incluant la correction pour la triple excitation dans les calculs CCSD, les résultats CCSD(T)/6-31G* et CCSD(T)/6-31+G* varient de : 30 cm^{-1} au-dessus de la valeur expérimentale à 50 cm^{-1} au-dessous. Le meilleur résultat est obtenu au niveau CCSD(T)/aug-cc-pVQZ ($\nu_e = 1401 \text{ cm}^{-1}$), soit de 10 cm^{-1} au-dessous de la valeur expérimentale. Les résultats B3LYP sont en bon accord avec la valeur expérimentale ; ils sont à 18 cm^{-1} (1.3%) environ au-dessus de celle-ci.

III.2.3 Distance $r_e(\text{PO}^-)$ et fréquence $\nu_e(\text{PO}^-)$.

Tableau 3 : Distances internucléaires optimisées (r_e , Å), énergies totales (hartree), fréquences de vibration (ν_e , cm^{-1}) et le moment dipolaire (μ , Debye) de l'ion PO^- ($X^3\Sigma^-$).

| Methodes/bases | r_e | Energie totale | ν_e | μ |
|----------------------|--------|----------------|---------|-------|
| ROHF/6-31G* | 1.5247 | -415.548648 | 1173 | -1.31 |
| GVB(2)/6-31G* | 1.5259 | -415.560864 | 1158 | - |
| GVB(3)/6-31G* | 1.5425 | -415.576858 | 1086 | - |
| B3LYP/6-31G* | 1.5761 | -416.551358 | 1001 | - |
| B3LYP/6-31+G* | 1.5666 | -416.587321 | 1000 | - |
| CASSCF(12,8)/6-31G* | 1.5925 | -415.598900 | 931 | -0.41 |
| CASSCF(12,8)/6-31+G* | 1.5801 | -415.620041 | 934 | -0.46 |
| CCSD/6-31G* | 1.5699 | -415.835868 | 1032 | -1.41 |
| CCSD/6-31+G* | 1.5647 | -415.873241 | 1019 | -1.41 |
| CCSD(T)/6-31G* | 1.5794 | -415.844166 | 994 | -1.34 |
| CCSD(T)/6-31+G* | 1.5735 | -415.883256 | 985 | -1.48 |
| CCSD/cc-pVTZ | 1.5504 | -416.004694 | 1071 | -1.07 |
| CCSD/cc-pVQZ | 1.5386 | -416.050875 | 1079 | -0.89 |
| CCSD(T)/aug-cc-pVQZ | 1.5457 | -416.084471 | 1034 | -0.57 |
| MP2/cc-pVDZ | 1.6026 | -415.852417 | 965 | -1.39 |
| Expérimentale [41] | 1.540 | - | 1000 | - |

Avec les méthodes B3LYP, CASSCF, CCSD et MP2, l'augmentation de la base de 6-31G* à 6-31+G* entraîne une diminution de la distance internucléaire $r_e(\text{PO}^-)$. Néanmoins, ces résultats sont surestimés par rapport à la valeur expérimentale et ils varient dans l'intervalle (0.015-0.043 Å) au-dessus de cette dernière.

La méthode GVB(3)/6-31G* donne une distance à l'équilibre en bon accord avec l'expérience ; elle est seulement de 0.0024Å (0.15%) supérieure à la valeur expérimentale.

La valeur de $r_e(\text{PO}^-)$ obtenue au niveau CCSD/cc-pVQZ est de 0.011Å inférieure à celle obtenue avec la méthode CCSD/cc-pVTZ.

L'analyse des fréquences de vibration ν_e (PO^-) (tableau 3), donne le classement suivant : $\nu_e(\text{ROHF}) > \nu_e\{\text{GVB}(2)\} > \nu_e\{\text{GVB}(3)\} > \nu_e^{\text{exp}}$.

La méthode CASSCF surestime toujours la valeur de la fréquence de vibration ν_e avec une déviation de 67 cm^{-1} (6.7%).

Les déviations pour les calculs CCSD avec les bases 6-31G* et 6-31+G* sont de l'ordre de 32 cm^{-1} (3.2%) et 19 cm^{-1} (1.9%) au-dessus de la valeur expérimentale. Elles sont respectivement; 6 cm^{-1} (0.6%) et 15 cm^{-1} (1.5%) inférieure à la valeur expérimentale pour les méthodes CCSD(T) et CCSD(T) avec les bases 6-31G* et 6-31+G*.

Pour les grandes bases cc-pVTZ et cc-pVQZ, les calculs CCSD donnent respectivement 71 cm^{-1} (7.1%) et 79 cm^{-1} (7.9%) au-dessus de la valeur expérimentale.

III.3 Energie de dissociation.

L'énergie (D_e) de dissociation à partir de la position d'équilibre est donnée par l'expression :

$$D_e = D_0 + 1/2 \nu_e$$

D_0 : énergie de dissociation à partir du niveau de l'état liant le plus bas.

ν_e : fréquence de vibration fondamentale (équilibre).

Expérimentalement, les valeurs de l'énergie de dissociation de PO varient entre 5.4 et 7.1 eV; elles sont basées essentiellement sur les données spectroscopiques et thermochimiques [24, 27, 121, 130]. Drowart et al.[28] ont rapporté la valeur **6.15 ± 0.08 eV**. Dans ses travaux, Dressler [2] a estimé l'énergie de dissociation de PO^+ à 8.41 eV. Une étude par spectroscopie photoélectrique [39] a donné une énergie de dissociation $D_e(\text{PO}^+)$ égale à **8.25 ± 0.01 eV**. Huber et Herzberg [121] ont estimé une énergie $D_0(\text{PO}^-)$ à **5.7 eV** avec des calculs utilisant $D_0(\text{PO})$ et les affinités électroniques de PO et O dans leur état fondamental.

Tableau 4 : Energies (hartree) ROHF, GVB(1) et CCSD des produits de dissociation.

| Méthodes/bases | P(⁴ S) | P ⁺ (³ P) | O (³ P) | O ⁻ (² P) |
|---------------------|--------------------|----------------------------------|---------------------|----------------------------------|
| ROHF/6-31G* | -340.689986 | -340.320826 | -74.778966 | -74.715457 |
| GVB(1)/6-31G* | -340.619602 | -340.269231 | -74.696855 | -74.716158 |
| CCSD/cc-pVTZ | -340.817237 | -340.434394 | -74.971050 | -74.976598 |
| CCSD/cc-pVQZ | -340.823390 | -340.439619 | -74.989878 | -75.014790 |
| CCSD(T)/aug-cc-pVQZ | -340.828267 | -340.442378 | -74.995268 | -75.046676 |

III.3.1 Dissociation de PO(X²Π) → P(⁴S) + O(³P)

Tableau 5 : Energie de dissociation (D_e) de PO (X²Π). Energies ROHF, GVB(2) et CCSD calculées à la distance r= 20Å de (⁶PO) et somme des énergies données dans le (tableau 4) por P(⁴S) et O (³P).

| Méthodes/bases | E (⁶ PO) (hartree) | Σ(E, atomes) (hartree) | D _e (eV) |
|---------------------|-----------------------------------|---------------------------|---------------------|
| ROHF/6-31G* | -415.468952 | -415.468952 | 2.00 |
| GVB/6-31G* | -415.316456 | -415.316457 | 6.46 |
| CCSD/cc-pVTZ | -415.788288 | -415.788287 | 5.29 |
| CCSD/cc-pVQZ | -415.813268 | -415.813268 | 5.59 |
| CCSD(T)/aug-cc-pVQZ | -415.823535 | -415.823535 | 6.00 |
| Expérimentale [53] | - | - | 6.15 |

Peu d'études théoriques ont été effectuées pour la détermination de l'énergie de dissociation D_e(PO) [37, 48-50, 53]. En utilisant un jeu de bases (cc-pVDZ à cc-pV5Z) avec des méthodes CASSCF et CMRCI; Woon et Dunning donnent l'énergie D_e(PO) variant entre 4.04 et 4.72 eV pour CASSCF et 4.62 à 5.92 eV pour CMRCI.

Dans leur étude théorique, Fast et al. [37] ont obtenu des énergies D_e (PO) égales à : 2.31, 6.55, 6.37, 5.63 et 6.07 eV.

Dans notre travail (tableau 5), pour chaque niveau théorique ; l'énergie obtenue pour $\text{PO}({}^6\Sigma^+)$ à la distance $r = 20 \text{ \AA}$ est égale à la somme des énergies appropriées obtenues pour les atomes libres $\text{P}({}^4\text{S})$ et $\text{O}({}^3\text{P})$. Comparé à la valeur expérimentale, le calcul au niveau ROHF/6-31G* sous-estime la valeur $D_e(\text{PO})$, mais il est en bon accord avec le résultat HF (2.31 eV) obtenu par Fast et al. [37]. Les calculs aux niveaux GVB/6-31G* et CCSD(T)/aug-cc-pVQZ sont en bon accord avec la valeur expérimentale. Ces valeurs sont inférieures d'environ 5% pour la première et 2.4% pour la deuxième par rapport aux données expérimentales.

III.3.2 Dissociation de : $\text{PO}^+(\text{X } {}^1\Sigma^+) \rightarrow \text{P}^+({}^3\text{P}) + \text{O}({}^3\text{P})$

Tableau 6: Energie de dissociation (D_e) de $\text{PO}^+(\text{X } {}^1\Sigma^+)$. Energies ROHF, GVB (2) et CCSD calculées à la distance $r = 20 \text{ \AA}$ de $\text{PO}^+(\text{X } {}^5\Sigma^+)$ et somme des énergies données dans le (tableau4) pour $\text{P}^+({}^3\text{P})$ et $\text{O}({}^3\text{P})$.

| Méthode/base | $E \{ {}^6\text{PO}^+ ({}^5\Sigma^+) \}$ (hartree) | $\Sigma(E, \text{atomes})$ (hartree) | D_e (eV) |
|---------------------|---|---|------------|
| ROHF/6-31G* | -415.09981 | -415.09979 | 4.23 |
| GVB/6-31G* | -414.96610 | -414.96609 | 9.35 |
| CCSD/cc-pVTZ | -415.40544 | -415.40544 | 7.46 |
| CCSD/cc-pVQZ | -415.42949 | -415.42950 | 7.69 |
| CCSD(T)/aug-cc-pVQZ | -415.43764 | -415.43765 | 8.14 |
| Expérimentale [64] | - | - | 8.25 |

Par comparaison (tableau 6) aux différentes études théoriques [59, 60], le calcul de l'énergie de dissociation $D_e(\text{PO}^+)$ au niveau CCSD(T)/aug-cc-pVQZ (8.14 eV) est en bon accord avec la valeur expérimentale [39] ; elle n'est que de 0.11eV (1.33%) inférieure par rapport à cette dernière. Le résultat ROHF/6-31G* est largement sous-estimé (49%) alors que le calcul GVB/6-31G* surestime la valeur de D_e (13.3%). L'énergie obtenue à la distance $r = 20 \text{ \AA}$ est égale à la somme des énergies obtenues pour $\text{P}^+({}^3\text{P})$ et $\text{O}({}^3\text{P})$.

III.3.3 Dissociation de $\text{PO}^-(X^3\Sigma^-) \rightarrow \text{P}(^4\text{S}) + \text{O}^-(^2\text{P})$

Tableau 7 : Energie de dissociation (D_e) de $\text{PO}^-(X^3\Sigma^-)$. Energies ROHF, GVB(2) et CCSD calculées à la distance $r=20\text{\AA}$ de ($^5\text{PO}^-$) et somme des énergies données dans le (tableau4) pour $\text{P}(^4\text{S})$ et $\text{O}^-(^2\text{P})$.

| Méthodes/bases | E ($^5\text{PO}^-$) (hartree) | $\Sigma(E, \text{atomes})$ (hartree) | D_e (eV) |
|--------------------------|------------------------------------|---|------------|
| ROHF/6-31G* | -415.405440 | -415.405440 | 3.30 |
| GVB(2)/6-31G* | -415.335060 | -415.335760 | 5.22 |
| CCSD/cc-pVTZ | -415.793839 | -415.793835 | 5.74 |
| CCSD/cc-pVQZ | -415.818385 | -415.838180 | 5.79 |
| CCSD(T)/aug-cc-pVQZ | -415.874949 | -415.874943 | 5.70 |
| MP4SDTQ [50] | - | - | 5.64 |
| Cycle Thermochimique[28] | - | - | 5.78 |

L'accord entre les énergies (tableau 7) de PO^- à la distance $r=20\text{\AA}$ et la somme des énergies de $\text{P}(^4\text{S}_u)$ et $\text{O}^-(^2\text{P}_u)$ n'est pas assez bien reproduit que celui obtenu pour PO et PO^+ . Les calculs de l'énergie D_e (PO^-) sont sous-estimés au niveau ROHF/6-31G* et GVB(2)/6-31G* (43% pour ROHF et 9.7% pour GVB). Les résultats CCSD sont en très bon accord avec l'expérience (5.78 eV) et plus particulièrement au niveau CCSD/cc-pVQZ (5.79 eV) où l'on reproduit la valeur expérimentale.

III.4 Energie d'ionisation de PO

Tableau 8. Potentiel d'ionisation (PI) et Affinité Electronique (AE) de PO en (eV).

| Méthodes/bases | PI (vertical) | PI (adiabatique) | AE (adiabatique) |
|---|---------------|------------------|---------------------------------------|
| ROHF/6-31G* | 7.96 | 7.81 | 0.172 |
| GVB(2)/6-31G* | 6.69 | 6.65 | 0.189 |
| GVB(3)/6-31G* | 6.72 | 6.67 | 0.236 |
| CASSCF/6-31G* | - | 6.52 | -1.012 |
| CASSCF/6-31+G* | - | 6.62 | -0.568 |
| CCSD/6-31G* | - | 7.81 | 0.053 |
| CCSD/6-31+G* | - | 8.00 | 0.782 |
| CCSD(T)/6-31+G* | - | 7.92 | 0.754 |
| CCSD/cc-pVTZ | - | 8.25 | 0.599 |
| CCSD/cc-pVQZ | - | 8.34 | 0.872 |
| CCSD(T)/aug-cc-pVQZ | - | 8.36 | 1.103 |
| MP2/6-31G* | - | 7.66 | 0.022 |
| MP2/6-31+G* | - | 7.87 | 0.760 |
| B3LYP/6-31G* | - | 8.41 | 0.566 |
| B3LYP/6-31+G* | - | 8.61 | 1.287 |
| B3LYP, B3P86, BHLYP, BLYP, BP86, LSDA [55] | - | - | 0.43, 0.92, 0.22, 0.94, 1.15, 1.51 |
| Expérimentale [39,41] | - | 8.39 | 1.092 |

A partir des données du spectre de masse de PO, Drowart et al. [28] ont obtenu une énergie de première ionisation égale à 8.5 ± 1.0 eV. Ackerman et al. [46] ont calculé les états de Rydberg de PO et leur extrapolation donne une énergie d'ionisation de 8.23 eV.

Les énergies d'ionisation rapportées dans le tableau 8 sont calculées (en négligeant relativement les petites différences dans les énergies du point zéro) à partir de l'expression:

$$PI(PO) = E(PO^+) - E(PO)$$

- E (PO) : Energie totale à l'équilibre (tableau 1).

- E (PO⁺) : Energie totale à l'équilibre (tableau 2).

Toutes les méthodes utilisées donnent des résultats du potentiel d'ionisation inférieurs à la valeur expérimentale, à l'exception de la méthode B3LYP dont les valeurs sont supérieures à cette dernière. Les calculs effectués aux niveaux B3LYP/6-31G* (8.41 eV), CCSD/cc-pVQZ (8.34 eV) et CCSD(T)/aug-cc-pVQZ (8.36 eV) sont en bon accord avec la valeur expérimentale (8.39 eV) ; l'écart est de l'ordre 0.2%, 0.6% et 0.4%, respectivement.

III.5 Affinité électronique de PO.

La seule valeur expérimentale trouvée dans la littérature concernant l'affinité électronique est : 1.092 ± 0.010 eV [41]. Différentes études théoriques [45, 55, 56, 63, 64] ont donné des résultats pour la détermination de l'affinité électronique inférieurs à la valeur expérimentale.

L'affinité électronique est calculée de la manière suivante :

$$AE(PO) = E(PO) - E(PO^-)$$

Les plus mauvais résultats sont obtenus (tableau 8) avec la méthode CASSCF. Les calculs aux niveaux CCSD/, CCSD(T)/ et MP2/6-31G* donnent des affinités électroniques qui sont à 20% au-dessous de la valeur expérimentale. L'unique résultat qui est en accord avec l'expérience est obtenu avec le calcul CCSD (T)/aug-cc-pVQZ.

III.6 Etats excités de PO

Tableau 9 : Constantes spectroscopiques au niveau PBE0/6-31+G(d) du radical PO dans son état fondamental et ses états excités.

| | Etat fond ($X^2\Pi$) | Etat 1 ($^2\Pi$) | Etat 2 ($^2\Sigma$) | Etat 3 ($^2\Sigma$) | Etat 4 ($^2\Pi$) | Etat 5 ($^2\Pi$) | Etat 6 ($^2\Pi$) |
|---------------------------------|---------------------------|-----------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| d (Å) | 1.49 | 1.49 | 1.7 | 1.7 | 1.6 | 1.6 | 1.7 |
| ν_0 (cm ⁻¹) | 625.344 | 616.319 | 1059.883 | 838.862 | 418.057 | 752.650 | 615.112 |
| ν_e (cm ⁻¹) | 1255.698 | 1235.631 | 2179.076 | 1779.169 | 828.982 | 1416.83 | 1185.064 |
| $\nu_e x_e$ (cm ⁻¹) | -5.015 | -2.411 | -69.610 | -153.122 | 16.795 | -113.835 | -48.725 |
| D_e (cm ⁻¹) | 78603.06 | 158314.4 | 17053.48 | 5168.17 | 10229.4 | 4408.60 | 7205.63 |
| D_e (eV) | 9.74 | 19.63 | 2.11 | 0.64 | 1.27 | 0.55 | 0.89 |

Dans le tableau 9, sont regroupées les constantes spectroscopiques de l'état fondamental de PO et de ses états excités.

