École doctorale Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Thèse de doctorat

présentée par

Hugo Geindre

En vue d'obtenir le titre de

Docteur en physique de l'Université de Lille

Outils théoriques pour la simulation de la spectroscopie vibrationnelle et de la réactivité des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans le milieu interstellaire : analyse critique et nouvelles approches

Directeur de thèse : **Daniel Peláez-Ruiz**

Laboratoire : **PhLAM**

Date de soutenance : **25 février 2020**

Présidente du jury :

Céline Toubin - Professeure des universités (U. Lille - PhLAM)

Rapporteurs :

Aude Simon - Chargée de recherche CNRS (U. Paul Sabatier - LCPQ)

Pascal Parneix - Professeur des universités (U. Paris-Sud - ISMO)

Examinateurs :

Sabine Morisset - Chargée de recherche CNRS (U. Paris-Sud - ISMO)

Abdul-Rahman Allouche - Professeur des universités (U. Claude Bernard - ILM)

Nicolas Sisourat - Maitre de conférences (U. Sorbonne - LCPMR)

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Thèse de Hugo Geindre, Université de Lille, 2020

Table des matières

Introduction **1**

1 Contexte et objectifs **3**
1.1 Contexte astrophysique . . . 3
1.1.1 Bandes infrarouges non identifiées . . . 3
1.1.2 Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques . . . 5
1.1.3 Formation de la molécule H_2 au sein du milieu interstellaire . . . 9
1.2 Objectifs . . . 11
1.2.1 Proposer une méthodologie optimale pour la modélisation du spectre vibrationnel des HAP . . . 11
1.2.2 Comprendre l'origine et trouver des solutions pour la surestimation des intensités de *stretching* CH . . . 11
1.2.3 Appliquer une méthodologie systématique d'étude topographique de la surface d'énergie potentielle à la réactivité des HAP . . . 11

2 Vibrations moléculaires **12**
2.1 Traitement classique des vibrations moléculaires . . . 12
2.1.1 Séparation des mouvements moléculaires et conditions de Sayvetz . . . 12
2.1.2 Traitement élémentaire des vibrations de faible amplitude . . . 16
2.1.3 Modes normaux et coordonnées normales . . . 18
2.2 Coordonnées internes . . . 20
2.3 Importance des symétries moléculaires . . . 20
2.3.1 Symétrie des modes normaux et des états vibrationnels . . . 20
2.3.2 Régles de sélection . . . 21
2.4 Intensité . . . 21
2.5 Anharmonicité . . . 22
2.5.1 Cadre théorique . . . 22
2.5.2 Traitement anharmonique des vibrations moléculaires par la méthode perturbative au second ordre . . . 25

3 Structure électronique **26**
3.1 Introduction à la structure électronique . . . 26
3.2 Théorie Hartree-Fock . . . 28
3.2.1 Représentation de la fonction d'onde . . . 28
3.2.2 Champ autocohérent . . . 30
3.2.3 Théorème de Koopman . . . 33
3.2.4 Représentation des orbitales moléculaires . . . 34
3.2.5 *Restricted* et *Unrestricted* Hartree-Fock . . . 34
3.3 Bases électroniques . . . 34
3.3.1 Orbitales de Slater et Gaussiennes . . . 35
3.3.2 Taille et type de bases . . . 36
3.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) . . . 37

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

3.4.1 Théorie Kohn-Sham . . . 38
3.4.2 Énergie d'échange et de corrélation . . . 38
3.4.3 *Self-interaction error* (SIE) . . . 39
3.4.4 Fonctionnelles d'échange-corrélation . . . 39
3.4.5 Correction longue portée . . . 41
3.4.6 Dispersion empirique . . . 42
3.4.7 Double-hybride . . . 42
3.4.8 Grille d'intégration . . . 42
3.5 Møller-Plesset . . . 43
3.6 Méthodes semi-empiriques . . . 44

4 Analyse de l'influence du niveau de théorie dans le calcul des intensités des bandes infrarouges des HAP 45
4.1 Études précédentes sur les spectes infrarouges . . . 46
4.1.1 Expérimentales . . . 46
4.1.2 Théoriques . . . 48
4.1.3 Difficulté à reproduire la région de *stretching CH* . . . 49
4.2 Méthodes et logiciels employés . . . 52
4.2.1 Gaussian 16 . . . 52
4.2.2 Fonctionnelles de DFT . . . 53
4.2.3 iGVPT2 . . . 55
4.3 Propriétés vibrationnelles du naphtalène . . . 55
4.3.1 Symétrie . . . 55
4.3.2 Structure vibrationnelle . . . 55
4.4 Benchmarks . . . 57
4.4.1 Analyse de l'impact du niveau de théorie sur la géométrie d'équilibre . . . 59
4.4.2 Analyse de l'impact du niveau de théorie sur le spectre infrarouge harmonique . . . 61
4.4.3 Analyse de l'impact du niveau de théorie sur le spectre infrarouge anharmonique . . . 66
4.5 Influence de la correction longue portée . . . 72
4.5.1 Comparaison de fonctionnelles . . . 72
4.5.2 Évolution du moment dipolaire électrique . . . 75
4.5.3 Évolution des charges électrostatiques . . . 77
4.5.4 Parallèle avec les charges fractionnelles . . . 82
4.5.5 Influence du paramètre de mélange μ . . . 83
4.5.6 Spectres anharmoniques . . . 85
4.6 Généralisation des résultats . . . 86
4.6.1 Méthane et benzène . . . 87
4.6.2 Phenantrène, coronène et corannulène . . . 90
4.6.3 Tétrafluorométhane et octafluoronaphtalène . . . 93
4.7 Constantes de force et fonctions diffuses . . . 97
4.8 Comparaison avec l'expérience . . . 104
4.8.1 Données expérimentales . . . 104
4.8.2 Calculs théoriques . . . 105
4.8.3 Comparaison théorie expérience . . . 105

5 Étude de l'hydrogénation des HAP avec l'algorithme vdW-TSSCDS 109
5.1 Classification des types de carbones au sein du naphtalène . . . 110
5.2 Études précédentes . . . 110
5.3 Méthodes et logiciels employés . . . 111
5.3.1 van der Waals Transition State Search Using Chemical Dynamics Simulations (vdW-TSSCDS) . . . 111
5.3.2 Gaussian 09 . . . 113

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Thèse de Hugo Geindre, Université de Lille, 2020

5.3.3 MOPAC . . . 113
5.4 Première hydrogénation du naphtalène . . . 113
5.4.1 Détails calculatoires . . . 113
5.4.2 Résultats . . . 114
5.4.3 IRC . . . 116
5.4.4 Autres structures . . . 119
5.4.5 Influence de différents paramètres . . . 123
5.5 Résultats préliminaires sur la seconde hydrogénation du naphtalène . . . 125
5.5.1 Détails calculatoires . . . 125
5.5.2 Résultats . . . 126
5.5.3 Adsorption de l'hydrogène . . . 130
5.5.4 Abstraction de H_2 . . . 130
5.5.5 Influence de la correction longue portée . . . 133

6 Conclusions et perspectives **134**
6.1 Proposer une méthodologie optimale pour la modélisation du spectre vibrationnel des HAP 134
6.1.1 Conclusions . . . 134
6.1.2 Perspectives . . . 135
6.2 Comprendre l'origine et trouver des solutions pour la surestimation des intensités de *stretching* CH . . . 135
6.2.1 Conclusions . . . 135
6.2.2 Perspectives . . . 136
6.3 Appliquer une méthodologie systématique d'étude topographique de la surface d'énergie potentielle à la réactivité des HAP . . . 136
6.3.1 Conclusions . . . 136
6.3.2 Perspectives . . . 137

A Figures complètes constantes de force **147**

B Modes de vibration du Naphtalène **150**

C Première hydrogénation du naphtalène **154**
C.1 Tableaux énergies . . . 154
C.2 Structures détaillées première hydrogénation . . . 156
C.3 Structures seconde hydrogénation . . . 170

D Liste des scripts développés au cours de cette thèse **172**

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Thèse de Hugo Geindre, Université de Lille, 2020

Table des figures

1 La nébuleuse planétaire NGC7027 vue par le télescope Hubble 2

1.1 Spectre entre 2 µm et 14 µm de la nébuleuse planétaire NGC 7027 3
1.2 Photo du satellite ISO avant son lancement. Crédits image : ESA. 4
1.3 Spectre infrarouge des régions de photodissociation au sein de la nébuleuse planétaire NGC 7027 et de la barre d'Orion obtenu avec le SWS à bord de l'ISO 5
1.4 Exemples de HAP : antracène, phénanthrène, coronène, ovalène 6
1.5 Superposition des spectres infrarouges théoriques normalisés de plusieurs HAP (naphtalène, coronène, phenantrène, corannulène) obtenus en B3LYP/aug-cc-pVTZ. 7
1.6 Variabilité du spectre théorique infrarouge de l'ovalène en fonction de la charge 8
1.7 Schéma du processus conduisant à l'émission de photons infrarouges dans les HAP 9

2.1 Repères fixe (X, Y, Z) et tournant (x, y, z) 14

3.1 Diagramme représentant la procédure SCF 33
3.2 Illustration schématique de la différence entre les orbitales *restricted* et *unrestricted* Hartree-Fock 35
3.3 Fonctions utilisées pour le mélange dans la correction longue portée LC tracées avec un paramètre $\mu = 0.47$. 41

4.1 Spectre d'absorption infrarouge de l'ovalène ($C_{32}H_{14}$) dans différentes conditions 47
4.2 Figure représentant les effets de la déshydrogénation et de l'ionisation sur le naphtalène et les spectre additionnés à poids égal de 13 HAP neutres et cations 49
4.3 Spectres anharmoniques expérimentaux et théoriques de la région de *stretching* CH du naphtalène 51
4.4 Éléments de symétrie du naphtalène dans sa géométrie d'équilibre. 56
4.5 Fréquences et intensités expérimentales du spectre infrarouge du naphtalène 57
4.6 RMS du pourcentage de différence relative dans les distances interatomiques du naphtalène optimisé avec différentes bases et différents critères de convergence en fonction du temps d'optimisation 60
4.7 RMS du pourcentage de différence relative dans les angles de valence du naphthalène optimisé avec différente bases et différents critères de convergence en fonction du temps d'optimisation 60
4.8 Deux zones du spectre infrarouge harmonique non normalisé du naphtalène obtenu avec la fonctionnelle B3LYP et différentes bases 62
4.9 Zone de *CH stretching* du spectre harmonique infrarouge normalisé du naphtalène obtenu avec la fonctionnelle B3LYP et différentes bases. 63
4.10 Évolution de l'intensité relative du pic de *stretching* CH du naphtalène avec les fonctionnelles B3LYP et PBE (gauche) et du benzène avec la fonctionnelle B3LYP (droite) en fonction de la taille de la base. X = {D,T,Q} 63
4.11 Zone de *stretching* CH du spectre infrarouge harmonique normalisé du naphtalène obtenu avec la fonctionnelle B3LYP et différentes bases 64