La méthode DFT au niveau PBE0/6-31+G(d) surestime légèrement les paramètres structuraux d , ν_e et $\nu_e x_e$ (0.02 Å, 23 et 1.5 cm⁻¹; respectivement). L'énergie de dissociation de l'état fondamental est élevée (9.74 eV); l'écart est de 3.2 eV (55%) par rapport à la valeur expérimentale (6.15 eV).

A la même distance d'équilibre que l'état fondamental (1.49 Å), l'énergie de dissociation D_e du premier état excité est très élevée (19.63 eV).

Pour les autres états excités et à des distances internucléaires supérieures à celle de l'état fondamental, les énergies de dissociation D_e sont très faibles; ceci est en bon accord avec le principe de Franck-Codon.

Sur la figure 1 sont représentées les courbes d'énergies potentielles de l'état fondamental de PO (²Π) et des états excités (²Π et ²Σ). Les transitions obtenues sont de nature ²Π → ²Π et ²Π → ²Σ.

La figure 2 donne les premiers niveaux vibrationnels dans l'état électronique fondamental.

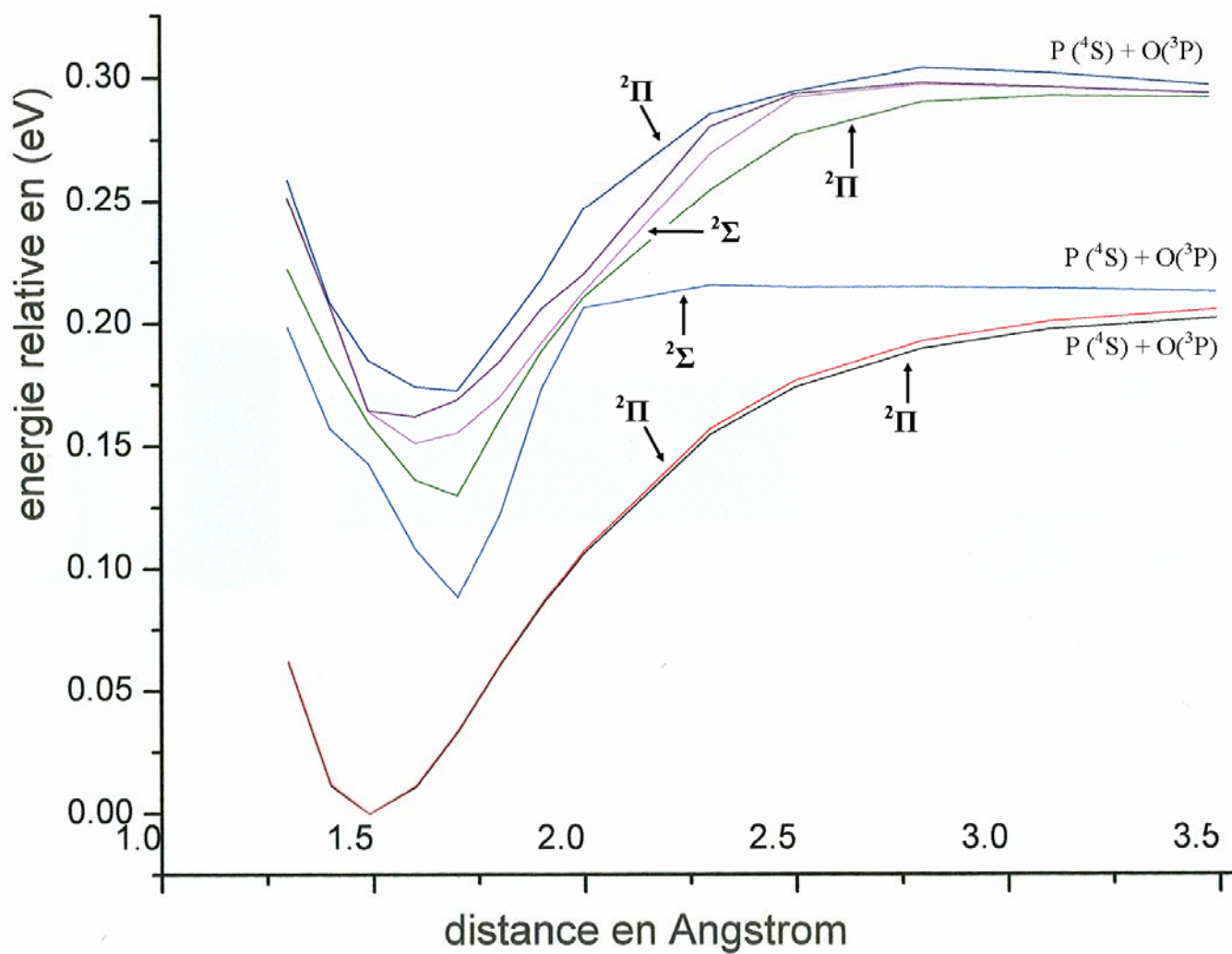


Figure 1 : Courbes d'énergie potentielle de l'état fondamental et des états excités low-lying de la molécule PO au niveau PBE0/6-31+G(d)

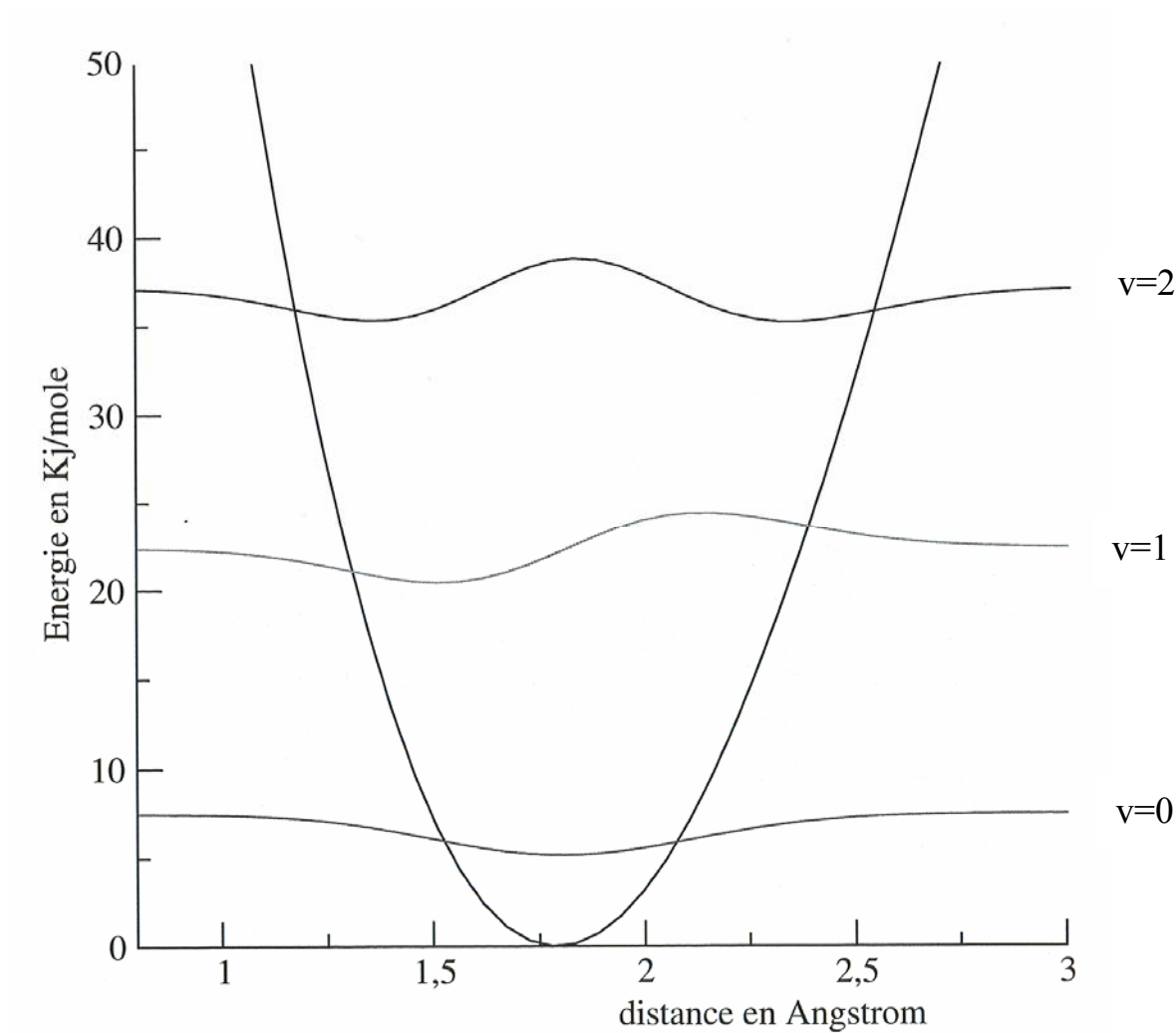


Figure 2 : courbe d'énergie potentielle du niveau électronique fondamental du radical PO au niveau PBE0/6-31+G(d).

III.7 Etats excités de PS

Tableau 10 : Constantes spectroscopiques au niveau PBE0/6-31+G(d) du radical PS dans son état fondamental et ses états excités.

| | Etat fond (² Π) | Etat 1 (² Π) | Etat 2 (² Π) | Etat 3 (² Π) | Etat 4 (² Σ) | Etat 5 (² Π) | Etat 6 (² Π) |
|---------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| d (Å) | 1.9107 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| ν_0 (cm ⁻¹) | 379.032 | 226.574 | 482.889 | 437.203 | 307.476 | 342.708 | 435.476 |
| ν_e (cm ⁻¹) | 760.042 | 416.505 | 989.139 | 892.981 | 615.698 | 686.619 | 894.076 |
| $\nu_e x_e$ (cm ⁻¹) | -2.610 | 54.283 | -3.837 | -7.779 | -1.298 | -0.802 | -17.613 |
| D_e (cm ⁻¹) | 55331.0 | 798.952 | 63752.18 | 25625.85 | 73025.60 | 146959.6 | 11345.95 |
| D_e (eV) | 6.86 | 0.1 | 7.9 | 3.18 | 9.1 | 18.22 | 1.41 |

L'énergie de dissociation est donnée par l'expression :

$$D_e = \frac{(\nu_e)^2}{|4\nu_e x_e|}$$

Les constantes spectroscopiques du radical PS dans son état fondamental et ses états excités sont rassemblés dans le tableau 10.

La méthode TDDFT au niveau PBE0/6-31+G (d) donne des constantes d, ν_e en bon accord avec l'expérience (1.9009 Å, 739.1 cm⁻¹) ; l'écart est de l'ordre (0.5% et 2.8% ; respectivement).

L'énergie de dissociation de l'état fondamental est surestimée par rapport à la valeur expérimentale ($D_e = 4.6$ eV), l'écart est de 2.26 eV (49%). La plus basse énergie de dissociation est obtenue pour le premier état excité alors que la plus élevée est attribuée au cinquième état excité. Le premier état excité présente une fréquence de vibration la plus petite, ce qui explique probablement la valeur de l'énergie de dissociation.

Sur la figure 3 sont représentées les courbes d'énergies potentielles de l'état fondamental de PS (²Π) et des états excités (²Π et ²Σ). Les transitions obtenues sont de nature ²Π → ²Π et ²Π → ²Σ. La figure 4 donne les premiers niveaux vibrationnels dans l'état électronique fondamental.

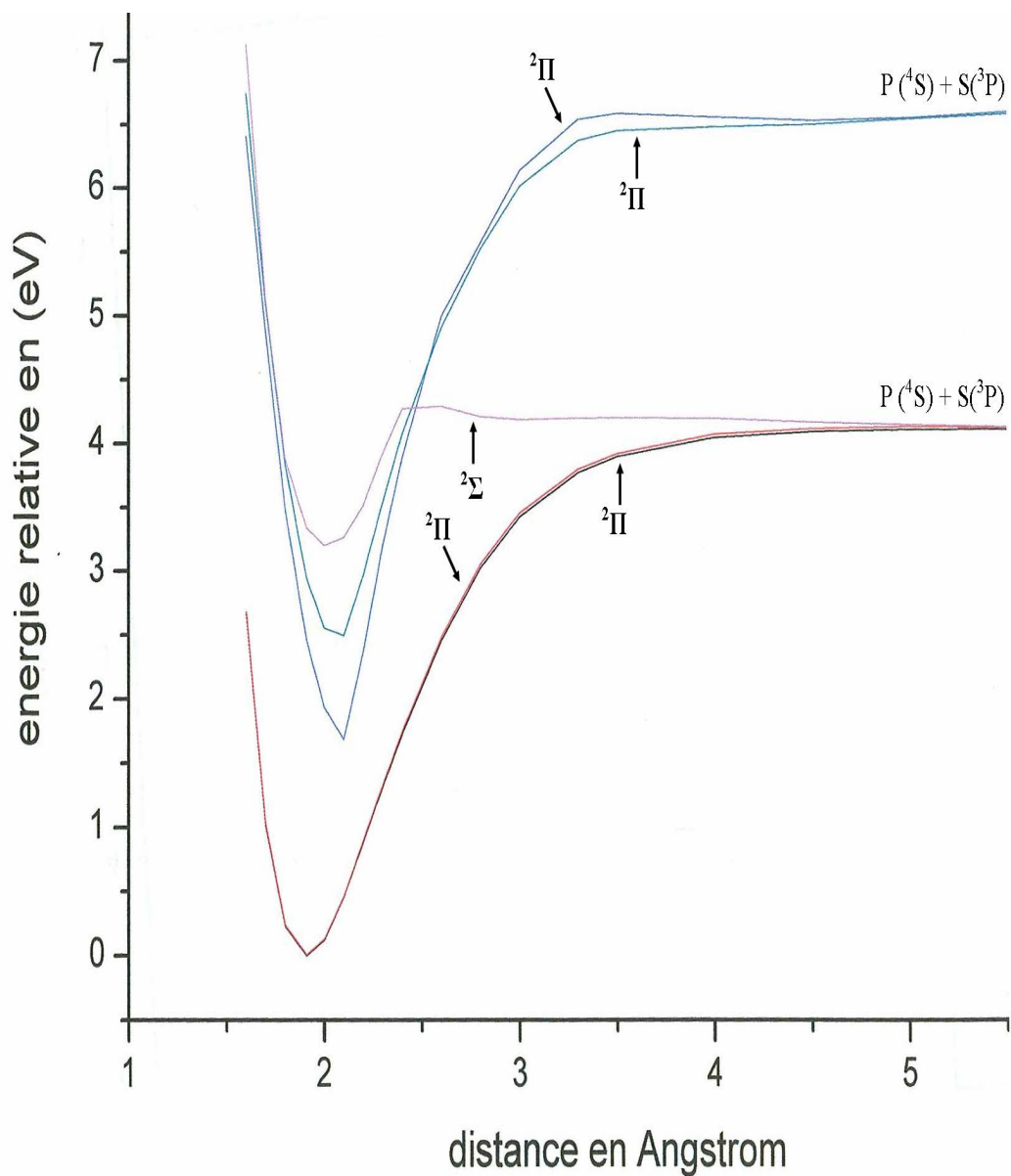


Figure 3 : Courbes d'énergie potentielle de l'état fondamental et des états excités Low-lying de la molécule PS au niveau PBE0/6-31+G(d).

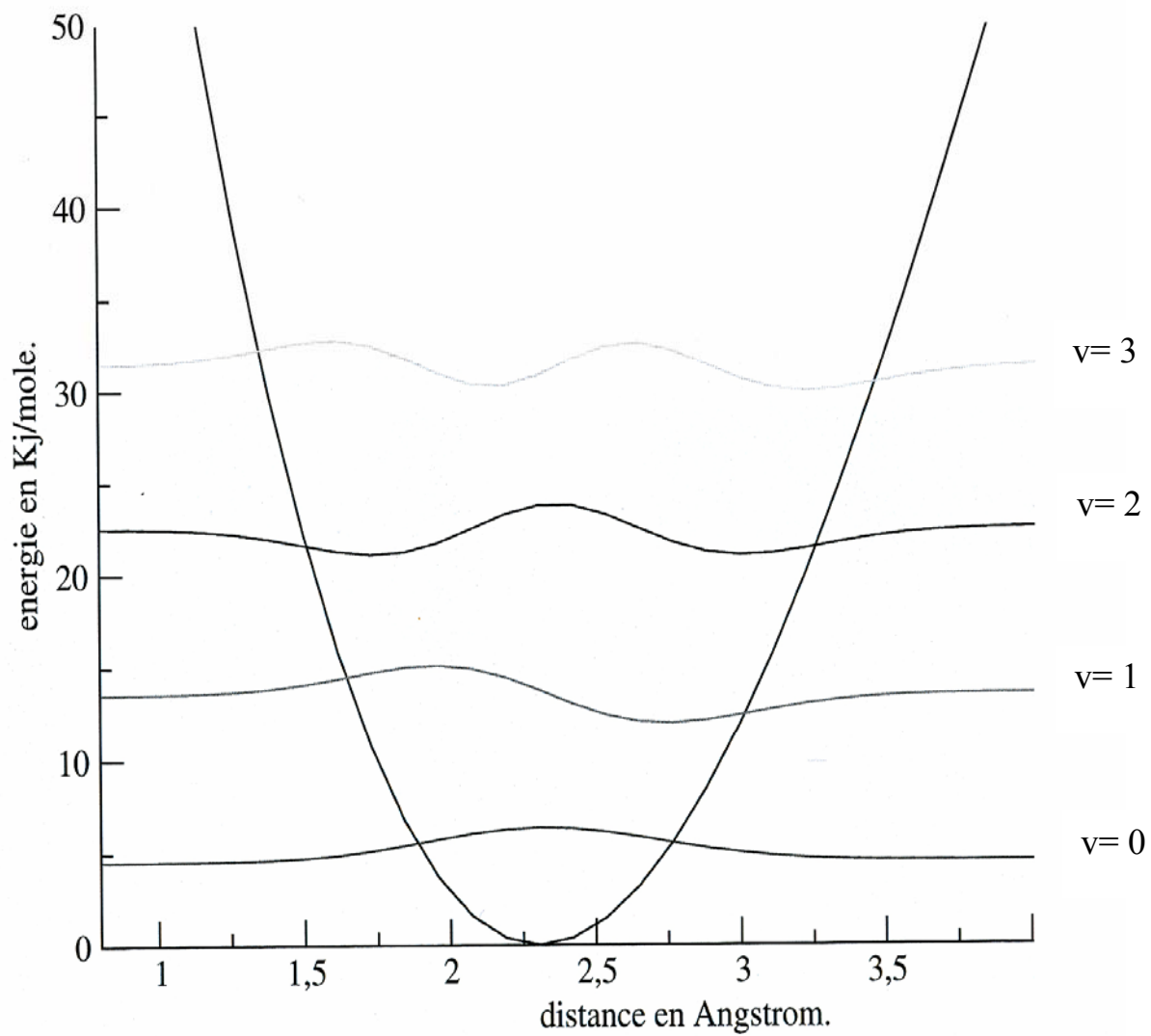


Figure 4 : courbe d'énergie potentielle du niveau électronique fondamental du radical PS au niveau PBE0/6-31+G(d).

III.8 Conclusion

Les meilleurs résultats pour la fréquence de vibration fondamentale ν_e du radical PO, sont donnés par : B3LYP/6-31G* et CCSD(T)/aug-cc-pVQZ.

Tandis que les calculs ROHF et GVB sous-estiment les distances à l'équilibre r_e (PO), les méthodes B3LYP, CASSCF, CCSD et MP2 les surestiment. La distance r_e (PO) obtenue au niveau CCSD/cc-pVQZ est en bon accord avec la valeur expérimentale.

L'énergie de dissociation D_e (PO) est décrite de façon correcte par la méthode CCSD(T)/aug-cc-pVQZ.

Les résultats de r_e (PO⁺) aux niveaux GVB(2) et GVB(3) sont satisfaisants ; les déviations par rapport à la donnée expérimentale sont respectivement 0.25% et 0.28%.

Le meilleur résultat de la fréquence de vibration ν_e (PO⁺) est obtenu au niveau CCSD(T)/aug-cc-pVQZ. Les calculs B3LYP sont en bon accord avec la valeur expérimentale ; ils sont à 18 cm⁻¹ (1.3%) au-dessus de celle-ci.

L'énergie de dissociation D_e (PO⁺) au niveau CCSD(T)/aug-cc-pVQZ est en bon accord avec l'expérience.

La méthode GVB(3)/6-31G* donne une distance à l'équilibre r_e (PO⁻) en bon accord avec la donnée expérimentale ; l'écart est de 0.0024 Å (0.15%) par rapport à celle-ci.

Les fréquences de vibration ν_e (PO⁻) obtenues aux niveaux B3LYP sont en très bon accord avec la valeur expérimentale.

L'énergie de dissociation D_e (PO⁻) obtenue aux niveaux CCSD est en bon accord avec la valeur expérimentale et plus particulièrement au niveau CCSD/cc-pVQZ où la donnée expérimentale est reproduite.

L'augmentation de la base a peu d'effet sur les méthodes.

Bibliographie

- [1] K. Dressler and E. Miescher, Proc. Phys. Soc., (1955), A, 68, 542.
- [2] K. Dressler, Helv. Phys. Acta, (1955), 28,563.
- [3] K. K. Durga and P. T. Rao, Indian J. Phys., (1958), 32, 223.
- [4] C.V. V. S. N. K. Santaram and P. T. Rao, Z. Phys.,(1962), 168, 553.
- [5] B. Coquart, C. Couet, H. Guenebaut, M. Lazillière and T. A. Ngo, Can. J. Phys., (1972), 50, 1014.
- [6] R.D : Verma and S. S. Jois, Can. J. Phys., (1973), 51, 322.
- [7] S. N. Ghosh and R. D. Verna, J. Mol. Spectrosc., (1978), 72, 200.
- [8] K. Kawaguchi, S. Saito and E. Hirota, J. Chem. Phys., (1983), 79, 629.
- [9] K. S. Rao, Can. J. Phys., (1958), 36, 1526.
- [10] N. L. Singh, Can. J. Phys., (1959), 37, 136.
- [11] J. E. Butler, K. Kawaguchi and E. Hirota, J. Mol. Spectrosc., (1983), 101, 161.
- [12] S. Bailleux, M. Bogey , C. Demuynck, Y. Liu and A. Walters, J. Mol. Spectrosc., (2002), 216, 465.
- [13] P. B. Davies and B. A. Thrush, Proc. R. Soc., London, (1968), A, 302, 243.
- [14] R. J. Van Zee and A. U. Khan, J. Appl. Phys., (1982), 53, 143
- [15] M. E. Fraser and D. H. Stedman, J. Chem. Soc. Faraday Trans., (1983), 79, 527.
- [16] M. E. Fraser, D. H. Stedman and T. M. Dunn, J. Chem. Soc. Faraday Trans., (1984), 80, 285.
- [17] J. S. Chou, D. S. Sumida and C. Wittig, J. Chem. Phys., (1985), 82, 1376.
- [18] B. Coquart, N. T. Anh, C. Couet , H. Guenebaut, C. R. Acad. Sci. Paris, (1970), B, 270, 1227
- [19] B. Coquart, N. T. Anh, C. Couet and H. Guenebaut, C. R. Acad. Sci. Paris, (1970), C, 270,150, 776, 1702.
- [20] B. Coquart, N. T. Anh, and C. Couet , C. R. Acad. Sci. Paris, (1970), C, 271, 708.
- [21] C. Couet, M. Lazillière and H. Guenebaut, Acad. Sci. Paris, (1971), C, 272, 425.
- [22] R.D. Verma and M. N. Dixit, Can. J. Phys., (1968), 46, 2079.
- [23] R. D. Verma, Can. J. Phys., (1970), 48, 2391.
- [24] R. D. Verma, M. N. Dixit, S. S. Jois, S. Nagaraj and S. R. Singhal, Can. J. Phys., (1971), 49, 3180.

- [25] S. N. Ghosh and R. D. Verma, *J. Mol. Spectrosc.*, (1978), 73, 266.
- [26] R. D. Verma and S. R. Singhal, *Can. J. Phys.*, (1975), 53, 411.
- [27] S. N. Ghosh and R. D. Verma, *J. Mol. Spectrosc.*, (1978), 72, 200.
- [28] J. Drowart, C. E. Myers, R. Swarc, A. Vander Auwera-Mathieu and O. M. Uy, *J. Chem. Soc.*, (1972), *Faraday Trans.*, II, 68, 1749.
- [29] M. Lazillière and M. E. Jacox, *J. Mol. Spectrosc.*, (1980), 79, 132.
- [30] R. Cornet, I. Dubois and Y. Houbrechts, *J. Phys. B*, (1977), 10, L415.
- [31] K. N. Wong, W. R. Anderson, A. J. Kotlar and L. J. Decker, *J. Chem. Phys.*, (1986), 84, 81.
- [32] M. A. A. Clyne and M. C. Heaven, *Chem. Phys.*, (1981), 58, 145.
- [33] R. C. Sausa, A. W. Mikziolk and S. R. Long, *J. Phys. Chem.*, (1986), 90, 3994.
- [34] H. Kanata, S. Yamamoto and S. Satto, *J. Mol. Spectrosc.*, (1988), 131, 89.
- [35] H. B. Qian, *J. Mol. Spectrosc.*, (1995), 174, 599.
- [36] H. B. Qian, P. B. Davies and P. A. Hamilton, *J. Chem. Soc.*, *Faraday Trans.*, (1995), 91, 2993.
- [37] P. L. Fast, M. L. Sanchez and D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.*, (1999), 111, 2921.
- [38] J. M. L. Martin, A. Sundermann, P. L. Fast and D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.*, (2000), 113, 1348.
- [39] J. M. Dyke, A. Morris and A. Ridha, *J. Chem. Soc.*, *Faraday Trans. 2*, (1982), 78, 2077.
- [40] R. H. Petrmichl, K. A. Peterson and R. C. Woods, *J. Chem. Phys.*, (1991), 94, 3504.
- [41] P. F. Zittel and W. C. Lineberger, *J. Chem. Phys.*, (1976), 65, 1236.
- [42] R. A. Morris and A. A. Viggiano, *J. Chem. Phys.*, (1998), 109, 4126.
- [43] Y. Kabbadj and J. Lievin, *Phys. Scr.*, (1989), 40, 259.
- [44] R. S. Mulliken and B. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, (1971), 93, 6738.
- [45] L. L. Lohr, *J. Chem. Phys.*, (1984), 88, 5569.
- [46] F. Ackermann, H. Lefebvre-Brion and A. L. Roche, *Can. J. Phys.*, (1972), 50, 692.
- [47] A. L. Roche and H. Lefebvre-Brion, *J. Chem. Phys.*, (1973), 59, 1914.
- [48] T. J. Tseng and F. Grein, *J. Chem. Phys.*, (1973), 59, 6563.
- [49] F. Grein and A. Kapur, *J. Chem. Phys.*, (1983), 78, 339.

- [50] D. E. Woon and T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* (1994), 101, 8877.
- [51] G. De Broukere, *J. Phys. B*, (1999), 32, 5415.
- [52] G. De Broukere, *Chem. Phys.*, (2000), 262, 211.
- [53] D. B. Boyd and W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, (1967), 46, 910.
- [54] C. W. Bauschlicher, *J. Phys. Chem.*, (1999), A, 103, 111216.
- [55] N. R. Brinkmann, G. S. Tschumper and H. F. Schaeffer, *J. Chem. Phys.*, (1999), III, 110, 6240.
- [56] L. Adamowicz, R. J. Bartlett, J. S. Kwiatkowski and W. B. Person, *Theor. Chim. Acta.*, (1988), 73, 135.
- [57] A. Spielfiedel and N. C. Handy, *Phys. Chem. Phys.*, (1999), 1, 2401.
- [58] P. A. Martin and M. Feher, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, (2001), 540, 139.
- [59] M. W. Wong and L. Radom, *J Phys. Chem.*, (1990), 94, 638.
- [60] K. A. Peterson and R. C. Woods, *J. Chem. Phys.*, (1988), 89, 4929.
- [61] K. A. Peterson and R. C. Woods, *J. Chem. Phys.*, (1990), 92, 6061.
- [62] G. Maroulis, C. Makris and R. Erens, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, (1998), 424, 257.
- [63] P.J. Bruna and F. Grein, *J. Phys.*, (1990), 93, 1876.
- [64] K. A. Peterson and R. C. Woods, *J. Chem. Phys.*, (1990), 93, 1876.
- [65] J. Kalcher, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (2002), 4, 3311.
- [66] R. E. Easton, D. J. Giesen, A. Welch, C. J. Cramer and D. G. Truhlar, *Theor. Chim. Acta*, (1996), 93, 281.
- [67] P. N. Ghosh, G. N. Ball *Z. Phys.*, (1928), 51, 395
- [68] J. Curry, L. Herzberg, G. Herzberg, *Z. Phys.*, (1933), 86, 348.
- [69] Y. MOUSSAOUI, 1991, thèse pour l'obtention du grade de Magister en Chimie. Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, Algeria.
- [70] A. P. Scott, L. Radom, *J. Phys. Chem.*, (1996), 100, 16502
- [71] Y. MOUSSAOUI, O. OUAMERAL, G. R. De Maré, *Int. Reviews in Physical Chemistry*, (2003), Vol. 22, N° 4, 641-675.

CHAPITRE IV

Photochimie du propène

IV.1 Introduction.

Le propène (**I**) est un intermédiaire très important dans beaucoup de processus chimiques et industriels [1]. Il est formé probablement par les décharges de la couronne de la troposphère de Titane [2-4].

La photochimie directe du propène (**I**) a été étudiée à différentes longueurs d'onde : $\lambda = 123.6$ nm [16,31-33], $\lambda = 147.0$ nm [16, 32,34], $\lambda = 163.3$ nm [17] et $\lambda = 184.9$ nm [35,36].

Dans la photolyse du propène à $\lambda = 184.9$ nm, les réactions (1) et (4) (p.66) sont plus importantes. La rupture d'une liaison $\alpha(\text{C-H})$ exige beaucoup plus d'énergie que pour la liaison $\beta(\text{C-H})$ ou $\alpha(\text{C-C})$. La détermination des rendements peut-être influencée négativement par photolyse secondaire de produits et/ ou par nouvel arrangement structural des radicaux avant ou pendant la recombinaison [19,36].

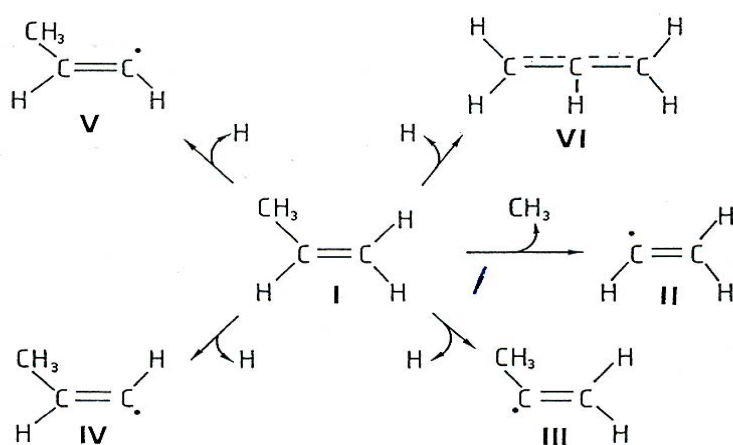


Figure 1. Processus de dissociation unimoléculaire du propène (**I**) impliquant la rupture d'une seule liaison.

La figure (1) montre le processus de dissociation unimoléculaire du propène (**I**) impliquant la rupture d'une seule liaison. On a utilisé la méthode de l'appariement parfait de la liaison de valence généralisée {General Valence Bond Perfect-Pairing

(GVB-PP)[5] pour étudier le comportement structural, l'énergie et le moment dipolaire le long des coordonnées des réactions (1) et (2). G.R. De Maré et al. [6,7] ont utilisé la même méthode GVB-PP[5,58] pour suivre les coordonnées de réaction dans la rupture de la liaison C-H en position α $\{\alpha$ (C-H) $\}$ du propène (**I**), conduisant à la formation du trans- ou cis-propen-1-yl (**IV** ou **V**).

Pour différentes raisons, les mécanismes des réactions thermiques [8-15] et photochimiques [16-23, 28-35] ne sont pas complètement élucidés; les plus importantes sont :

- le grand nombre de produits même aux basses températures [15].
- la réactivité des produits photochimiques initiaux, particulièrement à haute énergie du photon [16-17].

Aux températures basses et aux hautes pressions plus au moins modérées, l'initiation majeure dans la pyrolyse du propène (**I**) est la réaction de disproportion bi moléculaire conduisant aux radicaux isopropyl et allyl (**VI**) [13]. Cependant, Hidaka et al [8] trouvent que y compris les réactions unimoléculaires (1) et (4) à (6) dont le mécanisme est nécessaire dans l'interprétation des résultats obtenus pour la pyrolyse à de basses pressions et à de hautes températures.

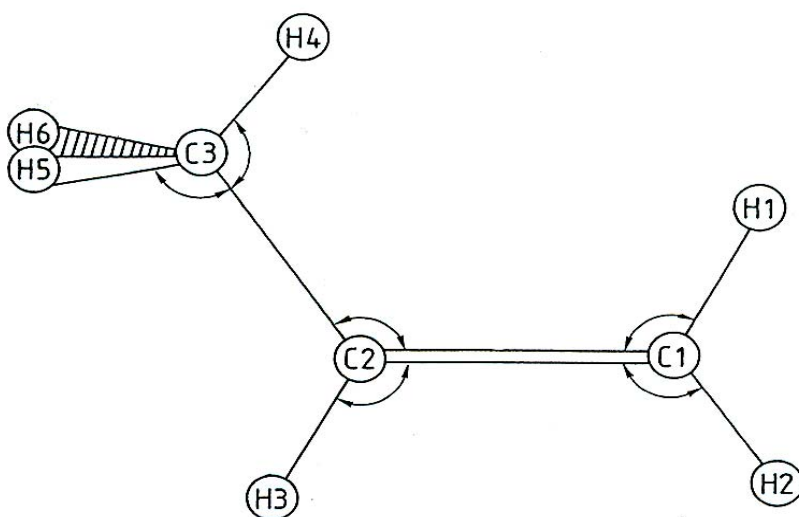


Figure 2. Numérotation des atomes utilisés dans le texte.

- (1) propène (**I**) \Leftrightarrow CH₃ + Vinyl (**II**)
- (2) propène (**I**) \Leftrightarrow H + propèn-2-yl (**III**)
- (3) 2 (**I**) \rightarrow isopropyl + allyl (**VI**)
- (4) **I** \rightarrow H + **VI**
- (5) **I** \rightarrow CH₄ + C₂H₂
- (6) **I** \rightarrow H₂ + C₃H₃

Dans le cadre de ce travail nous nous sommes intéressé uniquement aux réactions (1) et (2).

IV.2 Résultats et discussion

IV.2.1 Elimination d'un radical méthyl :

- propène (**I**) \Leftrightarrow CH₃ + Vinyl (**II**)

Les paramètres géométriques (distances et angles) expérimentaux [47] et théoriques obtenus avec l'optimisation de géométrie au niveau GVB (9)/STO-3G (couche de valence complète) de la structure du propène **I** ainsi que pour les valeurs fixes $r(\text{C2-C3}) = 1.8 ; 3.0 \text{ et } 10.0 \text{ \AA}$ sont portés dans le tableau 1 (p.72). Il est à noter que les longueurs de liaisons optimisées pour le propène au niveau GVB(9)/STO-3G sont supérieures à celles obtenues avec les calculs HF/STO-3G [7].

La géométrie de CH₃, la longueur de la double liaison C₁=C₂, les angles de liaison H₃-C₂=C₁ et C₁=C₂-C₃ subissent les plus grandes variations lorsque C₃ s'éloigne de sa position d'équilibre $\{r(\text{C2-C3}) = 1.5427 \text{ \AA}\}$. Les liaisons C-H optimisées dans CH₃ sont inégales, cela correspond à la symétrie C_s observée expérimentalement dans la structure **I** [48,49]. Cependant, le méthyle CH₃ garde la même symétrie C_s à la distance $r(\text{C2-C3}) = 10.0 \text{ \AA}$.