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

4.12 Zone de *stretching* CH du spectre infrarouge harmonique normalisé du naphtalène pour des géométries obtenues avec le critère de convergence par défaut et *Tight*. 65
4.13 Zone de *stretching* CH du spectre infrarouge harmonique normalisé du naphtalène obtenu avec différentes tailles de grille d'intégration pour la DFT 66
4.14 Zone de *CH stretching* du spectre infrarouge anharmonique normalisé du naphtalène obtenu avec la fonctionnelle B3LYP et différentes bases. 67
4.15 Deux zones du spectre infrarouge anharmonique normalisé du naphtalène obtenu avec B3LYP/cc-pVDZ dans des géométries optimisées avec différents critères de convergence . . 68
4.16 Zones de *bending* CH et *stretching* CH du spectre infrarouge anharmonique normalisé du naphtalène obtenue avec B3LYP/cc-pVDZ pour différentes tailles de grille d'intégration . 69
4.17 Zones de *bending* CH et *stretching* CH du spectre anharmonique normalisé du naphtalène obtenu avec la fonctionnelle B3LYP, une base cc-pVDZ et une grille *Ultra Fine* pour différentes valeurs du pas d'intégration des dérivées numériques N. 70
4.18 Zone de *stretching* CH du spectre infrarouge harmonique du naphtalène pour différentes fonctionnelles avec une base aug-cc-pVTZ. 73
4.19 Zone de *stretching* CH du spectre infrarouge harmonique normalisé du naphtalène pour des fonctionnelles corrigées à longue portée et leurs équivalents non corrigés 74
4.20 Deux zones du spectre infrarouge harmonique non normalisé du naphtalène obtenu pour des fonctionnelles corrigées à longue portée et leurs équivalents non corrigés avec une base aug-cc-pVTZ. 75
4.21 Vecteurs de déplacement associés aux vibrations des modes 46 (gauche) et 47 (droite) du naphtalène. 76
4.22 Évolution du moment dipolaire du naphtalène lors de la vibration associée au mode 46 (gauche) et 47 (droite) pour différentes fonctionnelles. 77
4.23 Évolution du moment dipolaire du naphtalène lors de la vibration associée au mode 14 pour différentes fonctionnelles. 77
4.24 Rapport des valeurs de $(\frac{\partial \mu}{\partial Q})^2$ et des intensités IR additionnés pour les mode 46 et 47 entre les différentes fonctionnelles utilisées et la fonctionnelle B3LYP. 78
4.25 Comparaison entre les charges obtenus avec la méthode MK (gauche) et (HLY) droite. . . 79
4.26 Répartition des charges HLY (e) au sein du naphtalène dans sa géométrie d'équilibre calculée en B3LYP/aug-cc-pVTZ 79
4.27 Variation des charges atomiques (e) du naphtalène lors du mouvement de vibration associé au mode 46 et 47 calculées avec B3LYP/aug-cc-pVTZ 80
4.28 Résultat du processus d'élimination des points hors tendance des courbes d'évolution de la différence de charges entre le carbone et l'hydrogène 81
4.29 Évolution de la différence de charges entre le carbone et l'hydrogène sur la paire C3-H1 lors du mouvement de vibration associé au mode 46 et sur la paire C7-H5 lors du mouvement de vibration associé au mode 47 81
4.30 Énergie d'un atome de carbone en fonction du nombre d'électrons N 82
4.31 Zone de *CH stretching* spectre infrarouge harmonique du naphtalène pour PBE, LC-PBE et LC-ωPBE 83
4.32 Fonctions utilisées pour le mélange dans la correction longue portée LC tracées avec différents paramètres μ. 83
4.33 Deux zones du spectre harmonique infrarouge non normalisé du naphtalène obtenu avec une base aug-cc-pVTZ et la fonctionnelle LC-PBE avec dfférentes valeurs du paramètre μ 84
4.34 Variation des intensités des modes 14, 46 et 47 du naphtalène obtenues en LC-PBE/aug-cc-pVTZ en fonction du paramètre μ de la correction longue portée 85
4.35 Zone de *stretching* CH du spectre anharmonique infrarouge du naphtalène obtenu avec différentes fonctionnelles et une base cc-pVDZ 86
4.36 Géométries d'équilibre du méthane (T_d, gauche) et du benzène (D_{6h}, droite) 87
4.37 Spectres infrarouges harmoniques normalisés du méthane, benzène et naphtalène obtenus avec B3LYP/aug-cc-pVTZ 88

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

4.38 Zone de *stretching* CH des spectres infrarouges harmoniques normalisés du méthane et benzène pour des fonctionnelles corrigées à longue portée et leurs équivalents non corrigés 88
4.39 Vecteurs de déplacement associés aux vibrations des modes 8 du méthane (gauche) et 28 du benzène (droite). . . . 89
4.40 Évolution du moment dipolaire du méthane lors de la vibration associée au mode 8 et du benzène lors de la vibration associée au mode 28 . . . 90
4.41 Évolution de la différence de charges entre le carbone et l'hydrogène sur la paire C1-H1 lors du mouvement de vibration associé au mode 28 du benzène . . . 90
4.42 Géométries d'équilibre du phénanthrène (gauche) et du coronène (droite). . . . 91
4.43 Géométrie d'équilibre du corannulène vue sous plusieurs angles. . . . 91
4.44 Deux zones du spectre infrarouge harmonique normalisé du phénanthrène obtenu avec une base aug-cc-pVTZ et les fonctionnelles B3LYP, CAM-B3LYP, PBE et LC-PBE . . . 91
4.45 Deux zones du spectre infrarouge harmonique normalisé du coronène obtenu avec une base aug-cc-pVTZ et les fonctionnelles B3LYP, CAM-B3LYP, PBE et LC-PBE . . . 92
4.46 Deux zones du spectre infrarouge harmonique normalisé du corannulène obtenu avec une base aug-cc-pVTZ et les fonctionnelles B3LYP, CAM-B3LYP, PBE et LC-PBE . . . 92
4.47 Géométries d'équilibre du tétrafluorométhane (gauche) et de l'octafluoronaphtalène (droite) 94
4.48 Spectres infrarouges harmoniques normalisés du méthane, tétrafluorométhane, naphtalène et octafluoronaphtalène obtenus avec B3LYP/aug-cc-pVTZ . . . 94
4.49 Spectres infrarouges harmoniques normalisés du tétrafluorométhane (gauche) et octafluoronaphtalène (droite) pour des fonctionnelles corrigées à longue portée et leurs équivalents non corrigés. . . . 95
4.50 Vecteurs de déplacement associés aux vibrations des modes 7 du tétrafluorométhane (gauche) et 42 de l'octafluoronaphtalène (droite) . . . 96
4.51 Évolution du moment dipolaire lors de la vibration associée au mode 7 du tétrafluorométhane (gauche) et au mode 42 de l'octafluoronaphtalène (droite) . . . 96
4.52 Vecteurs de déplacement associés aux vibrations des modes 3 du tétrafluorométhane (gauche) et 6 de l'octafluoronaphtalène (droite) . . . 96
4.53 Évolution du moment dipolaire lors de la vibration associée au mode 3 du tétrafluorométhane (gauche) et au mode 6 de l'octafluoronaphtalène (droite) . . . 97
4.54 Spectre anharmonique infrarouge du naphtalène obtenu avec LC-PBE et les bases cc-pVDZ et aug-cc-pVDZ . . . 98
4.55 Valeurs des constantes quartiques K_{iiii} obtenues avec la fonctionnelle LC-PBE pour les bases cc-pVDZ et aug-cc-pVDZ . . . 99
4.56 Valeurs des constantes quartiques K_{iiii} d'une sélection de modes normaux obtenues avec la fonctionnelle B3LYP pour différente bases de Pople (gauche) ou de Dunning (droite) . . . 100
4.57 Évolution de l'énergie le long de la coordonnée normale associée au mode 22 (gauche) et 26 (droite) avec la fonctionnelle B3LYP et des bases cc-pVDZ et aug-cc-pVDZ . . . 101
4.58 Évolution de l'énergie le long de la coordonnée normale associée au mode 1 avec des bases 6-31G et 6-31++G (gauche) et associée au mode 17 avec des bases cc-pVDZ et aug-cc-pVDZ (droite) . . . 101
4.59 Évolution de l'énergie le long de la coordonnée normale associée au mode 22 avec des bases cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ et des bases hybrides cc-pVDZ sur les carbones et aug-cc-pVDZ sur les hydrogènes et l'inverse . . . 102
4.60 Valeurs des constantes quartiques K_{iiii} d'une sélection de modes normaux obtenues avec la fonctionnelle B3LYP/aug-cc-pVDZ pour différentes valeurs du pas d'intégration. Figure complète dans l'annexe A. . . . 103
4.61 Évolution de l'énergie le long de la coordonnée normale associée au mode 22 en HF/aug-cc-pVDZ . . . 103
4.62 Spectres expérimentaux nomalisés du naphtalène . . . 104
4.63 Spectres théoriques anharmoniques du naphtalène obtenus avec les fonctionnelles CAM-B3LYP et B3LYP et une base cc-pVTZ . . . 105

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Thèse de Hugo Geindre, Université de Lille, 2020

4.64 Comparaison des spectres théoriques anharmoniques et expérimentaux du naphtalène, zone $470\,cm^{-1}$ à $1700\,cm^{-1}$ . . . 106
4.65 Comparaison des spectres théoriques anharmoniques et expérimentaux du naphtalène, zone de *stretching* CH . . . 107
4.66 Comparaison entre le spectre anharmonique théorique CAM-B3LYP du naphtalène décalé de $-20\,cm^{-1}$ et les spectres expérimentaux . . . 108
4.67 Comparaison entre le spectre anharmonique théorique B3LYP du naphtalène décalé de $-10\,cm^{-1}$ et les spectres expérimentaux . . . 108

5.1 Dénomination des différents types d'atomes de carbone du naphtalène dans sa géométrie d'équilibre. . . . 110
5.2 Représentation schématique à une dimension de de la procédure TSSCDS . . . 112
5.3 Géométrie du minimum servant de point de départ aux calculs vdW-TSSCDS pour le cation du naphtalène hydrogéné une fois . . . 114
5.4 Nombre d'états de transition LL trouvés par vdW-TSSCDS en fonction du nombre de trajectoires éffectuées pour la première hydrogénation. . . . 114
5.5 Réseau de réaction pour la première hydrogénation du cation naphtalène obtenu avec UB3LYP/cc-pVTZ pour le *high-level* . . . 116
5.6 Profil énergétique (kcal/mol) de l'IRC des états de transition 1, 3, 4 et 5 . . . 117
5.7 Profil énergétique (kcal/mol) de l'IRC des états de transition 23 et 25 . . . 117
5.8 Géométries intermédiaires des IRC des états de transition 23 et 25 . . . 118
5.9 Profil énergétique (kcal/mol) de l'IRC des états de transition 2, 22, 6 et 7. . . . 119
5.10 Géométries d'équilibre des minima 11 et 12 . . . 120
5.11 Géométries d'équilibres des états de transition supplémentaires - partie 1 . . . 120
5.12 Géométries d'équilibres des états de transition supplémentaires - partie 2 . . . 121
5.13 Géométries d'équilibres des minima 12 (gauche) et 13 (droite) . . . 121
5.14 Changement d'énergie (kcal/mol) au cours de l'IRC des états de transition 12 (gauche) et 20 (gauche) . . . 122
5.15 Géométrie servant de point de départ aux calculs vdW-TSSCDS pour le cation du naphtalène hydrogéné deux fois . . . 126
5.16 Nombre d'états de transition trouvés par vdW-TSSCDS en fonction du nombre de trajectoires efféctuées pour la seconde hydrogénation. . . . 126
5.17 Réseau de réaction pour la seconde hydrogénation du cation naphtalène obtenu avec UB3LYP/cc-pVTZ pour le *high-level* . . . 128
5.18 Liste des combinaisons différentes pour placer deux hydrogènes supplémentaires sur le naphtalène classés par ordre croissant d'énergie. . . . 129
5.19 Changement d'énergie (kcal/mol) au cours de l'IRC de l'état de transition 7 . . . 131
5.20 Changements d'énergie (kcal/mol) au cours de la réaction d'abstraction de H_2 depuis les minima 1 et 3 obtenus avec UB3LYP/cc-pVTZ et PM7. . . . 132

A.1 Valeurs des constantes quartiques K_{iiii} des 48 modes normaux du naphtalène obtenues avec la fonctionnelle B3LYP pour différente bases de Pople certaines avec des fonctions diffuses et d'autres non. . . . 147
A.2 Valeurs des constantes quartiques K_{iiii} des 48 modes normaux du naphtalène obtenues avec la fonctionnelle B3LYP pour différente bases de Dunning certaines avec des fonctions diffuses et d'autres non. . . . 148
A.3 Valeurs des constantes quartiques K_{iiii} des 48 modes normaux du naphtalène obtenues avec la fonctionnelle B3LYP/aug-cc-pVDZ pour différentes valeurs du pas d'intégration. . . . 149