Les courbes représentant la variation des paramètres géométriques optimisés en fonction de $r(\text{C2-C3})$ sont portées sur la figure 3 (p.73). La distance $r(\text{C2-C3})$ augmente jusqu'à approximativement 2.7 Å, l'angle apparent C₁-C₂=C₃ décroît lentement, puis la variation de l'angle devient irrégulière jusqu'à $r(\text{C2-C3}) \approx 3.5 \text{ \AA}$ et reste constante pour les grandes distances.

La liaison C2=C1 est approximativement 0.01 Å plus petite dans la structure **II** que dans **I**. Une baisse semblable a été prédite pour la double liaison en allant de l'éthylène jusqu'à la structure **II** [6,49] et en partant de la structure **I** jusqu'à la structure **IV** ou **V** [7].

La courbe supérieure sur la figure 4 (p.73) montre la variation de l'énergie relative calculée au niveau GVB (9) en fonction de r (C2-C3). La courbe varie lentement jusqu'à ce qu'elle atteigne un palier correspondant à une énergie de dissociation D_e égale à 499.1 kJ.mol⁻¹. Elle est approximativement 55 kJ.mol⁻¹ inférieure à celle prévue par l'enlèvement de l'atome d'hydrogène primaire de C1 dans la structure **I**, pour le même niveau théorique [7]. Ces données prévoient aussi qu'il n'y a aucune énergie d'activation pour recombiner CH3 avec le vinyl.

V.2.2 Elimination d'un atome d'hydrogène



Les résultats de l'optimisation de géométrie au niveau GVB (9)/STO-3G pour des valeurs fixes $r(\text{H3-C2}) = 1.8, 3.0$ et 10.0 Å sont portés sur le tableau 1 (p. 72).

Les deux longueurs de liaison C-C et l'angle C1=C2-C3 subissent les plus grandes variations lorsque la liaison H3-C2 s'éloigne de sa position d'équilibre optimisée $\{r(\text{H3-C2}) = 1.1032 \text{ Å}\}$ (tableaux 1 (p. 72) et fig.5 (p74)). Les autres paramètres géométriques restent presque constants.

Il est à noter que si $r(\text{H3-C2})$ augmente, H3 reste dans le plan C1=C2-C3 et se déplace dans l'espace au-dessus de la double liaison. C'est probablement la particularité de la rupture de la liaison C-H dans les oléfines ; situation similaire observée dans le détachement d'un hydrogène dans l'éthylène [6] ainsi que l'élimination d'un hydrogène primaire dans le propène [7].

L'augmentation de l'angle de liaison C1=C2-C3 de 124.4 à 133.3 ° correspond au mouvement du groupe CH3 dans l'espace qui sera occupé par l'électron libre.

La cohérence des résultats GVB (9) aux longues distances internucléaires H3-C2 a été testée en portant la géométrie optimisée au moyen de ROHF-GVB(8)/STO-3G

dans la structure **III**. Néanmoins, de faibles différences sont observées entre les paramètres géométriques correspondants dans la structure **III** et la structure **I** allongée.

La valeur de l'énergie de dissociation D_e (C2-H3) au niveau GVB (9) pour la structure **I** est plus petite que les énergies de dissociation: $\{D_e$ (C1-H1)= 555.8 kJ.mol⁻¹ [7], D_e (C1-H2)= 554.8 kJ.mol⁻¹ [7] et aussi pour la dissociation de l'éthylène en H + **II** ($D_e=549.3$ kJ.mol⁻¹) [6]} obtenues avec les mêmes calculs théoriques. En effet, comme la liaison H3-C2 s'allonge, l'énergie relative augmente doucement jusqu'à ce qu'elle atteigne un palier correspondant à une énergie de dissociation 543.6 kJ.mol⁻¹(fig.6). Aussi, il n'y a aucune énergie d'activation pour le chemin inverse, à savoir la capture d'un atome H par la structure **III**. Cela paraît général pour la méthode GVB-PP concernant les courbes d'énergie potentielle pour ces réactions, mêmes si les paires de corrélation incluent les plus importantes parties de valence [6].

Bien que la dispersion dans les données expérimentales pour la dissociation C-H dans l'éthylène est importante, comme cela est indiqué dans la littérature $\{D_0(\text{CH}_2\text{CH-H})= 459.0 \pm 3.5$ KJ.mol⁻¹ [50] et 488.3 ± 5.0 KJ.mol⁻¹ [51]} ; il est évident que l'énergie de dissociation D_e prédite au-dessus est trop haute. Utilisant les différentes méthodes GVB et CI, WU et Carter [49] ont obtenu une valeur $D_e(\text{CH}_2\text{CH-H})$ variant entre 436.0 et 490.3 KJ.mol⁻¹, ces valeurs sont à l'intérieur de la limite des valeurs expérimentales. Ils ont utilisé beaucoup plus de niveaux théoriques que ceux de notre étude avec GVB. Calculer assez de points le long de la coordonnée de la réaction demanderait beaucoup de temps de calcul, ce qui reviendrait très cher.

IV.3 Calculs GVB(7).

Les énergies relatives en fonction de $r(\text{C2-C3})$ et $r(\text{H3C2})$ sont représentées sur les figures 4 (p.73) et 6 (p.74) pour comparaison avec les résultats GVB(9). Alors que les formes des courbes pour les énergies relatives sont semblables à celles obtenues avec les optimisations au niveau GVB(9), les énergies de dissociation D_e sont abaissées approximativement de 100 kJ.mol⁻¹, à 392.6 et 435.7 kJ.mol⁻¹ pour les chemins (1) et (2) respectivement. Un abaissement semblable pour D_e (C1-H1) et D_e (C1-H2) a été observé en allant de GVB (9) à GVB(7) [7].

IV.4 Surfaces d'énergie réduite E_R pour le propène.

Les calculs obtenus pour les énergies potentielles en utilisant plusieurs méthodologies génératrices d'orbitales moléculaires et un ensemble de différentes bases, peuvent être comparés en utilisant une énergie réduite E_R donnée par l'expression :

$$E_R = (E_\infty - E_r) / D_e [7,52].$$

où : E_r est l'énergie relative calculée à la distance inter-atomique 'r'.

$E_r = 0$ à la distance d'équilibre r_e .

D_e est l'énergie de dissociation déterminée à l'équilibre.

Les tracés de l'énergie réduite E_R et $\text{Ln } E_R$ en fonction des coordonnées de réactions $\{r(\text{C2-C3}), r(\text{H3-C2})\}$ pour une série d'optimisation GVB(9) et GVB(7) sur le propène sont montrées sur la figure 7 (p.75). En augmentant la distance internucléaire, le tracé de $\text{Ln } E_R$ en fonction de r devient linéaire. Cela se produit aussi quand on emploie l'équation de Morse, $E_R = 2 \exp\{-B(r-r_e)\} - \exp\{-2B(r-r_e)\}$. La pente $d(\text{Ln } E_R)/dr$ approche la valeur de $-B$ à longues distances ; où $B = (k/2D_e)^{1/2}$ et k représente la constante de force. La linéarité résultante peut être utilisée comme critère pour la validité des résultats. Il devrait être noté que plusieurs schémas de modélisation de la dynamique moléculaire ont assumé des linéarités exponentielles à de grandes longueurs de liaisons [53,54]. Une telle linéarité est attendue pour la rupture de la liaison parce que plusieurs formes d'intégrales impliquées dans les calculs des énergies d'interaction à longues distances contiennent des termes exponentiels [55]. La linéarité de $\text{Ln } E_R$ en fonction de $r(\text{C-H})$ a été observée dans la rupture de la liaison C-H dans le méthane [52], l'éthylène [6], dans les liaisons primaires C1-H1 et C1-H2 dans le propène [7].

Les pentes $d\{\text{Ln } E_R/dr(\text{C2-C3})\}$ correspondant à la constante de Morse B sont ; -3.63 et -2.57 \AA^{-1} à la distance $r = 3 \text{\AA}$ pour les courbes GVB(9) et GVB(7), respectivement. A la distance $r(\text{H3-C2}) = 3 \text{\AA}$, les valeurs de $d(\text{Ln } E_R)/dr$ sont -3.73 et -2.76 \AA^{-1} pour les courbes GVB(9) et GVB(7), respectivement. Bien que ces valeurs soient toutes plus grandes que la constante de Morse normale B (1.8-1.9 \AA^{-1}) [53], elles sont dans la même gamme que celles trouvées pour les autres calculs STO-3G [6, 7,52].

IV.5 Résultats CCSD/cc-pVDZ.

Les calculs CCSD donnent $D_e = 427.6$ et $460.5 \text{ KJ.mol}^{-1}$ pour les chemins (1) et (2) (p.66). Ces énergies de dissociation D_e se situent entre celles obtenues à partir des calculs GVB(9) et GVB(7). Utilisant la même méthode et les mêmes bases, Wilson et al. [56] ont obtenu des énergies de dissociation pour les molécules N_2 et HF , inférieures à celles données par l'expérience. La variation de la dimension de la base entraîne une augmentation de l'énergie de dissociation pour les deux molécules. Cela pourrait indiquer que les énergies de dissociation pour les réactions (1) et (2) sont plus élevées que celles données par les résultats CCSD.

IV.6. Moments dipolaires.

Dans la référence [6], il a été conclu que les calculs GVB et MCSCF concernant la rupture de la liaison C-H ; le moment dipolaire pourrait être utilisé comme un critère pour prédire si les calculs sont valides et aussi prédire la distance pour laquelle il y a interaction ou non ; entre les différentes espèces. Une même conclusion peut être faite à partir de nos résultats pour la liaison $r(\text{H3-C } 2)$ (fig.6) (p.74).

En augmentant la distance $r(\text{H3-C}2)$, les calculs du moment dipolaire aux niveaux GVB(9) et GVB(7) atteignent un maximum (0.44 et 0.76 D , respectivement) pour la valeur de la distance inter atomique $r(\text{H3-C}2) \cong 2.2 \text{ \AA}$ avant qu'ils ne deviennent constants pour la valeur $r(\text{H3-C}2) \geq 3.5 \text{ \AA}$.

Le moment dipolaire pour la structure **I** à l'équilibre, calculé avec la méthode GVB(9) est 0.168 D comparé à la valeur expérimentale 0.366 D [57]. Si l'on peut ajuster simplement la valeur calculée à la valeur l'expérimentale; le moment dipolaire de la structure **III** devrait être égal à 0.96 D et il est supérieur aux valeurs prédites 0.53 et 0.81 D pour les structures **VI** et **V**, respectivement [7]. En utilisant le même raisonnement pour les calculs au niveau GVB(7), on obtient 1.65 , 1.09 et 1.41 D pour les structures **III**, **IV** et **V**, respectivement. Ces valeurs sont considérablement plus grandes que celles obtenues avec la méthode GVB (9) ; probablement, les vraies valeurs se situeraient entre ces deux résultats.

IV.7. Conclusion

Le résultat principal de ce travail est le comportement des surfaces d'énergie potentielle pour la rupture des liaisons secondaires H3-C2 et C2-C3 dans le propène, qui est similaire à ceux des ruptures de la liaison C-H dans l'éthylène [6], le méthane [52], et la liaison primaire α (C-H) dans le propène [7]. Le comportement des courbes de l'énergie réduite E_R ressemble à celui trouvé pour l'éthylène [6] ; il est indépendant de l'optimisation de la géométrie. L'élimination de la liaison secondaire dans le propène nécessite approximativement 2 à 3% moins d'énergie que l'élimination des liaisons primaires α (C-H). Aussi, comme le résultat était prévisible, la réaction (1) nécessite environ 11% moins d'énergie que la rupture des liaisons primaires α (C-H). Il est intéressant de noter dans le cas de l'éthylène, le départ de l'atome H est prédit à se déplacer vers l'espace au-dessus de la double liaison C-C, en reflétant probablement l'attraction des électrons π .

Tableau 1. Géométries optimisées du: propène (**I**), le radical vinyl (**II**), le radical propen-2-yl (**III**), et pour les structures avec $r(\text{C2}-\text{C3})$ ou $r(\text{H3}-\text{C2}) = 1.8, 3.0$ et 10.0 \AA , respectivement. Le moment dipolaire (μ (D)) et la différence d'énergie (ΔE (kJ/mol)).

| Paramètres | I | | | I \leftrightarrow CH₃ + II | | | I \leftrightarrow H + III | | | II | III |
|---|-------------------------|-------------|-------------|--|--------|--------|--|-------------|-------------|-----------|-------------|
| | exp [47] | CCSD | GVB9 | GVB9 | | | GVB9 | | | CCSD | CCSD |
| $r(\text{C1}=\text{C2})$ | 1.336 ± 0.004 | 1.3468 | 1.3484 | 1.3455 | 1.3378 | 1.3373 | 1.3439 | 1.3383 | 1.3381 | 1.3184 | 1.3303 |
| $r(\text{C2}-\text{C3})$ | 1.501 ± 0.004 | 1.5103 | 1.5427 | 1.8 | 3.0 | 10.0 | 1.5363 | 1.5305 | 1.5303 | — | 1.4898 |
| $r(\text{H1}-\text{C1})$ | 1.091 ± 0.003 | 1.0980 | 1.1001 | 1.0998 | 1.1001 | 1.1002 | 1.1003 | 1.1002 | 1.1001 | 1.0981 | 1.1047 |
| $r(\text{H2}-\text{C1})$ | 1.081 ± 0.003 | 1.0962 | 1.0999 | 1.1003 | 1.1005 | 1.1005 | 1.0989 | 1.0996 | 1.0996 | 1.1035 | 1.0972 |
| $r(\text{H3}-\text{C2})$ | 1.090 ± 0.003 | 1.1004 | 1.1032 | 1.1024 | 1.1000 | 1.0996 | 1.8 | 3.0 | 10.0 | 1.0947 | — |
| $r(\text{H4}-\text{C3})$ | 1.085 ± 0.004 | 1.1042 | 1.1064 | 1.1056 | 1.1006 | 1.0999 | 1.1073 | 1.1073 | 1.1074 | — | 1.1099 |
| $r(\text{H}(5,6)-\text{C3})$ | 1.088 ± 0.014 | 1.1063 | 1.0956 | 1.0939 | 1.0889 | 1.0883 | 1.0955 | 1.0958 | 1.0959 | — | 1.1046 |
| $\angle \text{C1}=\text{C2}\text{C3}$ | 124.3 ± 0.3 | 124.7 | 124.4 | 122.4 | 119.1 | 119.2 | 129.4 | 133.1 | 133.3 | — | 137.5 |
| $\angle \text{H1}\text{C1}=\text{C2}$ | 120.5 ± 0.3 | 121.4 | 122.0 | 122.2 | 121.8 | 121.7 | 121.3 | 122.2 | 122.2 | 121.3 | 121.0 |
| $\angle \text{H2}\text{C1}=\text{C2}$ | 121.5 ± 0.3 | 121.5 | 121.8 | 121.7 | 122.1 | 122.2 | 122.4 | 121.7 | 121.7 | 121.9 | 122.1 |
| $\angle \text{H3}\text{C2}=\text{C1}$ | 119.0 ± 0.3 | 118.9 | 119.9 | 123.2 | 130.7 | 131.2 | 117.5 | 116.5 | 116.5 | 135.8 | — |
| $\angle \text{H4}\text{C3}\text{C2}$ | 111.2 ± 0.3 | 111.2 | 110.8 | 108.4 | 101.8 | 101.1 | 110.2 | 110.4 | 110.5 | — | 110.3 |
| $\angle \text{H}(5,6)\text{C3}\text{C2}$ | 109.2 | 110.9 | 110.6 | 108.5 | 101.7 | 100.9 | 110.8 | 110.8 | 110.8 | — | 111.0 |
| $\angle \text{H}(5,6)\text{C3}\text{C2}\text{C1}$ | ± 120.5 | ± 120.6 | ± 120.5 | — | — | — | ± 120.2 | ± 120.3 | ± 120.3 | — | ± 120.0 |
| $\mu(\text{D})$ | 0.364 ± 0.0003 [57] | 0.368 | 0.168 | 0.166 | 0.132 | 0.137 | 0.425 | 0.448 | 0.442 | 0.588 | 0.748 |
| ΔE (kJ/mol) | — | — | 0.0 | 313.8 | 480.6 | 499.1 | 330.2 | 538.8 | 543.6 | 427.6 | 460.5 |

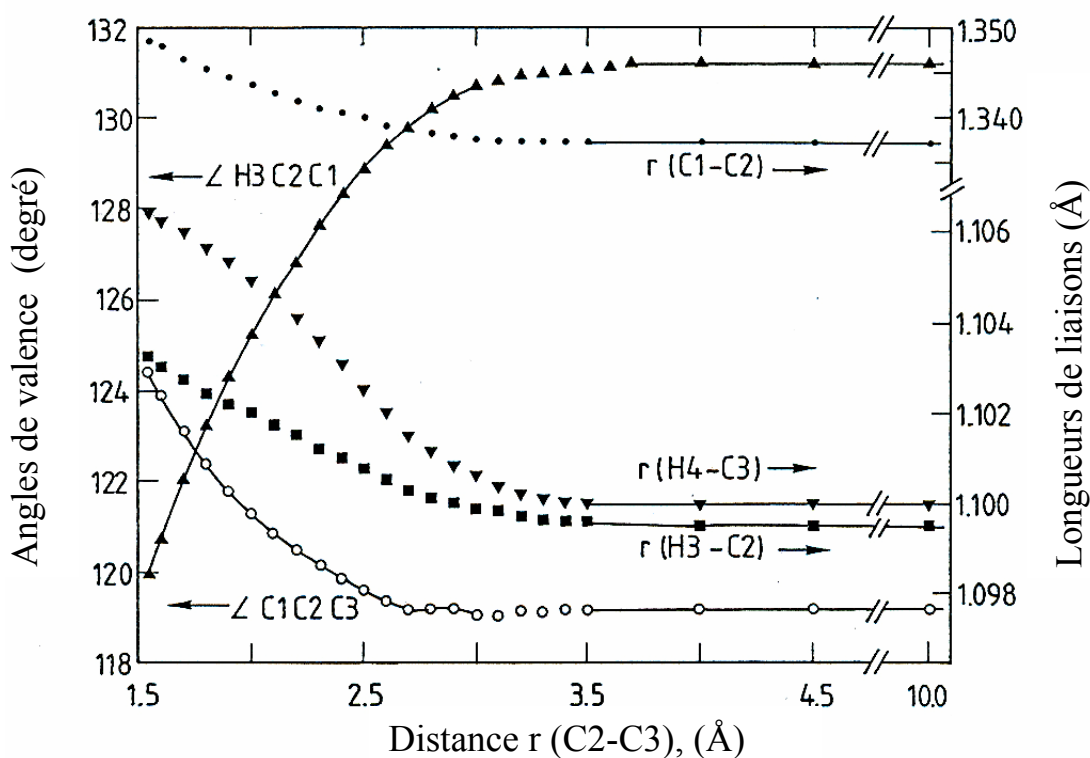


Figure 3. Valeurs optimisées de $r(\text{C1-C2})$ (\bullet), $r(\text{H4-C3})$ (\blacktriangledown), $r(\text{H3-C2})$ (\blacksquare), $\angle \text{H3C2C1}$ (\blacktriangle) et $\angle \text{C1C2C3}$ (\circ) au niveau GVB9, en fonction de la distance internucléaire $r(\text{C2-C3})$ dans **I**. Pour $r(\text{C2-C3}) \geq 3.2 \text{ \AA}$, $\angle \text{C1C2C3}$ reste essentiellement égal aux données initiales.

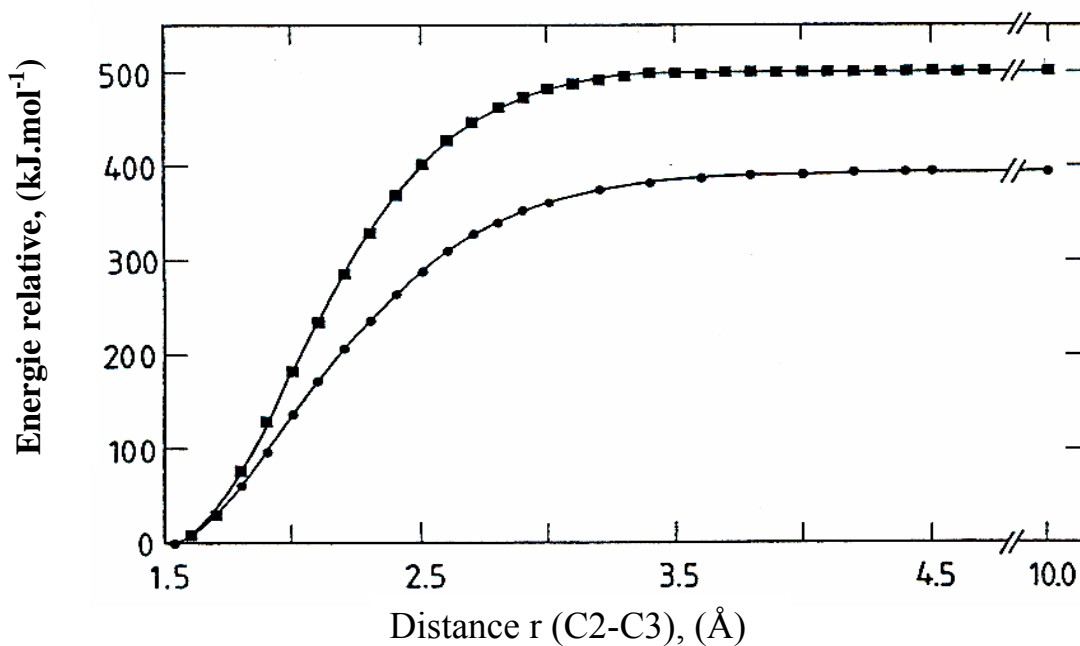


Figure 4 : Energies relatives aux niveaux GVB9 (\blacksquare) et GVB7 (\bullet) ; en fonction de la distance internucléaire $r(\text{C2-C3})$ dans **I**.

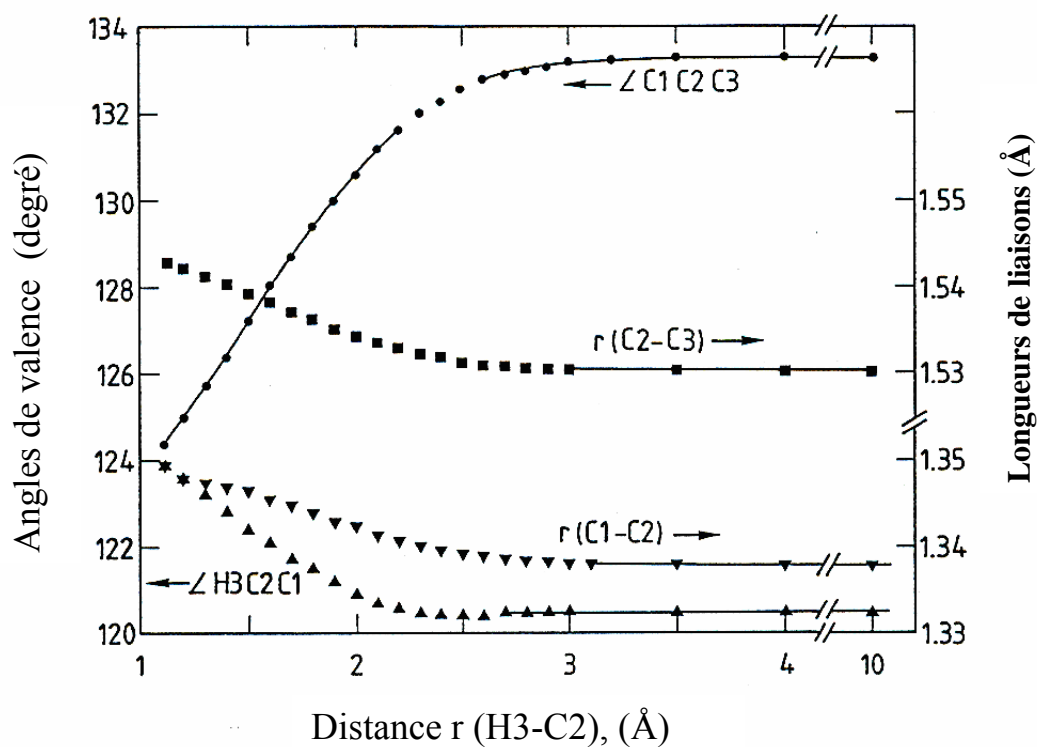


Figure 5 : Valeurs optimisées de $r(C1-C2)$ (\blacktriangledown), $r(C2-C3)$ (\blacksquare), $\angle C1C2C3$ (\bullet) et $\angle H3C2C1$ (\blacktriangle) avec la méthode GVB9 en fonction de la distance internucléaire de H3—C2 dans **I**. Pour $r(H3-C2) > 2.8$ Å, $\angle H3C2C1$ reste essentiellement égal aux données initiales.

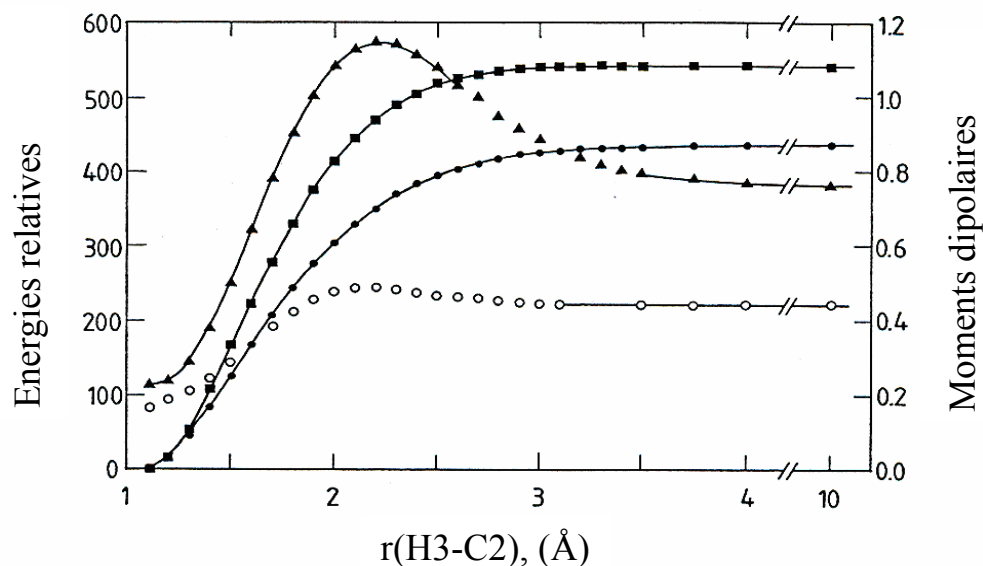


Figure 6 : Energie relative (\blacksquare) et moment dipolaire (\circ) avec le calcul GVB9 ; énergie relative (\bullet) et moment dipolaire (\blacktriangle) avec la méthode GVB7, en fonction de la distance internucléaire H3—C2 dans **I**.

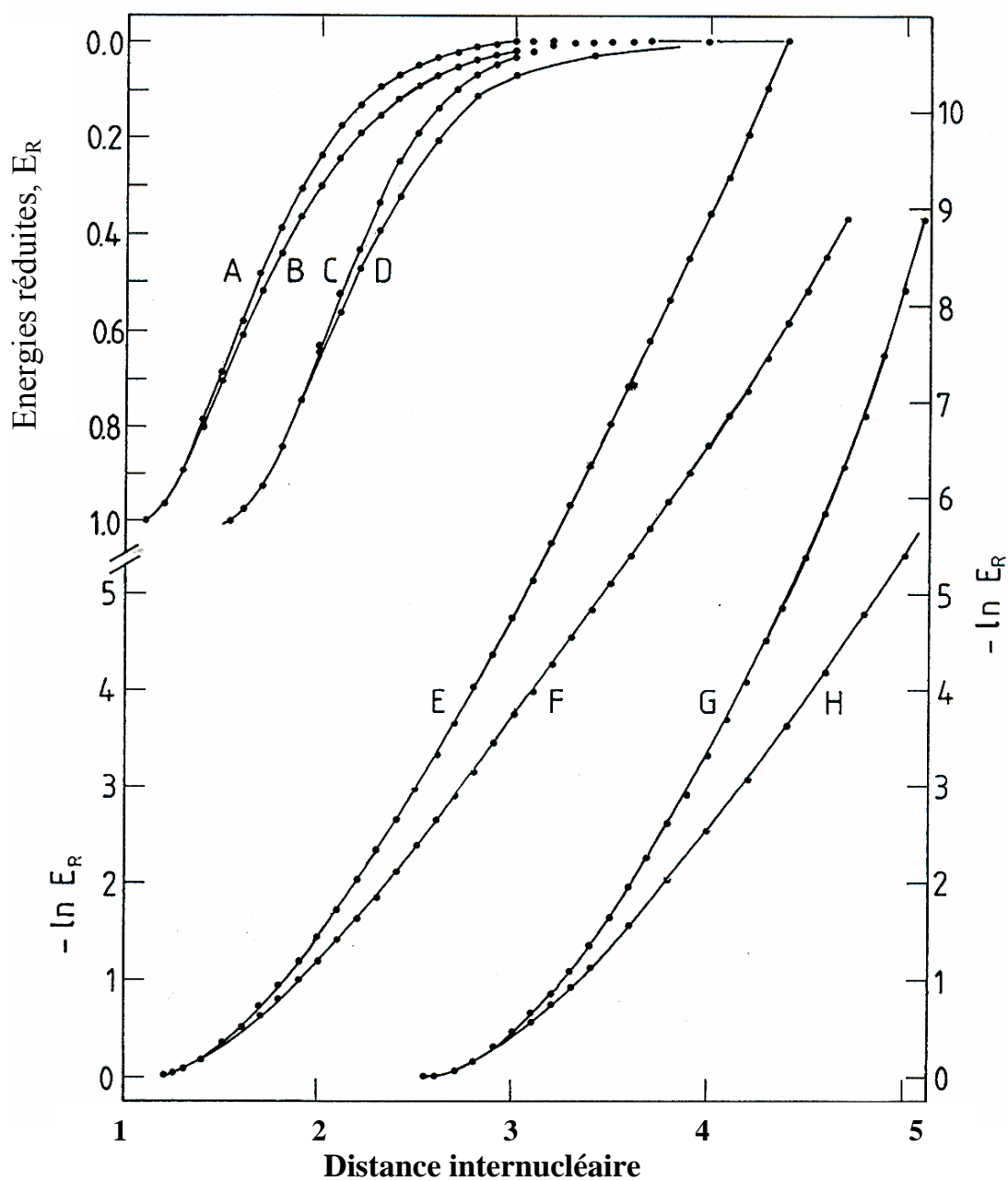


Figure 7. Tracés de E_R (courbes au dessus) et $-\ln E_R$ (courbes au dessous) en fonction de la distance internucléaire le long de la coordonnée des réactions :

I \leftrightarrow H + **III** (A,B,E,F) et **I** \leftrightarrow H + **II** (C,D,G,H).

Courbes A, C, E, G: **GVB9**; Courbes B,D,F,H: **GVB7**.

Bibliographie

- [1] Par exemple voir H. Riihimaki, T. Kangas, P. Suomalainen, H.K. Rreinius, S. Jaaskelainen, M.Haukka, A.O.I. Krause, T.A. Pakkanen and J.T. Pursiainen, *J.Mol. Catalysis A: Chemical*, (2003), 81, 200
- [2] R. Navrro-González and S.I. Ramirez, *adv. Space Res.*, (1997), 19,1121.
- [3] T.W. Scattergood, C.P. McKay, W.J. Boruki, L.P. Giver, H.van Ghyseghem, J.E. Parris and S.L. Miller, *Icarus*, (1989), 81, 413.
- [4] Y.L. Yung, M Allen and J.P. Pinto, *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, (1984), 55, 465.
- [5] F.W. Bobrowicz and W.A. Goddard III. In *Methods of Electronic Structure Theory. Vol.3.* Edited by H.F. Schaefer III, Plenum Press, New York, NY. 1977. pp.79-127.
- [6] G.R. De Maré and E.M. Evleth, *J. Mol. Struct. Theochem.*, (1992), 259, 273.
- [7] G.R. De Maré and E.M. Evleth, R.A. Poirier and G.J. Collin, *Can. J. Chem.*, (1994), 72, 1230.
- [8] Y. Hidaka, T. Nakamura, H. Tanaka, A. Jinno, H. Kawano and T. Higashihara, *Int. J. Chem. Kinet.* (1992), 24, 761.
- [9] W. Tsang, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, (1991), 20, 221.
- [10] V.S. Rao and G.B. Skinner, *J. Phys.Chem.*, (1989), 93, 1869.
- [11] J.H. Kiefer, M.Z. Al-Alami, and K.A. Budach, *J. Phys. Chem.*,(1982), 86, 808.
- [12] A. Burcat, *Fuel*, (1975), 54, 87.
- [13] M. Simon and M.H. Back, *Can. J. Chem.*, (1970), 48, 317.
- [14] G.A. Chappell and H. Shaw, *J. Phys. Chem.*, (1968), 72, 4672.
- [15] A.S. Kallend, J.H. Purnell, and B.C. Gowenlock, *Proc. Roy. Soc. London*, (1967), A300, 120.
- [16] D.A. Becker, H. Okabe, and J.R. McNesby, *J. Phys. Chem.*, (1965), 69, 538.
- [17] G.J. Collin, H. Deslauriers, and J. Deschênes, *Can. J. Chem.*, (1979), 57, 870.
- [18] E.M. Evleth, G.R. De Maré, H.Z. Cao, and G.J. Collin, *J. Photochem. Photobiol., A. Chemistry*, (1996), 100, 35.
- [19] G.J.Collin, *Adv. Photochem.*, (1988), 14, 135 and references cited therein.
- [20] F.P. Lossing, D.G.H. Marsden, and J.B. Farmer, *Can. J. Chem.*, (1956), 34, 791.
- [21] S. Hirokami and S. Sato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, (1970), 43, 2389.

- [22] M. Avrahami and Kebarle, *J. Phys. Chem.*, **(1963)**, 67, 354.
- [23] D.W. Placzek and B.S. Rabinovitch, *Can. J. Chem.*, **(1965)**, 43, 820.
- [24] A. B. Callear and R.J. Cvetanovic, *J. Chem. Phys.*, **(1956)**, 24, 873.
- [25] D.W. Setser, B. S. Rabinovitch, D.W. Placzek, *J. Am. Chem. Soc.*, **(1963)**, 85, 862.
- [26] S. Tsunashima, S-I. Hirokami and S. Sato, *Can. J. Chem.*, **(1968)**, 46, 995.
- [27] S.Sato, *Pure and applied Chemistry*, **(1968)**, 16, 87.
- [28] Sakurai, T. Onism, and K. Tamaru, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **(1971)**, 44, 2990.
- [29] E.V. Waage and B.S. Rabinovitch, *J. Phys. Chem.*, **(1972)**, 76, 1695.
- [30] F. Bernardi, M.A. Robb, H.B. Schlegel and G Tonachini, *J. Am. Chem. Soc.*, **(1984)**, 106, 1198.
- [31] J.A.R. Samson, F.F. Marmo, and K. Watanable, *J. Chem. Phys.*, **(1962)**, 36, 783;
B. Steiner, C.F. Giese and M.G. Inghram, *J. Chem. Phys.*, **(1961)**, 34, 189.
- [32] J. Niedzielski, W. Makulski, and J. Gawlowski, *J. Photochem.*, **(1982)**, 19, 123.
- [33] R. Gordien, Jr., R.D. Doepker and P. Ausloos, *J. Chem. Phys.*, **(1966)**, 44, 3733.
- [34] E. Tsuikow-Roux, *J. Phys. Chem.*, **(1967)**, 71, 2355.
- [35] H. Deslauriers and G.J. Collin, *J. Chim. Phys.*, **(1985)**, 82, 1033.
- [36] G.R. De Maré, G.J. Collin, and H. Deslauriers, *Can. J. Chem.*, **(1995)**, 73, 1267.
- [37] W.R. Rodwell, W.J. Bouma, L. Radom, *Int. J. Quant. Chem.*, **(1980)**, 18, 107
- [38] R.A. Poirier, D. Majlessi, and Th.J. Zielinski, *J. Comput. Chem.*, **(1968)**, 7, 464.
- [39] M.R. Peterson (U. Toronto) and R.A. Poirier, *MONSTERGAUSS* **(1986)**.
- [40] W.J. Hehre, R.F. Stewart, and J.A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **(1969)**, 51, 2657.
- [41] W.J. Hehre, R. Ditchfield, and J.A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **(1972)**, 56, 2257.
- [42] W.C. Davidon. The routine is described in W.C. Davidon and L. Nazareth, *Technicalmemos303 and 306, Applied Mathematics Division, Argonne National Laboratory, Argonne, Il 60439. Mathematical Programming*, 9 **(1975)** 69.
- [43] G.E. Scusria and H.F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.*, **(1989)**, 90, 3700.
- [44] T.H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.*, **(1989)**, 90, 1007.
- [45] E.R. Davidson, *Chem. Phys. Lett.*, **(1966)**, 260, 514.
- [46] Gaussian 03, Revision B.03: M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scusria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N.