C.1 Géométries d'équilibre des minima de la seconde hydrogénation . . . 170
C.2 Géométries d'équilibre des états de transition de la seconde hydrogénation . . . 171

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Thèse de Hugo Geindre, Université de Lille, 2020

Liste des tableaux

1.1 Régions du spectre associées aux différents types de vibrations des HAP 7

3.1 Composition des bases cc-pVXZ 37
3.2 Nombre de points pour les trois différentes grilles par défaut et celle préconisée par Barone 43

4.1 Valeurs des seuil pour les trois critères de convergence disponibles dans Gaussian 52
4.2 Liste des fonctionnelles utilisées durant notre étude 53
4.3 Table de caractère D_{2h} 56
4.4 Numérotations, fréquence, intensité, représentation irréductible et type des 48 modes de vibrations normaux du naphtalène 58
4.5 Nombre de fonctions de bases contractées (CGTO) et de primitives (PGTO) pour les différentes bases utilisées dans le cas du naphtalène avec Gaussian 16. 59
4.6 Valeurs des seuils pour les trois critères de convergence disponibles dans Gaussian16 . . . 59
4.7 Fréquences en cm^{-1} et intensités en $km\,mol^{-1}$ des modes actifs de *bending* CH et de *stretching* CH du naphtalène obtenus pour des calculs B3LYP avec différentes bases. 62
4.8 Fréquences en cm^{-1} et intensités relatives des modes actifs de *stretching* CH du naphtalène obtenus pour des calculs B3LYP/aug-cc-pVDZ avec différents critères de convergence pour l'optimisation géométrique. 65
4.9 Fréquences en cm^{-1} et intensités relatives des modes actifs de *stretching* CH du naphtalène obtenues pour des calculs B3LYP/aug-cc-pVDZ avec différents critères de convergence pour l'optimisation géométrique. 66
4.10 Temps CPU de calcul pour l'optimisation géométrie et le calcul de fréquence anharmonique du naphtalène avec la fonctionnelle B3LYP et différentes bases. 67
4.11 Fréquences en cm^{-1} des modes d'intérêt (fondamentaux et bandes de combinaison) du naphtalène obtenus pour des calculs de fréquences anharmoniques avec B3LYP/cc-pVDZ avec différentes grilles d'intégration. 68
4.12 Intensités relatives des modes d'intérêt (fondamentaux et bandes de combinaison) du naphtalène obtenues pour des calculs de fréquences anharmoniques avec B3LYP/cc-pVDZ avec différentes grilles d'intégration. 68
4.13 Taille des grilles d'intégration et temps CPU pour une optimisation géométrique suivi d'un calcul de fréquences anharmoniques. 69
4.14 Fréquences en cm^{-1} des modes d'intérêt (fondamentaux et bandes de combinaison) du naphtalène obtenues pour des calculs de fréquences anharmoniques avec B3LYP/cc-pVDZ avec différentes grilles d'intégration. 69
4.15 Intensités relatives des modes d'intérêt (fondamentaux et bandes de combinaison) du naphtalène obtenues pour des calculs de fréquences anharmoniques avec B3LYP/cc-pVDZ avec différentes grilles d'intégration. 70
4.16 Fréquences en cm^{-1} des modes (fondamentaux et bandes de combinaisons) d'intérêt du naphtalène obtenues pour des calculs de fréquences anharmoniques avec B3LYP/cc-pVDZ avec différents pas d'intégration. 71
4.17 Intensités relatives des modes (fondamentaux et bandes de combinaisons) d'intérêt du naphtalène obtenus pour des calculs de fréquences anharmoniques avec B3LYP/cc-pVDZ avec différents pas d'intégrations. 71

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

4.18 Nombre de *WARNING* pour un calcul VPT2 de fréquences anharmoniques du naphtalène en fonction de la taille de la grille et du pas de différenciation numérique 72
4.19 Fréquences en cm^{-1} et intensités relatives des deux modes actifs les plus intenses de *stretching* CH du naphtalène (46 et 47) obtenues pour des calculs avec différentes fonctionnelles et une base aug-cc-pVTZ. 73
4.20 Intensité en $km\,mol^{-1}$ des modes 14, 46 et 47 obtenus pour des calculs avec différentes fonctionnelles et une base aug-cc-pVTZ. 75
4.21 Fréquences en cm^{-1} et intensités en $km\,mol^{-1}$ des modes d'intérêt du naphtalène obtenues pour des calculs LC-PBE/aug-cc-pVDZ avec différentes valeur de μ. 84
4.22 Fréquences en cm^{-1} des bandes (fondamentaux et bandes de combinaisons) les plus intenses de la région de *stretching* CH du naphtalène obtenues pour des calculs de fréquences anharmoniques avec une base cc-pVDZ et différentes fonctionnelles. 87
4.23 Intensités relatives des bandes (fondamentaux et bandes de combinaison) les plus intenses de la région de *stretching* CH du naphtalène obtenues pour des calculs de fréquences anharmoniques avec une base cc-pVDZ et différentes fonctionnelles. 87
4.24 Fréquences en cm^{-1} et intensités relatives des modes actifs de *stretching* CH du méthane et du benzène obtenus pour des calculs avec différentes fonctionnelles et une base aug-cc-pVTZ. 89
4.25 Fréquences en cm^{-1} et intensités relatives des cinq modes actifs les plus intenses de *stretching* CH du phénanthrène 93
4.26 Fréquences en cm^{-1} et intensités relatives des deux modes actifs les plus intenses de *stretching* CH du coronène 93
4.27 Fréquences en cm^{-1} et intensités relatives des deux modes actifs les plus intenses de *stretching* CH du corannulène 93
4.28 Fréquences en cm^{-1} et intensités en $km\,mol^{-1}$ anharmoniques de cinq modes du naphtalène obtenues pour des calculs LC-PBE avec une base cc-pVDZ et aug-cc-pVDZ. 98
4.29 Fréquences en cm^{-1} des modes (fondamentaux et bandes de combinaisons) d'intérêt du naphtalène dans la zone $470\,cm^{-1}$ à $1700\,cm^{-1}$, comparaison entre les calculs anharmoniques B3LYP et CAM-B3LYP avec une base cc-pVTZ et les valeurs expérimentales 106
4.30 Intensités relatives des modes (fondamentaux et bandes de combinaisons) d'intérêt du naphtalène dans la zone $470\,cm^{-1}$ à $1700\,cm^{-1}$, comparaison entre les calculs anharmoniques B3LYP et CAM-B3LYP avec une base cc-pVTZ et les valeurs expérimentales 106
4.31 Intensités relatives des modes (fondamentaux et bandes de combinaisons) d'intérêt du naphtalène, comparaison entre les calculs anharmoniques B3LYP et CAM-B3LYP avec une base cc-pVTZ et les valeurs expérimentales 107

5.1 Énergies absolues en E_h, relatives en kcal/mol et cm^{-1} et corrigées par la ZPE en kcal/mol des minima supplémentaires de la première hydrogénation obtenues avec UB3LYP/cc-pVTZ 119
5.2 Énergies et fréquences imaginaires des états de transition menant à la dissociation de H_2 obtenues avec UB3LYP/cc-pVTZ 122
5.3 Énergies des minima associés à la dissociation de H_2 obtenues avec UB3LYP/cc-pVTZ . . 122
5.4 Énergies de structures du réseau de réaction de la première hydrogénation obtenues avec un critère de convergence *Tight* comparées avec celles obtenues avec le critère par défaut . 123
5.5 Énergies de structures du réseau de réaction de la première hydrogénation obtenues avec une grille *Super Fine* comparées avec celles obtenues avec la grille par défaut *Ultra Fine*. . 124
5.6 Énergies corrigées par la ZPE anharmonique de structures du réseau de réaction de la première hydrogénation comparées avec les résultats harmoniques 124
5.7 Énergies de structures du réseau de réaction de la première hydrogénation obtenues avec UCAM-B3LYP/cc-pVTZ comparées avec celles obtenus avec UB3LYP/cc-pVTZ 125
5.8 Comparaison entre les fréquences imaginaires des états de transition 1 et 3 obtenues avec UCAM-B3LYP/cc-pVTZ et UB3LYP/cc-pVTZ. 125
5.9 Énergies des minima du réseau de réaction de la seconde hydrogénation 127

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Thèse de Hugo Geindre, Université de Lille, 2020

5.10 Énergies et fréquences imaginaires des états de transition du réseau de réaction de la seconde hydrogénation . . . 127
5.11 Énergies des minima supplémentaires . . . 129
5.12 Énergies absolues en E_h, relatives en kcal/mol et cm^{-1} et corrigées par la ZPE en kcal/mol des états de transition du réseau de réaction de la seconde hydrogénation obtenues avec UB3LYP/cc-pVTZ. . . . 130
5.13 Énergies des minima de l'abstraction de H_2 . . . 131
5.14 Énergies des états de transition de l'abstraction de H_2 . . . 131
5.15 Longueurs de certaines liaisons dans les états de transition . . . 132
5.16 Énergies de structures du réseau de réaction de la première hydrogénation obtenues avec UCAM-B3LYP/cc-pVTZ comparées avec celles obtenus avec UB3LYP/cc-pVTZ . . . 133

C.1 Énergies des minima du réseau de réaction de la première hydrogénation . . . 154
C.2 Énergies et fréquences imaginaires des états de transition du réseau de réaction de la première hydrogénation . . . 154
C.3 Énergies et fréquences imaginaires des états de transition supplémentaires de la première hydrogénation . . . 155

D.1 Liste des principaux scripts utilisés pour obtenir les résultats présentés dans ce manuscrit 172
D.2 Liste de scripts utilisés pour obtenir les résultats présentés dans ce manuscrit . . . 173

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Introduction

On estime qu'environ de 1% de la masse totale de l'univers est distribuée entre les étoiles, dans ce qu'on appelle donc le milieu interstellaire (MIS), sous forme gazeuse. Parmi cela, possiblement la moitié est composée de molécules [1]. Il serait donc possible de penser que cette fraction de la matière est presque insignifiante à l'échelle de l'univers et pourtant elle joue un rôle crucial dans quantité de phénomènes décisifs. Quand l'univers était encore « jeune » les galaxies se sont formées par l'effondrement de nuages de gaz sous leur propre poids. De nos jours, il ne reste plus assez de gaz interstellaire pour donner lieu à ce genre de phénomènes mais les étoiles, planètes, continuent de se former lors de processus semblables.Durant toute leur vie et surtout pendant leur mort, les étoiles forment des éléments lourds et les expulsent dans le milieu interstellaire qui s'enrichit ainsi. Les étoiles qui se formeront à leur tour à partir de ces nuages gazeux seront donc plus riches en éléments lourds et plus susceptibles d'être entourées de planètes. Le milieu interstellaire joue ainsi un rôle déterminant de réservoir à la fois pour recevoir des éléments en provenance des étoiles et pour fournir la matière nécessaire à la formation de nouveaux astres. Pour comprendre ces mécanismes qui sont au cœur de la vie de notre univers il faut donc être capable de connaitre la composition du milieu interstellaire et les processus qui s'y déroulent, notamment dans les zones les plus denses. La liste des molécules détectées dans le milieu interstellaire comprend à l'heure actuelle aux alentours de 200 molécules [2], leur taille est comprise entre 2 à 13 atomes, à l'exception des fullerènes C_{60} et C_{70}. Il en existe bien évidemment beaucoup plus, certaines dont la présence est déjà presque établie, mais qui n'ont pas encore été formellement détectées, c'est le cas de la famille qui nous intéresse, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).

Pour obtenir des informations sur ce milieu interstellaire, nous disposons d'une source principale, et presque unique, les ondes électromagnétiques. L'humanité a été capable d'envoyer quelques missions d'explorations dans l'espace et sur d'autres planètes, limitées à notre système solaire cependant et nous pouvons étudier les objets stellaires qui viennent s'écraser sur la surface de notre planète s'ils sont suffisamment petits pour ne pas détruire notre civilisation, mais pour le reste nous ne pouvons compter que sur les émissions qui nous parviennent. En décomposant ces émissions en spectre, c'est-à-dire en une série de bandes caractérisée par une fréquence (ou longueur d'onde ou énergie, toutes ces grandeurs pouvant trouver une équivalence), une intensité et un profil, il est possible d'en tirer de nombreuses informations. Ces signaux peuvent nous renseigner sur le milieu qui les a émis (spectres d'émission), mais aussi sur le milieu qu'ils ont traversé (spectre d'absorption). Ils peuvent notamment nous dévoiler la composition de l'environnement, les différentes molécules, atomes, agrégats... que l'on peut y trouver, mais également leurs propriétés comme leur état de charge par exemple. Mais ces identifications sont souvent extrêmement compliquées en raison de la diversité des espèces, de l'influence de leurs propriétés et de celles de leur environnement. C'est pourquoi il est nécessaire de disposer de données expérimentales ou théoriques le plus précises possible et couvrant un grand nombre de molécules différentes dans différents états.

Cette thèse s'inscrit dans une démarche d'amélioration de nos connaissances sur les méthodes théoriques nous permettant d'étudier les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et notamment leur spectre infrarouge et leur réactivité. Les HAP ont un rôle décisif dans de nombreux processus interstellaires, connaitre la composition de leur population au sein du milieu interstellaire et leurs propriétés est nécessaire pour mieux comprendre ces processus, pour cela il est important de disposer à la fois de données expérimentales et de modèles théoriques de qualité. Notre intérêt se portera ici sur les modèles théoriques qui sont développés depuis maintenant plusieurs décennies et qui ont permis d'obtenir quantité de précieux résultats. Cependant, il existe toujours de nombreuses voies d'améliorations et également des problèmes

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

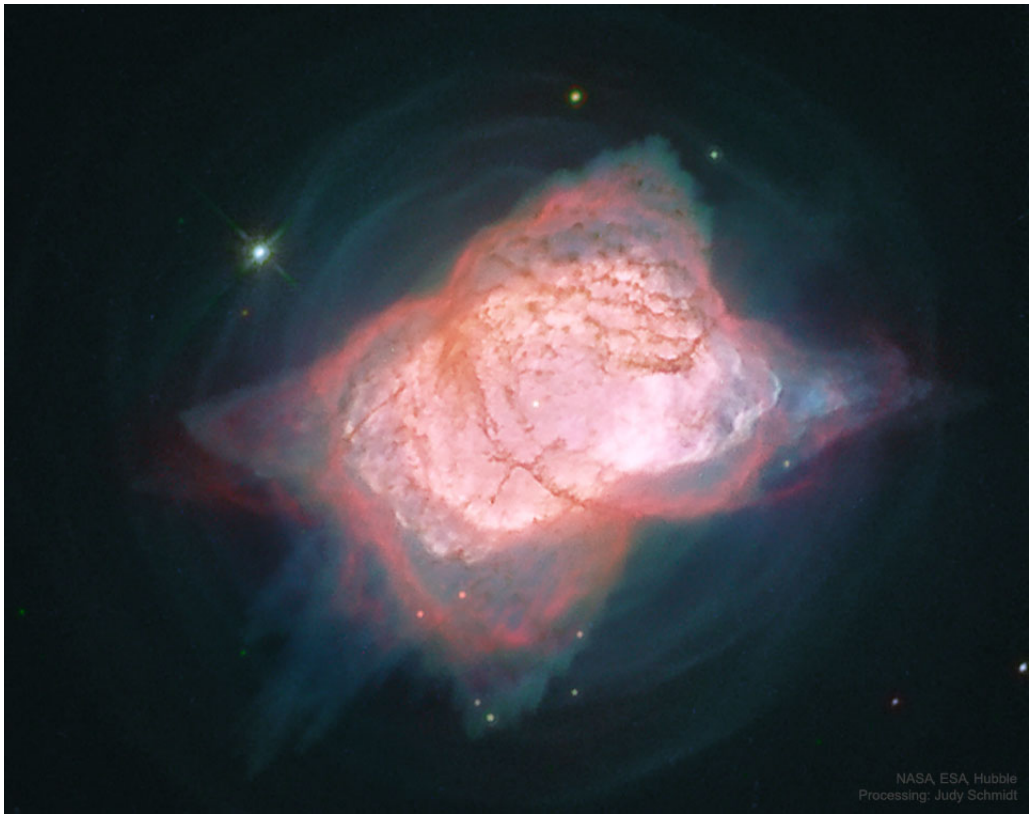


FIGURE 1 – La nébuleuse planétaire NGC7027 vue par le télescope Hubble. Crédits image : Hubble, NASA, ESA ; Processing & Licence : Judy Schmidt.

dans les résultats obtenus qui demandent à être corrigés. Dans cette étude nous allons dans un premier temps particulièrement nous intéresser aux spectres infrarouges et aux problèmes liés à la zone de *stretching* CH avant de nous pencher sur un phénomène crucial dans leur évolution, l'hydrogénation. Actuellement la méthode la plus populaire pour étudier les HAP est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), c'est donc en nous basant sur cette approche que nous travaillé. Nous également choisi d'utiliser le naphtalène, la plus petite molécule de la famille, comme système modèle. Cela nous permet de limiter notre temps de calcul en travaillant sur un système représentatif des propriétés des HAP. Avant de détailler longuement les résultats de notre travail, il est important ici d'insister sur un point bien précis. Le but de cette étude et les résultats obtenus n'ont pas pour objectif de reproduire le plus fidèlement les données expérimentales et de servir directement à mieux comprendre le rôle des HAP dans le milieu interstellaire. Notre travail s'inscrit en amont, son intérêt est de mieux comprendre le comportement de certaines méthodes théoriques dans le cadre de l'étude des HAP et notamment de la simulation de leur spectre infrarouge. Il s'agit ici de servir de guide et de source d'informations sur la manière de modéliser au mieux ce phénomène. Dans la seconde partie, il s'agit de présenter une nouvelle méthodologie pour étudier la réactivité de systèmes présentant des liaisons covalentes et de van der Waals et de montrer sa fiabilité et ses limitations dans le cadre de l'hydrogénation des HAP.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Chapitre 1

Contexte et objectifs

1.1 Contexte astrophysique

Une grande partie de ce chapitre a été rédigé grâce aux informations contenues dans le livre *PAHs and the Universe* édité par C. Joblin et A. G. G. M. Tielens [3].

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques sont omniprésents à la fois sur terre et dans le milieu interstellaire. Sur terre ils sont générés lors de la combustion incomplète de matériaux organiques et constituent des polluants atmosphériques dont l'impact sur l'environnement et sur la santé est largement étudié [4]. Dans notre étude nous nous concentrerons toutefois sur leur présence dans le milieu interstellaire.

1.1.1 Bandes infrarouges non identifiées

La notion de bandes infrarouges non identifiées (UIB pour *Unidentified Infrared Bands*) est presque aussi ancienne que la spectroscopie infrarouge céleste. De larges bandes d'émissions aux alentours de 3 µm et 10 µm furent d'abord découvertes par Gillett *et al.* [5] au début des années 70, la première tentation fut de les attribuer à des carbonates en raison de la bande à 11,3 µm. Mais de nouvelles observations menées depuis des avions vinrent à la fois réfuter cette hypothèse, en mettant en avant l'absence de la bande à 6,85 µm et révéler que les deux bandes à 3,3 µm et 11,3 µm faisaient partie d'une plus grande série de bandes avec celles à 6,2 µm, 7,7 µm et 8,6 µm [6].

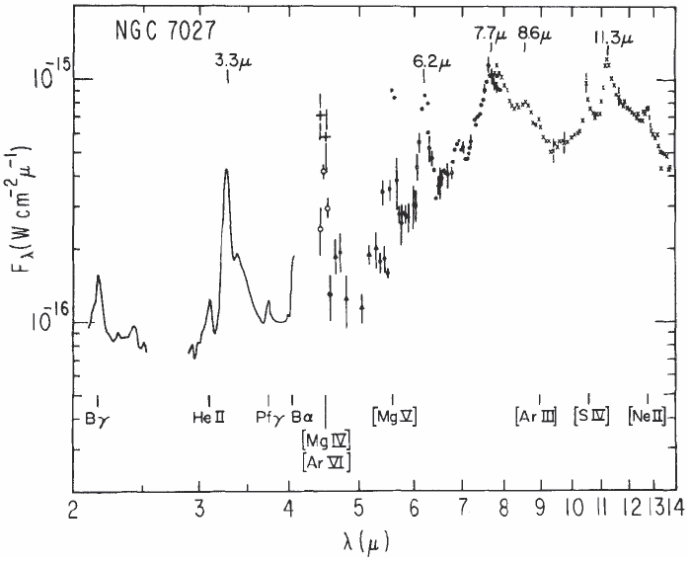


FIGURE 1.1 – Spectre entre 2 µm et 14 µm de la nébuleuse planétaire NGC 7027 obtenu depuis le sol et le *Kuiper Airborne Observatory*. Figure tirée de Willner *et al.*, 1979 [7]

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Cette série de bandes d'émissions fut ensuite retrouvée au travers d'observations ultérieures dans de nombreux objets de différentes natures, nébuleuses planétaires, régions HII, nébuleuses par réflexion, galaxies à sursaut de formations d'étoiles... La présence de ces bandes semblait indépendante du milieu observé, le point commun entre toutes les régions où elles étaient observées était leur illumination par de forts rayons ultraviolets (UV). L'hypothèse suivante pour cette série de bandes fut de les attribuer à des grains de carbone amorphes présentant des groupes fonctionnels CH aromatiques en raison de la position des bandes, caractéristique des composés aromatiques [8]. Cette proposition fut cependant vite remise en cause, en effet l'énergie reçue par le rayonnement UV dans les régions observées ne peut occasionner des émissions dans le proche et moyen infrarouge pour ce type de molécules.

Les HAP (voir section 1.1.2) que nous avons évoqués en introduction entrèrent dans la danse quelques années plus tard, quand Kristen Sellgren suggéra que des « petites » molécules composées d'aux alentours de 50 carbones seraient en mesure d'émettre dans la zone du spectre où les UIB sont observés en absorbant des photons UV de cette énergie. Cette idée servit de base à Léger *et al.* [9] d'un côté et Allamandola *et al.* [10] de l'autre pour suggérer l'idée que ces bandes puissent être émises par des HAP. Durant les années suivantes, les UIB furent observées au sein de plus en plus de milieux différents, elles furent également associées à des émissions provenant du milieu interstellaire diffus. De plus, les HAP commencèrent à être également associés à des bandes d'absorption, certaines parmi la grande famille des bandes interstellaires diffuses (DIB) [11]. Tout cela impliquait donc que les HAP soient omniprésents et abondants dans le milieu interstellaire et par conséquent d'une grande importance dans l'évolution de celui-ci.

FIGURE 1.2 – Photo du satellite ISO avant son lancement. Crédits image : ESA.