- Kudin, J.C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V.Barone, B. Mennucci, M: Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R.Fukuda, J.Hasegawa, M. Ishida, T.Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O.Yazyev, A.J. Austin, R.Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morukuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A. D. Rabuk, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S.Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L.Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, , P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.
- [47] D.R. Lide, Jr.and D. Christensen, *J. Chem. Phys.*, (**1961**), 35, 1374.
- [48] D.C. McKean, *Int. J. Chem. Kinet.*, (**1989**), 21, 445; *ibid.*, *Croatica Chemica Acta*, (**1988**), 61, 447; *ibid.*, *J. Mol. Struct.*, (**1984**), 113, 251.
- [49] C. J. Wu and E.A. Carter, *J. Am. Chem. Soc.*, (**1990**),112, 5893; *ibid.*, *J. Phys. Chem.*, (**1991**),95, 8352.
- [50] K.M. Ervin, S. Gronert, S.E. Barlow, M.K. Gillis, A.G. Harrison, V.M. Bierbaum, C. H. Depuy, W.C. Lineberger and G.B. Ellison, *J. Am. Chem. Soc.*, (**1990**), 112, 5750.
- [51] H. Shiromaru, Y. Achiba, K. Kimura , Y.T. Lee, *J. Phys. Chem.*, (**1987**), 91, 17
- [52] E.M. Evleth and E Kassab, *Chem. Phys. Lett.*, (**1986**), 131, 475.
- [53] C.J. Cobos and J. Troe, *J. Chem. Phys.*, (**1985**), 83, 1010.
- [54] S.C. King, J.F. LeBlanc, and P.D. Pacey, *Chem. Physics*, (**1988**), 123, 329.
- [55] H.Eyring, J. Walter , G. E. Kimball. *Quantum Chemistry*, Wiley, New York, (**1994**).
- [56] A.K. Wilson, T. Van Mourik, and T.H. Dunning, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, (**1996**), 388,339
- [57] D. R. Lide, and D.E. Mann, *J. Chem. Phys.*, (**1957**), 27, 868.
- [58] Y. MOUSSAOUI, O. OUAMERALI, G. R. De Maré, *Physical Chemistry : An Indian Journal* (in press)

CHAPITRE V

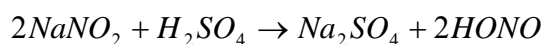
Etude Spectroscopique I.R de l'acide nitreux HONO

V.1 Introduction

D'Or et Tarte [1, 2], Tarte [3], Jones et al. [4] dans différentes études sur le spectre I.R des mélanges gazeux de NO, NO₂ et la lumière ou l'eau lourde ont montré qu'il y a un équilibre entre les conformères de l'acide nitreux HNO₂ (trans-HONO et cis-HONO). L'isomère HNO₂ dans la forme C_{2v} est très haut en énergie [5, 6] et probablement, il existe seulement comme espèce transitoire [6].

En plus de l'équilibre entre les deux conformères HONO, la formation de l'acide nitreux est observée sous différentes conditions :

- a/. A basse température, il est le produit de la photolyse : de l'acide nitrique [6, 7], des mélanges de l'ammoniac et l'oxygène [8], des mélanges de l'acide hydrazoïque et l'oxygène [9-12] et de la réaction de NO₂ avec l'atome d'hydrogène [13].
- b/. En solution, il est formé à partir de la réaction du nitrite de sodium avec l'acide sulfurique [14-15] :



- c/. Il est formé à partir de la décomposition thermique du nitrite d'ammonium [17- 20] :



L'acide nitreux réagit en phase gazeuse, en solution et en surface [25-26]. Il est un polluant important dans la stratosphère et dans l'atmosphère [14-17, 23, 27-30].

Il est intéressant de noter que Matsumoto [31] a rapporté récemment que les concentrations de l'acide nitreux dans l'air au NARA (Japan) sont plus grandes que celles de l'acide nitrique en hiver et vice versa en été [32]

Pour les différentes raisons énumérées, les propriétés de l'acide nitrique (géométries, fréquences de vibration fondamentale, stabilité relative, réactivité ...) ont fait l'objet de plusieurs études expérimentales [1-4, 6-23, 26-53] et théoriques [5, 17-20, 22, 54-71,74].

En dépit de toute cette attention pour cette molécule ; il reste encore des questions posées et qui n'ont pas de réponses concernant les fréquences de vibrations

fondamentales ν_3 et ν_5 du cis-HONO, la stabilité relative des deux conformères et l'élévation de la barrière de rotation entre eux en phase gazeuse.

V.2 Résultats et discussion.

V. 2.1 Paramètres structuraux.

En général, les valeurs prédites pour les paramètres structuraux par les différents calculs sont en bon accord avec les données expérimentales, en allant du trans-HONO au cis-HONO. Les angles de liaisons H-O-N et O-N=O sont surestimés de quelque degré dans le c-HONO que dans le t-HONO pour toutes les méthodes utilisées (tableaux 4 et 5)(p.88 et 89). Probablement, ceci indique que l'empêchement stérique entre les atomes terminaux dans la forme cis est plus important que l'effet de la liaison hydrogène intramoléculaire. Cependant, la différence n'est pas assez large pour causer la non planéité du conformère. La liaison simple O-N est plus petite dans le c-HONO, de nouveau elle est en bon accord avec la valeur expérimentale.

De larges déviations sont obtenues avec les calculs HF, elles sont de l'ordre : 2.1-2.7% pour le t-HONO et 2.7-3.3% pour le c.HONO. Elles sont plus marquées dans les calculs de la distance r (O-N) et l'angle de liaison H-O-N. Une comparaison avec les paramètres expérimentaux (tableau 3)(p.88) montre que tous les calculs HF (tableau 4 et 5) sous-estiment les distances internucléaires et surestiment l'angle de liaison H-O-N.

Les différentes méthodes utilisées reproduisent suffisamment les valeurs expérimentales (tableau 3) (p.87) de l'angle de liaison O-N=O pour les deux conformères (t-HONO et c-HONO). Aussi, L'angle de liaison H-O-N est décrit à 1° près des valeurs expérimentales par les méthodes MP2. Il est intéressant de noter que pour la même méthode MP2 avec des bases (DZP et TZP), Lee et Rice [72] ont obtenu des résultats jugés très satisfaisants pour l'angle de liaison H-O-N (102.1° et 102.0° respectivement ; valeur expérimentale [73]). Par comparaison avec ce résultat, nous reproduisons la même valeur ($\angle H-O-N = 102.1^\circ$) avec le calcul MP2-FU/6-31++G** pour la molécule t-HONO. Au niveau B3LYP, les résultats sont largement

satisfaisants tout comme ceux obtenus avec les calculs les plus coûteux MP4SDTQ-FC/6-311+G**.

La différence majeure entre les conformères (t-HONO et c-HONO) et l'état de transition (TS) est la longueur de la liaison centrale O-N. La liaison O-N est plus allongée (étirée) dans l'état de transition que dans les conformères t-HONO et c-HONO (tableaux : 4, 5 et 6) (p. 89 , 90 et 91) ; ($r_{O-N}(cis) < r_{O-N}(trans) < r_{O-N}(transition)$).

V.2.2 Energie relative

Expérimentalement l'énergie relative est définie comme la différence entre le cis et le trans-HONO : $\Delta E = E_{cis} - E_{trans}$; valeur comprise entre 1.56 et 2.70 kJ.mol⁻¹ toujours en faveur du t-HONO comme espèce de plus basse énergie [4, 43, 51, 52].

Théoriquement l'énergie relative des conformères dépend fortement des paramètres structuraux (longueurs et angles de liaison, angles dièdre) et de la méthode utilisée.

Pour obtenir l'enthalpie de formation (ΔH) du conformère, l'énergie du point zéro (notée ZPE) doit être additionnée à l'énergie calculée pour la molécule isolée à 0 K. Les valeurs théoriques de l'énergie ZPE varient de 52.1 à 60.8 kJ.mol⁻¹ pour le t-HONO (tableau 4)(p.88) et de 52.5 à 61.1 kJ.mol⁻¹ pour le c-HONO (tableau 5)(p.89). Toutefois, pour une méthode ou base donnée la différence entre les ZPEs pour les deux conformères est |0.5| kJ.mol⁻¹ ou moins. On note aussi que les valeurs expérimentales des énergies ZPE sont égales pour les deux conformères . La meilleure valeur de ΔE est obtenue au niveau HF/4-31G (tableau 5). L'addition de fonctions diffuses augmente la stabilisation de la forme t-HONO. Toutes les méthodes utilisées prédisent la plus basse énergie pour le t-HONO. On note que la méthode B3LYP avec les bases sans les fonctions diffuses donne l'énergie la plus basse pour le c-HONO.

V.2.3 Barrière de rotation

Les calculs au niveau HF/4-31G (tableau 6)(p.90) donnent un angle de torsion ($\theta = 85.43^\circ$ où θ est l'angle dièdre H-O-N=O) en très bon accord avec celui obtenu par Farmell et Ogilive [60], Murto et al. [62]. La barrière de rotation correspondante est de

40.5 kJ.mol⁻¹ pour la transition t-HONO→c-HONO, elle est en bon accord avec les valeurs déduites de l'isomérisation photo induite IR [12-15]. La correction apportée en rajoutant l'énergie du point zéro (notée ZPE) abaisse cette barrière d'énergie à 35.2 kJ.mol⁻¹. L'état de transition entre les deux conformères est prédit en accord avec le minima c-HONO (θ varie seulement entre 85.40° et 86.90°). La comparaison des élévations de barrières d'énergie ($\Delta E(\text{TS})$) pour la transition t-HONO → c-HONO avec la meilleure détermination expérimentale $\{38.9 \text{ kJ.mol}^{-1} \leq (\Delta E(\text{TS})) \leq 42.3 \text{ kJ.mol}^{-1}\}$, montre que seulement les valeurs obtenues aux niveaux HF/6-311+G** et HF/6-311++G** tombent à l'intérieur de cette erreur limite expérimentale. Les calculs B3LYP donnent la valeur la plus élevée (53.9 kJ.mol⁻¹) ; soit 14% au dessus de cette limite supérieure, où les valeurs MP2 ne sont que d'environ 6% plus hautes que cette dernière.

V.2.4 Constantes de rotation

Dans le tableau 7(p.91) sont réunies les trois constantes de rotation {A, B et C}. Les résultats obtenus pour l'état fondamental de vibration au niveau HF sont tous surestimés (10 à 13%). A l'exception des calculs effectués avec les bases 6-311G** (avec ou sans les fonctions diffuses), les géométries optimisées au niveau MP2 donnent toutes une petite sous-estimation des trois constantes pour le t-HONO et uniquement la constante 'A' pour le c-HONO. La méthode MP4 sous-estime (de 1.5 à 4.5 %) les constantes de rotation. Les calculs au niveau B3LYP/6-31G** sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales : 0.4% pour le t-HONO et 0.8% pour le c-HONO. La déviation maximum pour les autres résultats B3LYP est seulement 1.8%.

V.2.5 Fréquences de vibration

La petite différence d'énergie entre le t-HONO et le c-HONO fait en sorte qu'il est possible d'observer les bandes IR pour les deux conformères. En contraste, les modes normaux ν_3 et ν_5 pour le c-HONO sont prédits à des intensités IR très petites. Ainsi, il n'y a seulement que des tentatives d'assignement pour les bandes expérimentales observées pour ces deux modes [1, 2, 4, 8, 13, 40, 42, 43].

Toutes les fréquences calculées (tableaux 8)(p.92) pour le t-HONO sont surestimées. La surestimation est la plus petite pour ν_6 (2-10%) et la plus grande pour les modes ν_3 et ν_4 (au dessus de 39%). Les fréquences obtenues avec la méthode B3LYP présentent les plus petites déviations à partir des données expérimentales, alors que les calculs MP se rapprochent de ces dernières. Les résultats MP4 sous-estiment les modes ν_4 (2%) et ν_5 (8%).

Pour le c-HONO, les fréquences calculées (tableau 9) (p.93) au niveau HF donnent toutes $\nu_5 > \nu_6$. La situation est inversée ($\nu_6 > \nu_5$) pour tous les calculs B3LYP et MP2. Ceci est en accord avec les observations de Murto et al. [62] où les résultats MP2 et CID donnaient des fréquences ν_5 et ν_6 en ordre inversé, comparativement à nos résultats obtenus au niveau HF pour le cis-HONO.

V.2.6 Conclusion :

Tous les paramètres géométriques (angles de valence et distances interatomiques) expérimentaux pour les conformères plan t-HONO et c-HONO ont été déterminés avec exactitude, ce qui permet de les comparer aux paramètres théoriques optimisés. Pour les deux conformères, on remarque que les valeurs expérimentales de l'angle de liaison O-N=O sont suffisamment reproduites par tous les niveaux théoriques étudiés (HF, B3LYP et MP). Toutefois, la méthode HF sous-estime les distances internucléaires et surestime l'angle de liaison H-O-N. D'ailleurs, les plus larges déviations avec les valeurs expérimentales sont obtenues au niveau des optimisations HF. Par contraste, les optimisations MP prédisent des valeurs pour l'angle de liaison H-O-N à un degré près de la valeur expérimentale. La méthode DFT (B3LYP) donne des paramètres géométriques optimisés en très bon accord avec les données expérimentales.

Expérimentalement, t-HONO est plus bas en énergie que le c-HONO. En général, l'addition de fonctions de polarisation sans les fonctions diffuses, conduit à un abaissement de l'énergie relative pour le c-HONO qui est en contradiction avec le résultat expérimental. Par contre, l'addition des fonctions diffuses dans les bases abaisse l'énergie relative du conformère t-HONO pour toutes les méthodes utilisées.

La comparaison des élévations de barrières d'énergie ($\Delta E(\text{TS})$) pour la transition t-HONO \rightarrow c-HONO avec la meilleure détermination expérimentale $\{38.9 \text{ kJ.mol}^{-1} \leq (\Delta E(\text{TS})) \leq 42.3 \text{ kJ.mol}^{-1}\}$, montre que seules les valeurs obtenues aux niveaux HF/6-311+G** et HF/6-311++G** tombent à l'intérieur de cette erreur limite expérimentale. Les calculs B3LYP donnent une valeur la plus élevée (53.9 kJ.mol^{-1}); soit 14% au dessus de cette limite supérieure, où les valeurs MP2 ne sont que d'environ 6% plus hautes que cette dernière.

Il n'y a pas d'assignements convaincants de la bande spectral IR pour les modes normaux de vibration O-N=O (ν_3) et H-O-N (ν_5) du c-HONO. Les deux modes (ν_3 et ν_5) sont prédits à des intensités très faibles.

Toutes les méthodes utilisées surestiment le calcul de fréquence pour le t-HONO. Les résultats MP4 sous-estiment les modes ν_4 (2%) et ν_5 (8%).

Pour le c-HONO, toutes les fréquences calculées au niveau HF donnent $\nu_5 > \nu_6$. La situation est inversée ($\nu_6 > \nu_5$) pour les méthodes B3LYP et MP2.