Le début des missions spatiales de spectroscopie permit ensuite d'obtenir des spectres plus larges, plus précis. D'abord grâce au spectromètre à basse résolution (LRS) sur le satellite IRAS (InfraRed Astronomy Satellite) puis au spectromètre à ondes courtes (SWS) [12] à bord du télescope spatial ISO (Infrared Space Observatory) [13] (figure 1.2) qui a permis d'obtenir la figure 1.3. Ces instruments, parmi d'autres, ont permis de révéler la présence des UIB au sein de l'immense majorité des sources qu'ils ont étudiés au sein de notre galaxie, mais également dans les galaxies voisines et les noyaux lumineux de galaxies plus lointaines.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

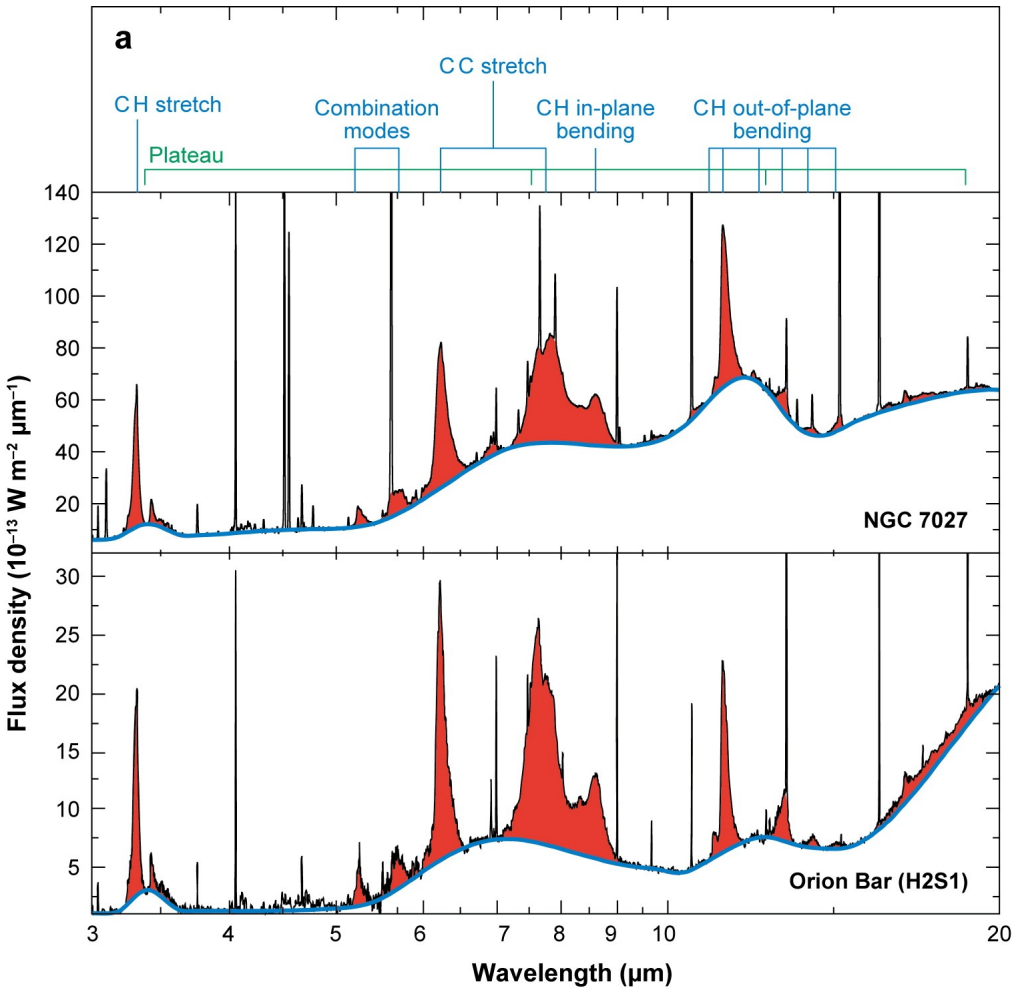


FIGURE 1.3 – Spectre infrarouge des régions de photodissociation au sein de la nébuleuse planétaire NGC 7027 et de la barre d'Orion obtenu avec le SWS à bord de l'ISO. Image tirée de la review de Tielens [14] adaptée de Peeters *et al.* [15].

Il est maintenant communément admis que les HAP sont à l'origine des UIB, qu'ils sont donc omniprésents et abondants dans le milieu interstellaire et qu'ils jouent un rôle crucial dans un certain nombre de processus astrophysiques et astrochimiques. Cependant, la composition de la population émettrice est encore inconnue et la présence d'aucun HAP en particulier n'a pu être identifiée.

1.1.2 Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

Cette section sur les HAP est particuliérement inspirée de la review *Interstellar polycyclic aromatic hydrocarbon molecules* de A. G. G. M. Tielens [14].

Les HAP constituent une famille de molécules d'hydrocarbures composées de carbones arrangées en structures majoritairement hexagonales et comportant des atomes d'hydrogène à la périphérie. De manière générale, chaque atome de carbone possède trois liaisons σ avec les atomes voisins, le quatrième électron se situe dans une orbitale π hors du plan, même s'il existe des exceptions comme le fluorène par exemple. Comme leur nom l'indique ce sont des mol]'ecules aromatiques, cela signifie que les électrons π des différents carbones forment des liaisons π et donc des nuages d'électron délocalisés. Cette configuration leur offre une grande stabilité et un caractère plan dans la plupart des cas.

Les HAP peuvent également se présenter sous des formes plus exotiques, cations et anions évidemment, mais également déshydrogénés (un ou plusieurs carbones périphériques n'ont pas de liaison avec un atome d'hydrogène) ou au contraire hydrogéné (un ou plusieurs carbones périphériques ont deux liaisons avec

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

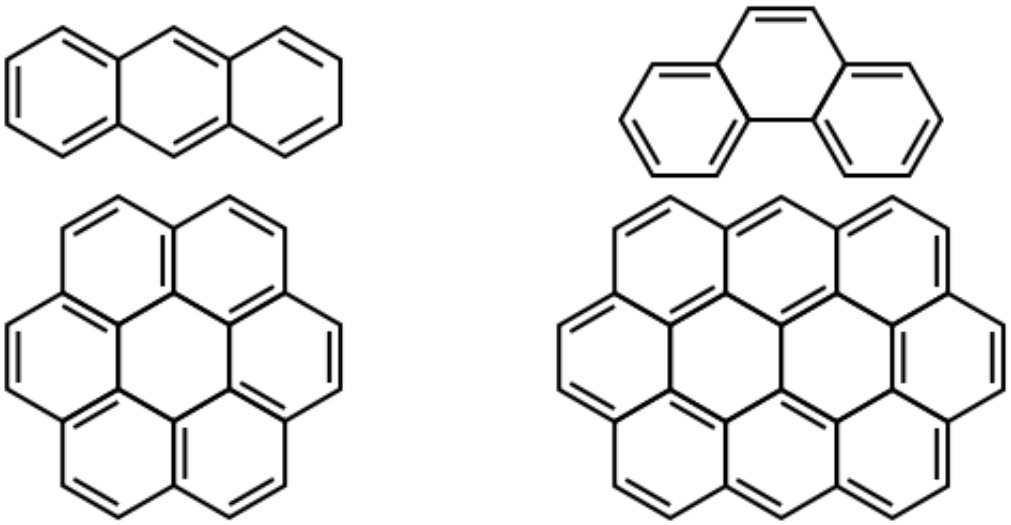


FIGURE 1.4 – Exemples de HAP, de gauche à droite et de haut en bas : antracène, phénantrène, coronène, ovalène

deux atomes d'hydrogène). Les atomes d'hydrogène peuvent également être remplacés par des groupes fonctionnels (par exemple le méthyle $-CH_3$) et les atomes de carbones peuvent être remplacés par d'autres éléments. Leur structure plane facilite la formation de clusters de HAP liés entre eux par des liaisons π [16]. Selon les estimations, les HAP pourraient contenir jusqu'à 15% du carbone présent dans le milieu interstellaire [17].

Formation et évolution

Les HAP sont omiprésents et abondants dans le milieu interstellaire, on compte approximativement un HAP pour 10^7 atomes d'hydrogène, ils sont donc un composant essentiel du MIS qui influe sur de nombreux processus. Ils sont par exemple dominants dans le processus d'échauffement photoélectrique des gaz interstellaires [18]. Ils peuvent également servir de surface facilitant la formation de glaces interstellaires [19] ou, par exemple, de la molécule H_2 comme nous le verrons plus en détail dans la partie 1.1.3. Comme dit précédemment, sur terre les HAP sont produits lors de la combustion incomplète de matières organiques [20]. Dans l'espace, en revanche, leur origine est plus discutée. La supposition la plus probable émise par Latter en 1991 [21] est qu'ils sont produits dans les étoiles AGB (*Asymptotic Giant Branch*, une région du diagramme de Hertzsprung-Russell peuplée d'étoiles de masse entre 0,6 et 10 fois celle de notre soleil) riches en carbone. Cette hypothèse n'est pas confirmée par des observations directes de la signature des HAP au sein de ce type d'étoiles, mais cela peut s'expliquer par l'absence de photons UV pouvant servir de pompe aux HAP pour déclencher leurs émissions infrarouges. La signature spectrale des HAP a par contre été directement observée dans les objets riches en carbone post-AGB et les nébuleuses planétaires, donnant du crédit à l'hypothèse des étoiles en fin de vie en tant que source des HAP dans le milieu interstellaire. Ainsi les HAP sont suspectés d'être à l'origine de la formation de poussiéres [22] et de suies dans les projections des étoiles AGB riches en carbone, par agrégation de C_2H_2, de manière similaire à ce qu'il se passe durant la pyrolyse de molécules hydrocarbonées. Ces processus de formation ainsi que les réseaux réactifs ont été très largement été étudiés dans le cadre de leur formation terrestre en raison du caractère polluant et cancérigène des HAP [23], mais l'application directe de ces études au cas interstellaire ne parvient pas à expliquer la quantité de HAP formés. Il est cependant probable que cela reflète plus notre compréhension limitée des phénomènes entrant en jeu dans ces milieux plutôt qu'une remise en cause du processus de formation des HAP.

Une fois formés, les HAP sont susceptibles de connaître des modifications, notamment des hydrogénations, déshydrogénations ou des dissociations. Ces processus sont fortement dépendants de la taille des HAP, les petites molécules perdent rapidement tous leurs atomes d'hydrogène, la taille critique au

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

dessous de laquelle ce phénomène se produit dépend de l'environnement, mais peut-être localisé autour de 35 atomes de carbone [24]. Ils peuvent également être sujets à des ionisations qui sont contrôlées par les photo-ionisations, les attachements électroniques aux HAP neutres, les recombinaisons électroniques de cations, les réactions de neutralisation entre anions HAP et cations atomiques ou moléculaires et les échanges de charge entre les HAP neutres et les cations [25].

Spectres infrarouges

Les HAP présentant tous des caractéristiques structurelles communes, leurs spectres infrarouges montrent également de fortes similarités. On peut attribuer différentes régions caractéristiques du spectre à certains types de vibrations, cette attribution est donnée dans le tableau 1.1 et illustrée sur la figure 1.5 où nous avons représenté ces différentes zones sur un spectre infrarouge théorique résultant de la superposition des spectres théoriques de différents HAP. Ce spectre a été construit selon la méthode décrite dans la partie 4.4.2.

Tableau 1.1 – Régions du spectre associées aux différents types de vibrations des HAP

Type de vibration	Région du spectre (cm^{-1})	Région du spectre (µm)
Ring torsion	< 700	> 14
CH out-of-plane bending	700 - 900	11 - 14
CH in plane bending	1100 - 1200	8 - 11
CC-stretching	1500 - 1650	6 - 7
CH-stretching	≈ 3000	≈ 3

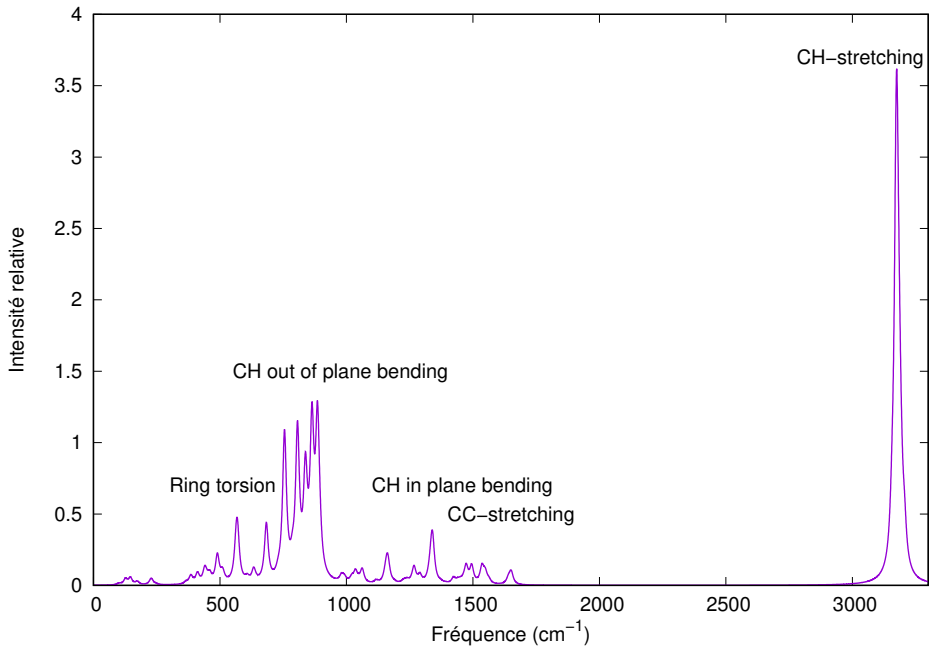


FIGURE 1.5 – Superposition des spectres infrarouges théoriques normalisés de plusieurs HAP (naphtalène, coronène, phenantrène, corannulène) obtenus en B3LYP/aug-cc-pVTZ.

Mais la fréquence et l'intensité de ces différentes bandes sont soumises à l'influence des nombreuses modifications structurelles et environnementales que peuvent subir les HAP, que nous avons listées précédemment. La fréquence de vibration des modes de CH out-of-plane bending par exemple dépend du nombre carbones liés à un atome d'hydrogène qui entourent la paire C-H, elle est aussi évidemment modifiée si l'hydrogène est substitué par un groupe fonctionnel. Le degré d'ionisation de la molécule change

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

également l'allure des spectres infrarouges en modifiant cette fois l'intensité de la bande de CH-stretching (voir figure 1.6). Enfin, le remplacement d'un atome de carbone par un élément différent change la fréquence de vibration des modes de CC-stretching. Toutes ces informations permettent de se faire une idée plus précise de la composition du milieu interstellaire en étudiant les spectres d'émission [26].

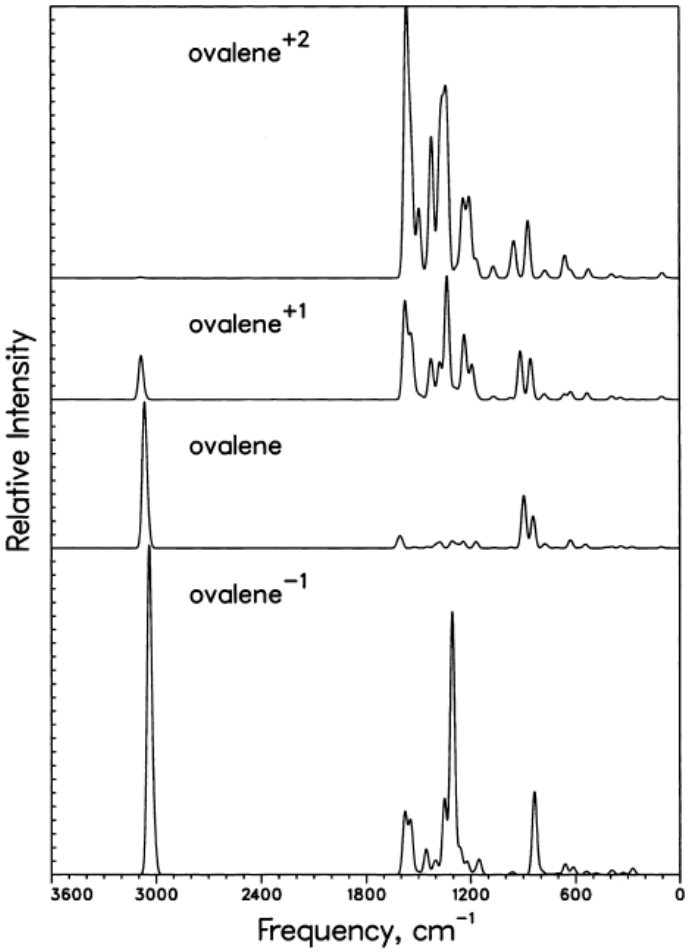


FIGURE 1.6 – Variabilité du spectre théorique infrarouge de l'ovalène en fonction de la charge, calculs B3LYP/4-31G, tiré de Bauschlicher *et al.* [27]

Mécanismes d'émission dans les HAPs

Quand un HAP absorbe un photon UV émis par une étoile, il peut passer dans un état hautement excité. Il s'ensuit différents processus de relaxation qui peuvent dans certains cas aboutir à l'émission de photons IR. Le processus aboutissant à l'émission de radiations dans l'infrarouge par les HAPs peut-être décomposé en quatre étapes [28] :

1. Excitation électronique par un photon UV/visible.
2. Conversion en excitation vibrationnelle par des processus non radiatifs (conversion interne par exemple) et peuplement d'états vibrationnels hautement excités.
3. Redistribution de l'énergie à tous les modes de vibration par relaxation vibrationnelle intramoléculaire.
4. Relaxation principalement par émission vibrationnelle radiative lente de photons infrarouges.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

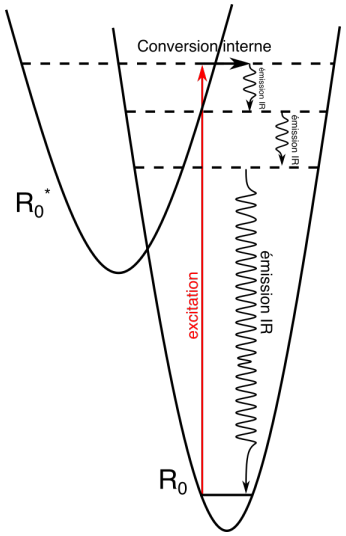


FIGURE 1.7 – Schéma du processus conduisant à l'émission de photons infrarouges dans les HAP. Inspiré de celui de la présentation « Un apport de la simulation numérique à l'astrochimie des PAHs » de P. Parneix et F. Calvo.

1.1.3 Formation de la molécule H_2 au sein du milieu interstellaire

La molécule de dihydrogène H_2 (ou hydrogène moléculaire) est de loin la plus abondante de l'univers [29] et le principal constituant des régions où les étoiles sont formées, notamment [30]. En tant que molécule diatomique homonucléaire les transitions ro-vibrationnelles induites par le dipole électrique lui sont interdites, ce qui rend sa détection difficile à moins de disposer d'un spectre dans l'UV lointain, zone du spectre dans laquelle elle est facilement détectable. Elle ne fut donc détectée pour la première fois qu'en 1970 [31], trois décennies après la molécule CH par exemple. En raison de son abondance, H_2 intervient dans de nombreuses réactions chimiques menant à la formation de molécules polyatomiques au sein des nuages interstellaires. Il est également connu que son rôle est crucial dans la formation des étoiles primordiales. En effet, l'hydrogène moléculaire agit comme un agent refroidissant permettant au gaz de descendre à quelques milliers de Kelvin grâce à son premier état excité vibrationnel aux alentours de 500K [32]. Avec la molécule HD elles ont ainsi permis l'effondrement des nuages interstellaires au sein des jeunes galaxies, donnant naissance aux premières étoiles [33].

Cette molécule est donc un sujet d'étude privilégié, mais malgré cela il reste des zones d'ombres à son sujet, notamment sur les processus conduisant à sa formation. On sait depuis les travaux de Gould et Salpeter en 1963 [34] (avant la première détection de H_2) que la formation de l'hydrogène moléculaire en phase gazeuse est inefficace et qu'il est largement plus probable qu'il se forme à la surface de grains de poussières interstellaires. Ils ont en effet montré que les routes potentiellement efficaces pour créer H_2 en phase gazeuse :

$$H^- + H \rightarrow H_2 + e^- \tag{1.1}$$

$$H_2^+ + H \rightarrow H_2 + H^+ \tag{1.2}$$

dépendent de réactions préalables qui sont, elles, très lentes :

$$H + e^- \rightarrow H^- \tag{1.3}$$

$$H + H^+ \rightarrow H_2^+ \tag{1.4}$$

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Il existe différents types de surfaces qui sont de bons candidats pour supporter la formation de H_2, les surfaces silicatées, les surfaces de glace et celles qui vont nous intéresser ici, les surfaces carbonées (graphite, surfaces amorphes, HAP...) [35]. Parmi celles-ci on se concentrera uniquement sur les HAP qui sont à la fois intéressants en tant que tel et également en tant que modèle pour d'autres surfaces carbonées comme le graphite par exemple. Les HAP sont de bons candidats pour trois grandes raisons principales :

1. Leur abondance fortement soupçonnée au sein du milieu interstellaire en raison de la détection des bandes infrarouges caractéristiques dont nous avons déjà parlé.
2. La comparaison des constantes de vitesse des réactions $H + H^+$ ($< 10^{-18}\,cm^3\,s^{-1}$) et de $C_{10}H_7^+ + H_2$ ($5{,}2 \times 10^{-11}\,cm^3\,s^{-1}$) montre que la réaction avec un HAP est relativement efficace [36].
3. Les émissions de H_2 détectées dans le MIS sont corrélées avec celles des HAP [37].

Les atomes d'hydrogène à la surface des grains peuvent être adsorbés soit par une interaction de van der Waals (physisorption) soit par une liaison covalente (chemisorption), l'énergie typique des physisorption est de l'ordre de 60 meV à 70 meV alors que celles des chemisorption est de 0,60 eV à 2,15 eV [32]. Il existe principalement deux types de réactions entre un atome d'hydrogène et un HAP qui nous intéresse dans le cadre de notre étude, les réactions d'attachement :

$$[\mathrm{HAP} + s\mathrm{H}] + \mathrm{H} \rightarrow [\mathrm{HAP} + (s+1)\,\mathrm{H}] \tag{1.5}$$

et les réactions d'abstraction :

$$[\mathrm{HAP} + s\mathrm{H}] + \mathrm{H} \rightarrow [\mathrm{HAP} + (s-1)\,\mathrm{H}] + \mathrm{H_2} \tag{1.6}$$

La notation $[\mathrm{HAP} + s\mathrm{H}]$ indique un HAP auquel sont attachés s hydrogènes supplémentaires.

À partir de ces réactions, il est possible de construire différentes voies pour la formation de H_2 à la surface d'un HAP. Le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood, qui consiste en un atome d'hydrogène physisorbé sur un HAP qui migre d'un site vers un autre où se trouve déjà un autre atome d'hydrogène physisorbé, les deux atomes peuvent alors réagir pour former H_2. L'autre mécanisme est appelé Eley-Rideal, il est décrit par l'équation 1.6, c'est à dire un atome d'hydrogène libre interagit avec un atome d'hydrogène chemisorbé et désorbe sous la forme de H_2. Il est également possible de former H_2 à partir d'un HAP par photodissociation, la principale voie de fragmentation après une excitation photonique est la perte de H mais celle de H_2 existe aussi [38]. Il a été montré que les réactions de Langmuir-Hinshelwood à la surface des grains interstellaires sont efficaces à des températures en dessous de 20 K [39] alors que celles de Eley-Rideal le sont a des températures plus élevées [40]. Ainsi les mécanismes d'hydrogénation des HAP sont particulièrement intéressants à étudier dans ce cadre.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

1.2 Objectifs

Le but de cette thèse est d'analyser de manière critique les outils théoriques à la disposition des chercheurs pour simuler les spectres infrarouges et la réactivité des HAP dans le milieu interstellaire et également de proposer de nouvelles approches. Ce travail a commencé avec comme sujet principal les spectres infrarouges des HAP et particuliérement le problème de la surestimation de l'intensité des bandes dans la région de *stretching* CH. Il a ensuite évolué en fonction des résultats trouvés, des problèmes rencontrés et des opportunités qui se sont présentées. Au final, nous pouvons dire que les fruits de ces travaux présentés dans ce manuscrit répondent à trois objectifs principaux.