Tableau 1 : Données expérimentales pour les fréquences de vibration fondamentale (cm^{-1}), modes de vibration et symétries pour la molécule **cis-HONO** en phase gazeuse et à de basses températures.

| Méthode/phase | $\nu_1(a')$ <i>O-H</i> stretch | $\nu_2(a')$ <i>N=O</i> stretch | $\nu_3(a')$ <i>N-O-H</i> bend | $\nu_4(a')$ <i>N-O-H</i> bend | $\nu_5(a')$ <i>O=N-O</i> bend | $\nu_6(a'')$ <i>N-O</i> torsion |
|--|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|
| FTIR, phase gazeuse | 3426.19633 ^a | 1640.51865 ^a | $\approx 1292^b$ | 851.943064 ^a | - | 638.5 ^c |
| IR, phase gazeuse ^d | 3424 | 1640 | 1261 | 853 | 608 | 638 |
| IR, Ar matrices, 4 K et 14 K ^e | 3412 | 1633 | 1265 | 850 | 610 | 637 |
| FTIR, NH ₃ -O ₂ , 4.2 K ^f | - | 1632.6 | 1263-1259.4 | 849.6-843.8 | 608.0-605.1 | 639.9-636.0 |
| FTIR, Ar matrices, 20 K ^g | 3412.4 | 1634.0-1632.8 | - | 853.1-850.2 | - | 638.4 |
| FTIR, N ₂ matrices, 4.2 K ^h | 3404.0 | 1629.9 | - | 869.4 | - | - |
| IR, N ₂ matrices, 20 K ⁱ | 3410 | 1633 | - | 865 | - | 658 |
| FTIR, N ₂ matrices, 12 K ^j | 3406 | 1632.7-1630.5 | - | 871.0 | - | - |
| IR, solide, -190 °C ^d | - | 1611 | - | 857 | 721 | 518 |

a : réf.[35-44] ; b : réf.[1] ; c : réf.[40] ; d : réf.[43] ; e : réf.[13] ; f : réf.[8] ; g : réf.[18,19] ; h : réf.[6] ; i : réf.[9] ; j : réf.[7]

Tableau 2 : Données expérimentales pour les fréquences de vibration fondamentale (cm^{-1}), modes de vibration et symétries pour la molécule **trans-HONO** en phase gazeuse et à de basses températures.

| Méthode/phase | $\nu_1(a')$ <i>O-H</i> stretch | $\nu_2(a')$ <i>N=O</i> stretch | $\nu_3(a')$ <i>N-O-H</i> bend | $\nu_4(a')$ <i>N-O-H</i> bend | $\nu_5(a')$ <i>O=N-O</i> bend | $\nu_6(a'')$ <i>N-O</i> torsion |
|---|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|
| FTIR, phase gazeuse | 3590.77035 ^a | 1699.76015 ^a | 1263.20705 ^a | 790.11706 ^a | 595.62023 ^b | 543.87980 ^b |
| IR, phase gazeuse ^c | 3588 | 1699 | 1265 | 791 | 593 | 540 |
| FTIR, Ar matrices, 20 K ^d | 3572.6-3568.5 | 1689.1-1688.0 | 1265.8-1263.9 | 800.4-796.6 | 608.7 | 549.4-548.2 |
| FTIR, N ₂ matrices, 4.2 K ^e | 3510.9 | 1677.6 | 1293.7 | 816.4 | - | - |
| IR, N ₂ matrices, 20 K ^f | 3558 | 1684 | 1298 | 815 | 425 | 583 |
| FTIR, N ₂ matrices, 12 K ^g | 3517.8 | 1681.5-1680.4 | 1295.7-1294.9 | 812.6 | - | - |
| IR, solide, -190 °C ^c | 3512 | 1635 | 1421 | 801 | 702 | 499 |

a : réf.[35-36] ; b : réf.[1] ; c : réf.[43] ; d : réf.[18,19] ; e : réf.[6] ; f : réf.[9] ; g : réf.[7]

Tableau 3 : Données expérimentales : longueurs de liaison (Å), angles de liaison (degré), pour l'acide HONO

| | $r(H-O)$ | $r(N-O)$ | $r(N=O)$ | $\angle(H-O-N)$ | $\angle(O-N=O)$ |
|-----------------------|----------|----------|----------|-----------------|-----------------|
| t-HONO | | | | | |
| r_e^a | 0.954 | 1.433 | 1.163 | 102.1 | 110.7 |
| r_s^b | 0.958 | 1.432 | 1.170 | 102.1 | 110.7 |
| $\langle r \rangle^c$ | 0.959 | 1.442 | 1.169 | 102.1 | 110.6 |
| r_z | 0.9472 | 1.4413 | 1.1731 | 102.07 | 110.45 |
| | 0.98 | 1.46 | 1.20 | 105.0 | 118.0 |
| c-HONO | | | | | |
| r_e^a | 0.982 | 1.392 | 1.185 | 104.0 | 113.6 |
| r_s^b | 0.989 | 1.399 | 1.186 | 103.9 | 113.6 |
| $\langle r \rangle^c$ | 0.9753 | 1.3966 | 1.1901 | 104.39 | 113.48 |
| r_z | 0.98 | 1.46 | 1.20 | 103.0 | 114.0 |

a : structure à l'équilibre estimée en utilisant le modèle cubique du champ de force.

b : structure substituée.

c : valeur moyenne

Tableau 4 : Longueurs de liaison (Å), angles de liaison (degré), énergie du point zéro (notée ZPE, kJ.mol⁻¹) et énergie à l'équilibre E (hartree) pour la molécule **t-HONO**.

| Méthode/bases | $r(H-O)$ | $r(O-N)$ | $r(N=O)$ | $\angle(H-O-N)$ | $\angle(O-N=O)$ | ZPE | E (hartree) |
|----------------------|----------|----------|----------|-----------------|-----------------|------|---------------|
| HF/4-31G | 0.9539 | 1.3995 | 1.1665 | 107.91 | 111.38 | 56.6 | -204.311914 |
| HF/4-31G* | 0.9514 | 1.3479 | 1.1513 | 105.24 | 111.33 | - | -204.443577 |
| HF/4-31G** | 0.9462 | 1.3468 | 1.1515 | 105.51 | 111.37 | - | -204.450187 |
| HF/6-31G | 0.9531 | 1.3873 | 1.1712 | 108.41 | 111.59 | 57.3 | -204.521940 |
| HF/6-31G* | 0.9508 | 1.3465 | 1.1532 | 105.37 | 111.37 | - | -204.637676 |
| HF/6-31G** | 0.9469 | 1.3455 | 1.1534 | 105.57 | 111.40 | 60.8 | -204.644011 |
| HF/6-31+G** | 0.9475 | 1.3436 | 1.1525 | 105.81 | 111.74 | 60.5 | -204.652357 |
| HF/6-31++G** | 0.9476 | 1.3436 | 1.1525 | 105.80 | 111.74 | - | -204.652493 |
| HF/6-311G** | 0.9438 | 1.3435 | 1.1436 | 105.33 | 111.74 | 60.8 | -204.700158 |
| HF/6-311+G** | 0.9450 | 1.3421 | 1.1438 | 105.64 | 111.93 | - | -204.706851 |
| HF/6-311++G** | 0.9449 | 1.3421 | 1.1437 | 105.63 | 111.93 | 60.5 | -204.706922 |
| HF/6-31+G(3df,2p) | 0.9445 | 1.3412 | 1.1452 | 105.58 | 111.83 | 60.6 | -204.679991 |
| B3LYP/6-31G** | 0.9724 | 1.4266 | 1.1787 | 102.35 | 110.62 | 53.5 | -205.700291 |
| B3LYP/6-311G** | 0.9678 | 1.4331 | 1.1663 | 102.29 | 111.03 | 53.3 | -205.761769 |
| B3LYP/6-311++G** | 0.9694 | 1.4326 | 1.1655 | 102.94 | 111.15 | 52.9 | -205.771766 |
| MP2-FU/4-31G** | 0.9700 | 1.4232 | 1.1942 | 101.61 | 110.34 | - | -204.991485 |
| MP2-FU/6-31G** | 0.9710 | 1.4232 | 1.1964 | 101.71 | 110.32 | 53.1 | -205.184403 |
| MP2-FU/6-31++G** | 0.9735 | 1.4303 | 1.1937 | 102.10 | 110.57 | 52.2 | -205.203077 |
| MP2-FC/6-311G** | 0.9652 | 1.4155 | 1.1804 | 101.22 | 110.92 | 53.4 | -205.274580 |
| MP2-FU/6-311G** | 0.9645 | 1.4132 | 1.1797 | 101.26 | 110.96 | 53.5 | -205.330675 |
| MP2-FU/6-311+G** | 0.9678 | 1.4182 | 1.1786 | 101.95 | 111.04 | 52.7 | -205.344259 |
| MP2-FC/6-311++G** | 0.9682 | 1.4204 | 1.1792 | 101.87 | 111.00 | 52.6 | -205.287770 |
| MP2-FU/6-311++G** | 0.9677 | 1.4181 | 1.1786 | 101.93 | 111.04 | 52.7 | -205.344362 |
| MP4SDTQ-FC/6-31G** | 0.9717 | 1.4492 | 1.1988 | 101.47 | 110.35 | 52.1 | -205.207493 |
| MP4SDTQ-FC/6-311+G** | 0.9698 | 1.4522 | 1.1817 | 101.52 | 110.97 | 51.3 | -205.323237 |

Tableau 5 : Longueurs de liaison (Å), angles de liaison (degré), énergie du point zéro (notée ZPE, kJ.mol⁻¹) et énergie à l'équilibre ($\Delta E = E_{cis} - E_{trans}$) (hartree) pour la molécule **c-HONO**.

| Méthode/bases | $r(H-O)$ | $r(O-N)$ | $r(N=O)$ | $\angle(H-O-N)$ | $\angle(O-N=O)$ | ZPE | ΔE (hartree) |
|----------------------|----------|----------|----------|-----------------|-----------------|------|----------------------|
| HF/4-31G | 0.9646 | 1.3776 | 1.1773 | 111.61 | 113.94 | - | 2.68 |
| HF/4-31G* | 0.9604 | 1.3280 | 1.1591 | 107.41 | 113.73 | - | 1.57 |
| HF/4-31G** | 0.9546 | 1.3269 | 1.1595 | 107.64 | 113.72 | - | 1.59 |
| HF/6-31G | 0.9639 | 1.3678 | 1.1818 | 112.15 | 114.02 | 57.0 | 1.85 |
| HF/6-31G* | 0.9596 | 1.3274 | 1.1612 | 107.62 | 113.73 | - | 1.60 |
| HF/6-31G** | 0.9553 | 1.3263 | 1.1614 | 107.78 | 113.73 | 61.1 | 1.61 |
| HF/6-31+G** | 0.9557 | 1.3264 | 1.1609 | 108.41 | 113.92 | - | 1.68 |
| HF/6-31++G** | 0.9558 | 1.3264 | 1.1608 | 108.40 | 113.92 | - | 1.67 |
| HF/6-311G** | 0.9527 | 1.3244 | 1.1521 | 107.93 | 113.97 | 60.9 | 1.57 |
| HF/6-311+G** | 0.9534 | 1.3247 | 1.1523 | 108.49 | 114.09 | - | 1.65 |
| HF/6-311++G** | 0.9534 | 1.3247 | 1.1523 | 108.47 | 114.09 | 60.5 | 1.65 |
| HF/6-31+G(3df,2p) | 0.9530 | 1.3243 | 1.1536 | 108.05 | 114.10 | 60.5 | 1.60 |
| B3LYP/6-31G** | 0.9834 | 1.3851 | 1.1916 | 105.43 | 113.22 | 53.6 | 1.56 |
| B3LYP/6-311G** | 0.9795 | 1.3884 | 1.1804 | 105.86 | 113.65 | 53.2 | 1.52 |
| B3LYP/6-311++G** | 0.9801 | 1.3916 | 1.1794 | 106.80 | 113.81 | 52.6 | 1.61 |
| MP2-FU/4-31G** | 0.9805 | 1.3845 | 1.2070 | 104.11 | 112.76 | - | 1.46 |
| MP2-FU/6-31G** | 0.9813 | 1.3853 | 1.2093 | 104.35 | 112.77 | 53.6 | 1.47 |
| MP2-FU/6-31++G** | 0.9832 | 1.3925 | 1.2074 | 105.41 | 113.07 | - | 1.52 |
| MP2-FC/6-311G** | 0.9766 | 1.3773 | 1.1938 | 104.20 | 113.18 | 53.7 | 1.44 |
| MP2-FU/6-311G** | 0.9761 | 1.3753 | 1.1930 | 104.23 | 113.20 | - | 1.44 |
| MP2-FU/6-311+G** | 0.9780 | 1.3811 | 1.1921 | 105.36 | 113.43 | - | 1.51 |
| MP2-FC/6-311++G** | 0.9784 | 1.3831 | 1.1928 | 105.30 | 113.41 | 52.7 | 1.51 |
| MP2-FU/6-311++G** | 0.9780 | 1.3809 | 1.1921 | 105.34 | 113.44 | 52.8 | 1.51 |
| MP4SDTQ-FC/6-31G** | 0.9814 | 1.4064 | 1.2139 | 103.98 | 112.70 | 52.5 | 1.42 |
| MP4SDTQ-FC/6-311+G** | 0.9793 | 1.4081 | 1.1976 | 104.86 | 113.35 | - | 1.45 |

Tableau 6 : Propriétés de l'état de transition (noté **TS**) entre les conformères t-HONO et cis-HONO : Longueurs de liaison , angles de liaison , θ (angle dièdre H-O-N=O), énergie du point zéro de l'état de transition (notée : ZPE(TS)), énergie relative ΔE ($\Delta E = E_{t-HONO}^{minimum} - E_{TS}$) et barrière(énergie) de torsion corrigée avec le ZPE .

| Méthode/bases | $r(H-O)$ (Å) | $r(O-N)$ (Å) | $r(N=O)$ (Å) | $\angle(H-O-N)$ (degré) | $\angle(O-N=O)$ (degré) | θ (degré) | ZPE(TS) (kJ.mol ⁻¹) | ΔE (kJ.mol ⁻¹) | Barrière (kJ.mol ⁻¹) |
|-------------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------------------|----------------------------|---------------------|------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|
| HF/4-31G | 0.9602 | 1.4497 | 1.1631 | 110.67 | 111.86 | 85.43 | 51.3 | 40.5 | 35.2 |
| HF/6-31G | 0.9592 | 1.4354 | 1.1680 | 111.47 | 112.06 | 85.40 | 51.7 | 42.3 | 36.7 |
| HF/6-311+G** | 0.9477 | 1.3871 | 1.1389 | 107.38 | 112.25 | 86.89 | 55.1 | 47.0 | 41.6 |
| HF/6-311++G** | 0.9477 | 1.3871 | 1.1389 | 107.37 | 112.25 | 86.90 | 55.1 | 47.1 | 41.7 |
| B3LYP/6-311++G** | 0.9704 | 1.5069 | 1.1552 | 104.96 | 111.67 | 86.48 | 47.3 | 53.9 | 48.3 |
| MP2-FU/6-31++G** | 0.9749 | 1.5257 | 1.1805 | 103.04 | 111.07 | 86.29 | 46.0 | 51.8 | 45.6 |
| MP2-FU/6-311G** | 0.9661 | 1.4947 | 1.1690 | 101.57 | 111.31 | 86.70 | 47.4 | 52.0 | 45.9 |
| MP2-FU/6-311+G** | 0.9690 | 1.5119 | 1.1652 | 102.57 | 111.43 | 85.50 | 46.5 | 52.1 | 45.9 |
| MP2-FC/6-311++G** | 0.9695 | 1.5161 | 1.1655 | 102.46 | 111.40 | 85.50 | 46.4 | 51.9 | 45.6 |
| MP2-FU/6-311++G** | 0.9690 | 1.5120 | 1.1652 | 102.54 | 111.43 | 85.53 | 46.5 | 52.2 | 45.9 |

Tableau 7 : Constantes de rotation (A, B, C) pour les conformères d'acide nitrique.

| Méthodes/bases | trans-HONO | | | cis-HONO | | |
|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | A (cm ⁻¹) | B (cm ⁻¹) | C (cm ⁻¹) | A (cm ⁻¹) | B (cm ⁻¹) | C (cm ⁻¹) |
| HF/4-31G** | 3.40951 | 0.45154 | 0.39873 | 2.99174 | 0.47294 | 0.40838 |
| HF/6-31G | 3.29995 | 0.42821 | 0.37903 | 2.87626 | 0.44588 | 0.38604 |
| HF/6-31G* | 3.40178 | 0.45104 | 0.39824 | 2.98200 | 0.47211 | 0.40758 |
| HF/6-31G** | 3.40945 | 0.45455 | 0.39848 | 2.98738 | 0.47241 | 0.40790 |
| HF/6-31++G** | 3.44494 | 0.45045 | 0.39836 | 2.99843 | 0.47133 | 0.40730 |
| HF/6-311G** | 3.47024 | 0.45365 | 0.40120 | 3.03183 | 0.47500 | 0.41066 |
| HF/6-311++G** | 3.48971 | 0.45302 | 0.40097 | 3.03588 | 0.47395 | 0.40995 |
| HF/6-31+G(3df,2p) | 3.47897 | 0.45345 | 0.40117 | 3.03571 | 0.47381 | 0.40984 |
| B3LYP/6-31G** | 3.08509 | 0.41907 | 0.36895 | 2.77903 | 0.44294 | 0.38205 |
| B3LYP/6-311G** | 3.13789 | 0.41852 | 0.36927 | 2.82861 | 0.44267 | 0.38277 |
| B3LYP/6-311++G** | 3.15320 | 0.41806 | 0.36912 | 2.83308 | 0.44055 | 0.38127 |
| MP2-FU/4-31G** | 3.02670 | 0.41762 | 0.36699 | 2.72588 | 0.44138 | 0.37987 |
| MP2-FU/6-31G* | 3.01671 | 0.41692 | 0.36630 | 2.71128 | 0.44000 | 0.37856 |
| MP2-FU/6-31G** | 3.02009 | 0.41703 | 0.36643 | 2.71883 | 0.44026 | 0.37890 |
| MP2-FU/6-31++G** | 3.03312 | 0.41399 | 0.36427 | 2.72504 | 0.43623 | 0.37603 |
| MP2-FU/6-311G** | 3.12658 | 0.42256 | 0.37225 | 2.79985 | 0.44675 | 0.38527 |
| MP2-FU/6-311+G** | 3.12950 | 0.42037 | 0.37059 | 2.80097 | 0.44324 | 0.38268 |
| MP2-FU/6-311++G** | 3.12972 | 0.42039 | 0.37061 | 2.80186 | 0.44328 | 0.38273 |
| MP4SDTQ-FC/6-31G** | 2.96847 | 0.40771 | 0.35847 | 2.67851 | 0.43153 | 0.37165 |
| MP4SDTQ-FC/6-311+G** | 3.05177 | 0.49850 | 0.36027 | 2.74871 | 0.43203 | 0.37335 |
| Valeurs expérimentales | 3.09854 | 0.41779 | 0.36748 | - | - | - |
| Valeurs expérimentales | - | - | - | 2.80533 | 0.43927 | 0.37907 |

Tableau 8 : Fréquences de vibration fondamentale (cm^{-1}), modes de vibration et symétries pour la molécule **t-HONO**.