1.2.1 Proposer une méthodologie optimale pour la modélisation du spectre vibrationnel des HAP

Ce sujet est extrêmement complexe et largement étudié depuis de nombreuses années par quantité de scientifiques et ce manuscrit n'a évidemment pas la prétention de le couvrir de manière exhaustive. Mais il représente le point de départ de ce travail qui a pour but d'apporter sa contribution en servant de guide pour choisir le niveau de structure électronique et les paramètres du calcul à employer pour obtenir les meilleurs spectres vibrationnels de HAP possibles en se concentrant sur les intensités. Nous nous sommes donc principalement intéressés à la méthode DFT dans le cadre de l'approximation harmonique, mais également avec des méthodes permettant d'aller au-delà de cette approximation.

1.2.2 Comprendre l'origine et trouver des solutions pour la surestimation des intensités de *stretching* CH

À la suite des travaux menés pour remplir le premier objectif nous avons été en mesure de nous concentrer sur le problème de la surestimation de l'intensité des bandes de *stretching* CH. Nous nous sommes en particulier intéressés à un « ingrédient » de la DFT, la correction longue portée dont nous avons remarqué qu'elle réduisait de manière systématique l'intensité des bandes dans la région de *stretching* CH. Nous avons donc cherché à comprendre les mécanismes derrière ce phénomène, ses causes et ses effets précis pour comprendre en quoi cette correction pouvait nous aider à améliorer notre description des spectres infrarouges des HAP.

1.2.3 Appliquer une méthodologie systématique d'étude topographique de la surface d'énergie potentielle à la réactivité des HAP

Notre troisième objectif vient plus de l'opportunité du développement au sein de notre équipe d'une nouvelle méthodologie permettant d'échantillonner de manière automatisée la surface d'énergie potentielle de systèmes composés de liaisons covalentes et de van der Waals pour en trouver les points stationnaires. Nous avons décidé d'appliquer cette technique à l'hydrogénation des HAP, une réaction cruciale pour ce type de molécule dans le milieu interstellaire, afin d'en démontrer la faisabilité tout en profitant de nos connaissances acquises sur ce type de systèmes et sur les méthodes à utiliser pour les décrire avec justesse.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Thèse de Hugo Geindre, Université de Lille, 2020

Chapitre 2

Vibrations moléculaires

Dans ce chapitre nous allons présenter les moyens pour traiter mathématiquement les mouvements de vibrations au sein des molécules. La structure et les notations des sections concernant les vibrations moléculaires sont en grande partie issues des livres *Vibrational States* de S. Califano [41], *Molecular Vibrations* de E. B. Wilson Jr., J. C. Decius et P. C. Cross [42], *Surface-Enhanced Vibrationnal Spectroscopy* de R. Aroca [43] et *Chemical Applications of Group Theory* de F. Cotton. [44]

2.1 Traitement classique des vibrations moléculaires

Les molécules, par leur taille, sont intrinsèquement des objets quantiques et doivent donc être modélisées à l'aide des lois de la mécanique quantique en décrivant les particules à l'aide de fonctions d'ondes et en résolvant l'équation de Schrödinger. Cependant, pour le traitement des vibrations moléculaires, il est possible d'obtenir un certain nombre de résultats en utilisant un modèle classique où les atomes sont considérés comme des masses ponctuelles et les liaisons sont modélisées par des ressorts sans poids. C'est ce traitement que nous présenterons dans cette section, nous amenant à des résultats qui trouvent leur analogue dans le traitement quantique.

2.1.1 Séparation des mouvements moléculaires et conditions de Sayvetz

Un tel modèle moléculaire comprend simultanément des mouvements de translation, rotation et vibration qui ne peuvent pas être facilement distingué dans la représentation des coordonnées cartésiennes. Dans notre cas nous nous intéressons uniquement aux mouvements de vibrations, car les spectres infrarouges des molécules correspondent majoritairement à des transitions entre niveaux vibrationnels. Il nous faut donc trouver un cadre mathématique pour séparer le plus possible les mouvements entre translations, rotations et vibrations. Pour cela, nous allons suivre la méthode de Sayvetz [45], la solution repose sur le choix du bon système de coordonnées qui permet la plus grande séparation possible.

Le problème est traité en deux étapes. On considère d'abord la molécule comme un corps rigide, c'est-à-dire dont les longueurs des liaisons, les angles de valences et les angles dièdres sont fixes, qui peut donc uniquement effectuer des translations ou des rotations. On étudie son mouvement en utilisant un système de référence *space-fixed* (X,Y,Z). La position de chaque atome est définie par trois coordonnées, la géométrie d'une molécule de N atomes est donc définie par $3N$ coordonnées. Dans le cas de notre molécule rigide, en se plaçant dans le cas où elle n'est pas linéaire, seulement 6 coordonnées sont nécessaires, car la molécule ne possède que 3 degrés de liberté de translation et 3 de rotation. On appelle α_p ($p = 1, 2, 3, 4, 5, 6$) ces 6 coordonnées. Pour passer des $3N$ coordonnées cartésiennes de chaque atome aux 6 coordonnées de la molécule rigide on utilise des équations de transformation qui s'écrivent :

$$X_k = F_k\left(\alpha_p\right) \quad \begin{matrix} k = 1, 2, \ldots, 3N \\ p = 1, 2, \ldots, 6 \end{matrix} \tag{2.1}$$

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

avec X_k les coordonnées cartésiennes des atomes. Ces équations sont les contraintes rigides qui vont obliger notre molécule à garder des distances interatomiques, des angles de valences et des angles dièdres constants.

On considère notre système isolé, l'hamiltonien de la molécule ne nécessite donc que le calcul de l'énergie cinétique du système puisque l'énergie potentielle est nulle. Les vitesses de chaque atome sont simplement les dérivés temporelles des positions :

$$\dot{X}_k = \sum_p \left(\frac{\partial F_k}{\partial \alpha_p} \right) \dot{\alpha}_p \quad \forall k \tag{2.2}$$

L'énergie cinétique s'exprime donc :

$$2T = \sum_k m_k \dot{X}_k^2 = \sum_{p,r} \sum_k F_k^p F_k^r m_k \dot{\alpha}_p \dot{\alpha}_r = \sum_{p,r} A_{pr}^0 \dot{\alpha}_p \dot{\alpha}_r \tag{2.3}$$

avec :

$$F_k^p = \left(\frac{\partial F_k}{\partial \alpha_p} \right), \quad A_{pr}^0 = \sum_k m_k F_k^p F_k^r \tag{2.4}$$

Nous avons obtenu l'hamiltonien pour le corps rigide, on peut donc relâcher les contraintes et permettre aux noyaux de vibrer sur de petites amplitudes autour de leur position d'équilibre. Comme on revient à $3N$ degrés de liberté, cela introduit $3N-6$ nouveaux degrés de liberté. On définit un ensemble de nouvelles coordonnées que l'on nomme vibrationnelles, q_λ ($\lambda = 1, 2, \ldots, 3N-6$). Elles quantifient l'écart des noyaux par rapport à leur position d'équilibre. L'équation 2.1 peut-être réécrite pour exprimer désormais les contraintes élastiques du mouvement :

$$\begin{aligned} X_k = F_k(\alpha_p) + \sum_\lambda f_{k\lambda}(\alpha_p) q_\lambda \quad & k = 1, 2, \ldots, 3N \\ & p = 1, 2, \ldots, 6 \\ & \lambda = 1, 2, \ldots, 3N-6 \end{aligned} \tag{2.5}$$

les vitesses deviennent :

$$\dot{X}_k = \sum_p F_k^p \dot{\alpha}_p + \sum_\lambda f_{k\lambda} \dot{q}_\lambda + \sum_{p,\lambda} f_{k\lambda}^p q_\lambda \dot{\alpha}_p \tag{2.6}$$

avec :

$$f_{k\lambda}^p = \left(\frac{\partial f_{k\lambda}}{\partial \alpha_p} \right) \tag{2.7}$$

l'énergie cinétique s'écrit donc :

$$2T = \sum_{p,r} A_{pr} \dot{\alpha}_p \dot{\alpha}_r + \sum_{\lambda\mu} C_{\lambda\mu} \dot{q}_\lambda \dot{q}_\mu + 2 \sum_{p\lambda} B_{p\lambda} \dot{\alpha}_p \dot{q}_\lambda \tag{2.8}$$

Nous ne détaillons pas ici, les coefficients A_{pr}, $C_{\lambda\mu}$ et $B_{p\lambda}$ qui dépendent des coefficients F_k, $f_{k\lambda}$ et des masses m_k, ils sont obtenus en insérant l'équation 2.6 dans l'expression de l'énergie cinétique (voir Califano [41] section 2.2 pour plus d'informations).

Nous nous retrouvons donc avec une énergie cinétique qui est la somme de trois contributions. La première qui implique uniquement les coordonnées de la molécule rigide α_p représente donc l'énergie cinétique due aux mouvements globaux de rotation et de translation de la molécule. La seconde qui ne dépend que des coordonnées vibrationnelles q_λ représente l'énergie vibrationnelle et la troisième l'énergie due à l'interaction entre les mouvements de translation/rotation et ceux de vibrations. Pour obtenir la séparation des mouvements de rotations/translations globaux d'un côté et de vibration de l'autre il faut

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

donc réduire le plus possible cette contribution en choisissant bien comment sont définies nos coordonnées. Le terme que nous cherchons à minimiser est :

$$2\sum_{p\lambda} B_{p\lambda}\dot{\alpha}_p\dot{q}_\lambda \tag{2.9}$$

$B_{p\lambda}$ s'exprime :

$$B_{p\lambda} = B^0_{p\lambda} + \sum_{\mu} B_{p\lambda\mu}q_\mu \tag{2.10}$$

avec :

$$B^0_{p\lambda} = \sum_k m_k F^p_k f_{k\lambda} \tag{2.11}$$

Nous avons introduit les coefficients $f_{k\lambda}$ dans l'équation 2.5 pour définir les coordonnées cartésiennes des atomes X_k en fonction des coordonnées vibrationnelles q_λ. Or il existe $3N$ coordonnées cartésiennes, mais uniquement $3N-6$ coordonnées vibrationnelles. On peut donc fixer 6 conditions sur les $f_{k\lambda}$ tel que :

$$B^0_{p\lambda} = \sum_k m_k F^p_k f_{k\lambda} = 0, \qquad p = 1, 2, \ldots, 6 \tag{2.12}$$

Ces 6 équations sont généralement appelées conditions de Sayvetz. Avec ces conditions, le troisième terme de l'équation 2.8 s'exprime uniquement :

$$2\sum_{p\lambda}\sum_{\mu} B_{p\lambda\mu}q_\mu\dot{\alpha}_p\dot{q}_\lambda \tag{2.13}$$

Comme il dépend des coordonnées de déplacements, qui sont petites par rapport aux $\dot{q}$, ce terme est faible par rapport à l'énergie cinétique vibrationnelle.

La signification physique de ces conditions apparait clairement si on utilise les notations vectorielles. On définit les 6 coordonnées de la molécule rigide comme les trois composantes cartésiennes X_0, Y_0 et Z_0 du vecteur $\vec{R}$ donnant la position du centre de masse O de la molécule dans notre système d'axe *space-fixed* et les trois angles eulériens ϕ, θ et χ qui décrivent l'orientation d'un autre repère d'axes x, y et z dont l'origine se trouve au centre de masse et qui tourne avec la molécule.