| Méthode/bases | $\nu_1(a')$ <i>O-H</i> stretch | $\nu_2(a')$ <i>N=O</i> stretch | $\nu_3(a')$ <i>N-O-H</i> bend | $\nu_4(a')$ <i>N-O-H</i> bend | $\nu_5(a')$ <i>O=N-O</i> bend | $\nu_6(a'')$ <i>N-O</i> torsion |
|----------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|
| HF/4-31G | 3988 | 1890.5 | 1415.3 | 900.7 | 721.9 | 552.8 |
| HF/6-31G | 4018 | 1902 | 1424 | 940 | 734 | 563 |
| HF/6-31G* | 4082 | 2043 | 1514 | 1098 | 790 | 599 |
| HF/6-31G** | 4148 | 2040 | 1496 | 1101 | 792 | 594 |
| HF/6-311G** | 4146 | 2040 | 1498 | 1088 | 800 | 588 |
| HF/6-311+G** | 4135 | 2028 | 1495 | 1079 | 801 | 583 |
| HF/6-311++G** | 4135 | 2028 | 1495 | 1079 | 801 | 583 |
| HF/6-31+G(3df,2p) | 4133 | 2013 | 1500 | 1085 | 798 | 597 |
| B3LYP/6-31G** | 3755 | 1792 | 1306 | 862 | 631 | 595 |
| B3LYP/6-311G** | 3774 | 1794 | 1297 | 834 | 619 | 589 |
| B3LYP/6-311++G** | 3762 | 1786 | 1291 | 812 | 614 | 581 |
| MP2-FU/6-31G** | 3814 | 1662 | 1304 | 865 | 630 | 601 |
| MP2-FU/6-31++G** | 3784 | 1656 | 1289 | 814 | 608 | 583 |
| MP2-FC/6-311G** | 3841 | 1687 | 1308 | 863 | 637 | 588 |
| MP2-FU/6-311G** | 3846 | 1691 | 1310 | 866 | 640 | 590 |
| MP2-FU/6-311+G** | 3814 | 1683 | 1299 | 826 | 623 | 573 |
| MP2-FC/6-311++G** | 3810 | 1679 | 1296 | 823 | 620 | 571 |
| MP2-FU/6-311++G** | 3814 | 1683 | 1299 | 826 | 623 | 573 |
| MP4SDTQ-FC/6-31G** | 3796 | 1640 | 1280 | 817 | 580 | 594 |
| MP4SDTQ-FC/6-311+G** | 3775 | 1650 | 1266 | 774 | 548 | 559 |

Tableau 9 : Fréquences de vibration fondamentale (cm^{-1}), modes de vibration et symétries pour la molécule **c-HONO**.

| Méthode/bases | $\nu_1(a')$ <i>O-H</i> stretch | $\nu_2(a')$ <i>N=O</i> stretch | $\nu_3(a')$ <i>N-O-H</i> bend | $\nu_4(a')$ <i>N-O-H</i> bend | $\nu_5(a')$ <i>O=N-O</i> bend | $\nu_6(a'')$ <i>N-O</i> torsion |
|----------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|
| HF/4-31G | 3819 | 1826 | 1458 | 954 | 703 | 670 |
| HF/6-31G | 3847 | 1831 | 1467 | 998 | 710 | 675 |
| HF/6-31G* | 3939 | 1988 | 1542 | 1161 | 784 | 746 |
| HF/6-31G** | 4009 | 1986 | 1524 | 1166 | 784 | 742 |
| HF/6-311G** | 3998 | 1984 | 1522 | 1154 | 791 | 727 |
| HF/6-311++G** | 3991 | 1972 | 1512 | 1143 | 788 | 704 |
| HF/6-31+G(3df,2p) | 3988 | 1959 | 1520 | 1147 | 787 | 712 |
| B3LYP/6-31G** | 3576 | 1726 | 1349 | 921 | 648 | 736 |
| B3LYP/6-311G** | 3583 | 1721 | 1338 | 893 | 638 | 718 |
| B3LYP/6-311++G** | 3583 | 1714 | 1322 | 871 | 626 | 684 |
| MP2-FU/6-31G** | 3645 | 1622 | 1348 | 948 | 655 | 746 |
| MP2-FC/6-311G** | 3656 | 1639 | 1338 | 945 | 665 | 722 |
| MP2-FU/6-311G** | 3659 | 1643 | 1341 | 948 | 667 | 724 |
| MP2-FC/6-311++G** | 3640 | 1630 | 1319 | 909 | 645 | 675 |
| MP2-FU/6-311++G** | 3642 | 1634 | 1321 | 912 | 648 | 678 |
| MP4SDTQ-FC/6-31G** | 3640 | 1578 | 1320 | 891 | 614 | 731 |
| MP4SDTQ-FC/6-311+G** | 3617 | 1579 | 1290 | 851 | 589 | 657 |

Bibliographie.

- [1] L. D'Or, P. Tarte, Bull. Soc. R. Sci. Liège, **(1951)**, 20, 478.
- [2] L. D'Or, P. Tarte, J. Chem. Phys., **(1951)**, 19, 1064.
- [3] P. Tarte, Bull. Soc. Chim. Belges, **(1950)**, 59, 365-376
- [4] L. H. Jones, R. M. Badger, G. E. Moore, J. Chem. Phys., **(1951)**, 19, 1599
- [5] (a) M. T. Nguyen, R. Sumthi, D. Sengupta, J. Peeters, Chem. Phys., **(1998)**, 230, 1
(b) X. Wang, Q. Qin, Wuli Huaxue Xueba, **(1997)**, 13, 308.
- [6] T. G. Koch, J. R. Sodeau, J. Phys. Chem., **(1995)**, 99, 10824.
- [7] W. J. Chen, W. J. Lo, B. M. Cheng, Y. P. Lee, J. Chem. Phys., **(1992)**, 97, 7167.
- [8] J. N. Crowley, J. R. Sodeau, J. Phys. Chem., **(1989)**, 93, 4785.
- [9] R. T. Hall, G. C. Pimentel, J. Chem. Phys., **(1963)**, 38, 1889.
- [10] J. D. Baldeschweiler, G. C. Pimentel, J. Chem. Phys., **(1960)**, 33, 1008.
- [11] A. E. Shirk, J.S. Shirk, Chem. Phys. Lett., **(1983)**, 97, 549.
- [12] P. A Mc Donald, J. S. Shirk, J. Chem. Phys., **(1982)**, 77, 2355.
- [13] W. A. Guillory, C. E. Hunter, J. Chem. Phys., **(1971)**, 54, 598.
- [14] K. H. Becker, J. Kleffmann, R. Kurtenbarch, P. Wiesen, J. Phys. Chem., **(1996)**,
100, 14984.
- [15] R. Cox, R. G. Derwent, J. Photochem., **(1976)**, 6, 23.
- [16] J. Kleffmann, K. H. Becker, P. Wiessen, Paul Scherer Institute Proc., **(1997)**,
97- 02, 32.
- [17] P. Pagsberg, E. Ratajczak, A. Sillesen, Z. Latajka, Chem. Phys. Lett., **(1994)**, 227, 6.
- [18] Z. Mielke, K. G. Tokhadze, E. Ratajczak, J. Phys. Chem., **(1996)**, 100, 539
- [19] Z. Mielke, Z. Latajska, J. Kolodziej, K. G. Tokhadze, J. Phys. Chem., **(1996)**,
100, 11610.
- [20] M. Krajewska, Z. Mielke, Pol. J. Chem., **(1998)**, 72, 335.
- [21] E. W. Kaiser, C. H. Wu, J. Phys. Chem., **(1977)**, 81, 1701.
- [22] A.M. Mebel, M.C.Lin, C.F.Melius, J. Phys. Chem. A, **(1998)**, 102, 1803
- [23] K. H. Becker, R. Kurtenbach, P. Wiessn, A. Febo, M. Gherardhi, R. Sparapani,
Geophys. Res. Lett., **(1995)**, 22, 2485.
- [24] A. Febo, C. Perrino, M. Gherardhi, R. Sparapani, Environ. Sci, Technol.,
(1995), 29, 2390

- [25] W. Tsang, J. T. Herron, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **(1991)**, 20, 609.
- [26] J. G. Calvert, G. Yarwood, A. M. Dunker, *Res. Chem. Intermed.*, **(1994)**, 20, 463
- [27] R. A. Cox, *J. Photochem.*, **(1974)**, 3, 175.
- [28] G. Lammel, J. N. Cape, *Chem. Soc. Rev.*, **(1996)**, 25, 361.
- [29] M. D. Andrés-Hernandez, J. Notholt, J. Hjorth, O. Schrems, *Atmos. Environ.*, **(1996)**, 30,175.
- [30] T. Staffelbach, A. Neftel, Transport and transformation of Pollutants in the Troposphere, Proceedings of the Eurotrac Symposium **96**, Vol. 1, edited by P M. Borrell, P. Borrell, T. Cvitas, K Kelly, W. Seiler (Southampton, UK: Computational Mechanics Publications), pp. 905-910.
- [31] M. Matsumoto, *Kankyo Gijutsu*, **(1997)**, 26, 826.
- [32] M. Matsumoto, T. Okita, *Atmos. Environ.*, **(1998)**, 32, 1419.
- [33] S. M. Holland, R. J. Strickland, M. N. R. Ashfold, D. A. Newnham, I. M. Mills, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **(1991)**, 87, 3461.
- [34] C. M. Deeley, I. M. Mills, *Molec. Phys.*, **(1985)**, 54, 23.
- [35] J. M. Guilmot, Dsc Thesis, Université Libre de Bruxelles, Brussels, March **(1993)**.
- [36] J. M. Guilmot, M. Godefroid, M. Herman, *J. Molec. Spectrosc.*, **(1993)**, 160, 387.
- [37] J. M. Guilmot, M. Carlier, M. Godefroid, M. Herman, *J. Molec. Spectrosc.*, **(1990)**, 143, 81.
- [38] I. Kleiner, J. M. Guilmot, M. Carleer, M. Hermann, *J. Mol. Spectrosc.*, **(1991)**, 149, 341.
- [39] C. M. Deeley, I. M. Mills, L. O. Halonen, J. Kauppinen, *Can. J. Phys.*, **(1985)**, 63, 962
- [40] C. M. Deeley, I. M. Mills, *J. Molec. Struct.*, **(1983)**, 100, 99.
- [41] A. G. Maki, R. L. Sams, *J. Molec. Struct.*, **(1983)**, 100, 215.
- [42] A. G. Maki, *J. Molec. Spectrosc.*, **(1988)**, 127, 104.
- [43] G. E. McGraw, D. L. Bernitt, I. C. Hisatsune, *J. Chem. Phys.*, **(1966)**, 45, 1392.
- [44] J. M. Guilmot, F. Mélen, M. Herman, *J. Molec. Spectrosc.*, **(1993)**, 160, 401.
- [45] M. Allegrini, J. W. C. Johns, A. R. W. McKellar, P. Pinson, *J. Molec. Spectrosc.*, **(1980)**, 80, 446.
- [46] D. J. Finnigan, A. P. Cox, A. H. Brittain, J. G. Smith, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, **(1972)**, 68, 548.

- [47] A. P. Cox, A. H. Brittain, D. J. Finnigan, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, (1971), 67, 2179
- [48] A. P. Cox, M. C. Ellis, C. J. Attfield, A. C. Ferris, *J. molec. Struct.*, (1994), 320, 91.
- [49] R. H. Kagann, A. G. Maki, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, (1983), 30, 37.
- [50] P. G. Ashmore, B. J. Tyler, *J. Chem. Soc.*, (1961), 1017.
- [51] R. Varma, R. F. Curl, *J. Phys. Chem.*, (1976), 80, 402.
- [52] A. Bongartz, K. James, F. Welter, U. Schurath, *J. Phys. Chem.*, (1991), 95, 1076.
- [53] W. C. Bowman, F. C. De Lucia, P. Helminger, *J. molec. Spectrosc.*, (1981), 88, 431.
- [54] L. Farnell, J. F. Ogilvie, *Proc. R. Soc. A*, (1982), 381, 443.
- [55] M. T. Nguyen, A. F. Hegarty, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, (1984), 2037.
- [56] J. Murto, M. Rasanen, A. Aspiala, T. Lotta, *J. Mol. Struct., THEOCHEM*, (1985), 23, 213.
- [57] J. A. Darsey, D. L. Thompson, *J. Phys. Chem.*, (1987), 91, 3168.
- [58] S. Nakamura, M. Takahashi, R. Okazaki, K. Morukoma, *J. Am. Chem. Soc.*, (1987), 109, 4142.
- [59] A. G. Turner, *J. Phys. Chem.*, (1985), 89, 4480.
- [60] K. Wiberg, *Inor. Chem.*, (1988), 27, 3694.
- [61] Yu. N. Panchenko, G. R. De Maré, V. I. Pupyshev, *J. Phys. Chem.*, (1995), 99, 17544.
- [62] S. Skaarup, J. E. Boggs, *J. molec. Struct.*, (1976), 30, 389.
- [63] P. Benioff, G. Das, A. C. Wahl, *J. Chem. Phys.*, (1976), 64, 710
- [64] A. Dargelos, S. El Ouadi, D. Leothard, M. Chalet, *Chem. Phys. Lett.*, (1977), 51, 546.
- [65] L. Radom, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.*, (1971), 93, 289 [66] J. A. Pople, M. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.*, (1967), 89, 4253.
- [67] J. M. Coffin, P. Pulay, *J. Phys. Chem.*, (1991), 95, 118.
- [68] C. C. Hsu, M. C. Lin, A. M. Mebel, C. F. Melius, *J. Phys. Chem.*, (1997), 101, 60
- [69] H. U. Suter, J. R. Huber, *Chem. Phys. Lett.*, (1989), 155, 203.
- [70] T. J. Lee, A. P. Rendell, *J. Chem. Phys.*, (1991), 94, 6229.
- [71] P. M. Agrawal, D. L. Thompson, L. M. Raff, *J. Chem. Phys.*, (1995), 102, 7000.
- [72] T. J. Lee, J. E. Rice, *J. Phys. Chem.*, (1992), 96, 650.
- [73] A. P. Cox, J. M. Riveros, *J. Chem. Phys.*, (1965), 42, 3106.
- [74] G. R. De Maré, Y. MOUSSAOUI, *International Reviews in Physical Chemistry*, (1999), Vol. 18, N° 1, 91-117

CHAPITRE VI

Conclusion générale

Au terme de ce travail, les résultats obtenus sont satisfaisants comparativement aux données expérimentales.

Les meilleurs résultats pour la fréquence de vibration fondamentale (ν_e) du radical PO, ont été donnés par : B3LYP/6-31G* et CCSD(T)/aug-cc-pVQZ. L'énergie de dissociation D_e est décrite de façon correcte au niveau CCSD(T)/aug-cc-pVQZ. Pour les états excités de PO, la méthode DFT au niveau PBE0/6-31+G(d) surestime légèrement les paramètres structuraux : la distance d de 0.02 Å, la fréquence ν_e de 23 cm^{-1} et la constante d'anharmonicité $\nu_e x_e$ de 1.5 cm^{-1} .

Pour le propène le résultat principal est le comportement des surfaces d'énergie potentielle pour la rupture des liaisons secondaires H3-C2 et C2-C3. Les deux courbes d'énergie potentielle prévoient des énergies de dissociation de 499.1 et 543.6 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour les chemins (1) et (2) (p. 67). Alors que les calculs CCSD/cc-pVDZ donnent des énergies de dissociation égales à 427.6 et 460.5 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; dans les deux cas. L'élimination de la liaison secondaire dans le propène nécessite approximativement 2 à 3% moins d'énergie que l'élimination des liaisons primaires $\alpha(\text{C-H})$. Aussi, comme le résultat était prévisible, la réaction (1) nécessite moins d'énergie (environ 11%) que l'élimination des liaisons primaires $\alpha(\text{C-H})$. Bien que l'énergie augmente, les paramètres structuraux deviennent essentiellement indépendants de la distance $r(\text{C-H})$ entre 2.5 et 3.0 Å.

Dans le cas de l'acide HONO, la valeur expérimentale de l'angle de liaison O-N=O dans les deux conformères est bien reproduite par les différentes méthodes utilisées. Cependant, la méthode HF sous-estime les distances inter nucléaires et surestime l'angle H-O-N. Les paramètres géométriques sont décrits correctement par la méthode DFT (B3LYP). Le conformère t-HONO a une énergie plus basse que le c-HONO. Pour le t-HONO, les plus grandes surestimations de fréquences sont obtenues avec la méthode HF pour les modes normaux de vibration ν_3 et ν_4 (elles sont de 39% supérieures à la valeur expérimentale). Il est à noter que $\nu_3(\text{c-HONO}) > \nu_3(\text{t-HONO})$ pour tous les calculs effectués. Pour le c-HONO ; les calculs de fréquences avec la méthode HF placent $\nu_5 > \nu_6$ tandis que la situation est inversée aux niveaux B3LYP et MP ($\nu_6 > \nu_5$).

En conclusion le conformère t-HONO est plus stable que le c-HONO.

Les résultats montrent que la chimie théorique aide à comprendre et à élucider les phénomènes qui entrent dans les réactions chimiques.

A l'heure actuelle, l'un des grands défis scientifiques auxquels est confrontée notre société est la lutte contre les agents polluants de l'atmosphère et de l'hydrosphère terrestre.

La spectroscopie et la photochimie, qui utilisent les radiations de la lumière, sont les deux techniques les plus importantes pour la recherche dans ce domaine. Notre perspective serait donc de trouver des moyens qui réduiraient le développement de ces agents polluants.

Abbreviations

| | |
|-----------------------------|--|
| RHF : | Restricted Hartree-Fock |
| ROHF : | Restricted Open Shell Hartree-Fock |
| GVB : | General Valence Bond |
| GVB-PP: | General Valence Bond Perfect Pairing |
| DFT : | Density Functional Theory |
| LDA : | Local Density Approximation |
| GGA: | General Gradient Approximation |
| MPX (X= 2, 4) : | Moller Plesset second and fourth order |
| CAS : | Complete Active Space |
| CASSCF: | Complete Active Space Self Consistent Field |
| CCSD : | Coupled Cluster Single and Double substitutions |
| CCSD(T) : | Coupled Cluster Single and Double substitutions augmented by a perturbative estimate of triple excitations |
| cc-pVXZ (X= S, D, T, Q, 5): | correlation consistent polarized Valence X Zeta |
| aug-cc-pVXZ : | augmented correlation consistent polarized Valence X Zeta |
| IC : | Interaction Configuration |
| MR-CI: | Multi-Reference Configuration Interaction |
| MCSCF : | Multi Configuration Self Consistent Field |
| ZPE : | Zero Point Energy |
| TS : | Transition State |
| STO: | Slater Type Orbital |
| GTO: | Gaussian Type Orbital |