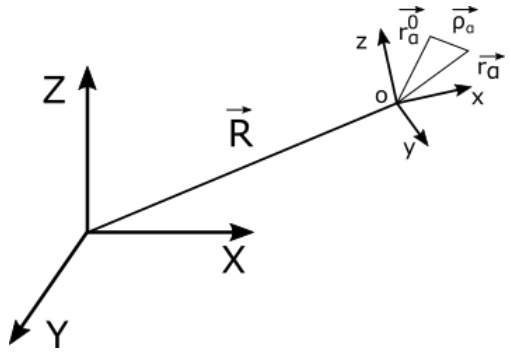


FIGURE 2.1 – Repères fixe (X, Y, Z) et tournant (x, y, z)

On note $\vec{r}_\alpha$ le vecteur position d'un noyau α dans le repère tournant et $\vec{r}_\alpha{}^0$ son vecteur position à l'équilibre. Le déplacement du noyau α par rapport à sa position d'équilibre en tout instant est donc défini par le vecteur $\vec{\rho}_\alpha$:

$$\vec{\rho_\alpha} = \vec{r_\alpha} - \vec{r}_\alpha{}^0 \tag{2.14}$$

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

dont les composantes dans le repère tournant sont :

$$\Delta x_\alpha = x_\alpha - x_\alpha^0 \tag{2.15}$$
$$\Delta y_\alpha = y_\alpha - y_\alpha^0 \tag{2.16}$$
$$\Delta z_\alpha = z_\alpha - z_\alpha^0 \tag{2.17}$$

La vitesse totale d'un noyau α se décompose alors en :

$$\vec{V}_\alpha = \dot{\vec{R}} + \vec{\omega} \wedge \vec{r}_\alpha^{\,0} + \dot{\vec{\rho}}_\alpha \tag{2.18}$$

avec $\vec{\omega}$ la vitesse angulaire du système d'axes tournants, l'énergie cinétique s'exprime donc :

$$\begin{aligned} 2T =& \sum_\alpha m_\alpha \vec{V}_\alpha \cdot \vec{V}_\alpha \\ =& \dot{R}^2 \sum_\alpha m_\alpha + \sum_\alpha m_\alpha \left(\vec{\omega} \wedge \vec{r}_\alpha^{\,0}\right)^2 + \sum_\alpha m_\alpha \dot{\rho}_\alpha^2 + 2\dot{\vec{R}} \cdot \left(\vec{\omega} \wedge \sum_\alpha m_\alpha \vec{r}_\alpha^{\,0}\right) \\ &+ 2\dot{\vec{R}} \cdot \sum_\alpha m_\alpha \dot{\vec{\rho}}_\alpha + 2 \sum_\alpha m_\alpha \left(\vec{\omega} \wedge \vec{r}_\alpha^{\,0}\right) \cdot \dot{\vec{\rho}}_\alpha \end{aligned} \tag{2.19}$$

Cette fois-ci on se retrouve avec 6 termes, les trois premiers termes représentent l'énergie cinétique purement translationnelle, rotationnelle et vibrationnelle tandis que les trois derniers représentent les énergies d'interactions entre ces différents mouvements. Le but va donc encore une fois être de réduire le plus possible les contributions de ces énergies d'interactions. Pour cela nous disposons encore de 6 conditions car nous avons utilisé $3N+6$ coordonnées (les $3N$ coordonnées des atomes et les 6 coordonnées de la molécule rigide) pour décrire $3N$ degrés de liberté. On utilise d'abord trois conditions pour annuler les deux premiers termes d'interaction en obligeant le centre de masse de la molécule à rester immobile durant les vibrations moléculaires. On traduit cela en équation par :

$$\sum_\alpha m_\alpha \vec{r}_\alpha^{\,0} = \vec{0} \tag{2.20}$$

En dérivant par rapport au temps on trouve également que :

$$\sum_\alpha m_\alpha \dot{\vec{r}}_\alpha = \sum_\alpha m_\alpha \left[\left(\vec{\omega} \wedge \vec{r}_\alpha^{\,0}\right) + \dot{\vec{\rho}}_\alpha\right] = \vec{\omega} \wedge \sum_\alpha m_\alpha \vec{r}_\alpha^{\,0} + \sum_\alpha m_\alpha \dot{\vec{\rho}}_\alpha = \sum_\alpha m_\alpha \dot{\vec{\rho}}_\alpha = \vec{0} \tag{2.21}$$

L'équation 2.20 est appelée première condition de Sayvetz. L'équation 2.21 qui découle de la première stipule, elle, qu'il ne doit pas y avoir de moment linéaire de vibration durant une vibration moléculaire. L'énergie cinétique n'est donc plus composée que de quatre termes :

$$2T = \dot{R}^2 \sum_\alpha m_\alpha + \sum_\alpha m_\alpha \left(\vec{\omega} \wedge \vec{r}_\alpha^{\,0}\right)^2 + \sum_\alpha m_\alpha \dot{\rho}_\alpha^2 + 2 \sum_\alpha m_\alpha \left(\vec{\omega} \wedge \vec{r}_\alpha^{\,0}\right) \cdot \dot{\vec{\rho}}_\alpha \tag{2.22}$$

En utilisant le triple produit scalaire, on peut la réécrire :

$$2T = \dot{R}^2 \sum_\alpha m_\alpha + \sum_\alpha m_\alpha \left(\vec{\omega} \wedge \vec{r}_\alpha^{\,0}\right)^2 + \sum_\alpha m_\alpha \dot{\rho}_\alpha^2 + 2\vec{\omega} \cdot \sum_\alpha m_\alpha \left(\vec{r}_\alpha^{\,0} + \vec{\rho}_\alpha\right) \wedge \dot{\vec{\rho}}_\alpha \tag{2.23}$$

Il nous reste trois conditions que nous allons utiliser pour annuler le moment angulaire vibrationnel à l'ordre 0 lors d'une vibration moléculaire. Pour cela on fait en sorte que lorsque les déplacement atomiques d'une vibration moléculaire produisent une rotation de la molécule, le système tournant se réoriente en accord. Sous forme d'équation cela donne :

$$\sum_\alpha m_\alpha \vec{r}_\alpha^{\,0} \wedge \vec{r}_\alpha^{\,0} = \vec{0} \tag{2.24}$$

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

en dérivant par rapport au temps, on obtient également :

$$\sum_\alpha m_\alpha \dot{\vec{r}}_\alpha^{\,0} \wedge \vec{r}_\alpha^{\,0} + \sum_\alpha m_\alpha \vec{r}_\alpha^{\,0} \wedge \dot{\vec{r}}_\alpha = \sum_\alpha m_\alpha \left(\vec{\omega} \wedge \vec{r}_\alpha^{\,0}\right) \wedge \vec{r}_\alpha^{\,0} + \sum_\alpha m_\alpha \vec{r}_\alpha^{\,0} \wedge \left(\vec{\omega} \wedge \vec{r}_\alpha^{\,0}\right) + \sum_\alpha m_\alpha \vec{r}_\alpha^{\,0} \wedge \dot{\vec{\rho}}_\alpha = \vec{0} \quad (2.25)$$

et donc :

$$\sum_\alpha m_\alpha \vec{r}_\alpha^{\,0} \wedge \dot{\vec{\rho}}_\alpha = \vec{0} \quad (2.26)$$

C'est ce qu'on appelle la seconde condition de Sayvetz. Elle permet d'éliminer une partie du terme d'interaction qu'il nous reste. La forme finale de l'énergie cinétique que nous obtenons est :

$$2T = \dot{R}^2 \sum_\alpha m_\alpha + \sum_\alpha m_\alpha \left(\vec{\omega} \wedge \vec{r}_\alpha^{\,0}\right)^2 + \sum_\alpha m_\alpha \dot{\rho}_\alpha^2 + 2\vec{\omega} \cdot \sum_\alpha m_\alpha \vec{\rho}_\alpha \wedge \dot{\vec{\rho}}_\alpha \quad (2.27)$$

Le terme d'interaction restant qui fait intervenir la vitesse angulaire $\vec{\omega}$, les petits déplacements des noyaux $\vec{\rho}_\alpha$ et les vitesses vibrationnelles $\dot{\vec{\rho}}_\alpha$ est appelé force de Coriolis. Les deux premières quantités sont petites comparées à la troisième, on peut donc considérer que la force de Coriolis est négligeable devant l'énergie vibrationnelle pure qui dépend elle de $\dot{\rho}_\alpha^2$. Ainsi on choisit d'inclure l'énergie de Coriolis avec l'énergie de rotation, ce qui nous permet de considérer que les vibrations moléculaires sont décorrélées des mouvements de translation et de rotation et donc de les traiter séparément.

2.1.2 Traitement élémentaire des vibrations de faible amplitude

En considérant uniquement les mouvements de vibration de la molécule, l'énergie cinétique s'écrit :

$$2T = \sum_{\alpha=1}^{n} m_\alpha \left(\Delta\dot{x}_\alpha^2 + \Delta\dot{y}_\alpha^2 + \Delta\dot{z}_\alpha^2\right) \quad (2.28)$$

avec m_α la masse de l'atome α. Pour simplifier les notations on désigne toutes les coordonnées par x_i et on utilise les coordonnées cartésiennes pondérées en masse q_i définies par la relation :

$$q_i = \sqrt{m_i} x_i \quad (2.29)$$

ce qui donne :

$$2T = \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2 \quad (2.30)$$

Pour l'énergie potentielle, il n'existe pas de forme analytique universelle, mais comme les q_i sont des petits déplacements autour de l'équilibre on peut effectuer un développement autour de la position d'équilibre en fonction de ces coordonnées :

$$2V = 2V_0 + 2\sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial V}{\partial q_i}\right)_0 q_i + \sum_{i,j=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j}\right)_0 q_i q_j + \cdots \quad (2.31)$$

Cette formule peut-être simplifiée de plusieurs façons. Premièrement nous nous intéressons uniquement aux variations de l'énergie potentielle et non à sa valeur absolue, on peut donc fixer V_0 arbitrairement à 0. De plus comme l'énergie potentielle est par définition à un minimum quand la molécule est à sa position d'équilibre, donc que toutes les coordonnées q_i sont nulles, on a :

$$f_i = \left(\frac{\partial V}{\partial q_i}\right)_0 = 0 \quad (2.32)$$

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Pour de petits déplacements autour de la position d'équilibre on peut négliger les termes de plus haut degré, on obtient alors comme expression :

$$2V \approx \sum_{i,j=1}^{3N} f_{ij} q_i q_j \tag{2.33}$$

avec f_{ij} un terme appelé constante de force qui représente la proportionnalité entre le déplacement du noyau et la force de rappel qui s'exerce sur lui, il s'écrit :

$$f_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 \tag{2.34}$$

L'énergie potentielle V étant une fonction continue l'ordre des dérivées ne change pas les résultats, ce qui nous permet d'écrire :

$$f_{ij} = f_{ji} \tag{2.35}$$

Les équations classiques du mouvement peuvent s'écrire sous forme lagrangienne :

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} \right) + \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right) = 0 \qquad i = 1, 2, \ldots, 3N \tag{2.36}$$

en utilisant les équations 2.30 et 2.33, on obtient pour chaque équation :

$$\ddot{q}_i + \sum_{j=1}^{3N} f_{ij} q_j = 0 \qquad i = 1, 2, \ldots, 3N \tag{2.37}$$

Nous avons donc un ensemble de $3N$ équations différentielles du second ordre. Un ensemble de solutions possibles sont les fonctions des oscillateurs harmoniques de la mécanique classique :

$$q_i = A_i \cos\left(2\pi c \nu t + \phi\right) \tag{2.38}$$

avec :
— ν la vibration en cm^{-1}
— ϕ le facteur de phase
— A_i l'amplitude du déplacement de l'atome dans l'unité de longueur de q_i
— c la vitesse de la lumière en $\mathrm{cm\,s}^{-1}$
En substituant l'équation 2.38 dans l'équation 2.37 on obtient :

$$\sum_{j=1}^{3N} \left(f_{ij} - \lambda \delta_{ij} \right) A_j = 0 \qquad i = 1, 2, \ldots, 3N \tag{2.39}$$

avec $\lambda = 4\pi^2 \nu^2 c^2$ et δ_{ij} le symbole de Kronecker.

L'équation 2.39 est un ensemble de $3N$ équations à $3N$ inconnues, les coefficients A_j, qui sont chacune une somme de $3N$ termes, $f_{ij} A_j$ quand $j \neq i$ et $\left(f_{ii} - \lambda\right) A_i$ quand $j = i$. Pour que les coefficients A_j solutions de l'équation soient non nulles, il faut que λ prenne certaines valeurs déterminées par l'équation séculaire :

$$\begin{bmatrix} f_{11} - \lambda & f_{12} & f_{13} & \cdots & f_{1,3n} \\ f_{12} & f_{22} - \lambda & f_{23} & \cdots & f_{2,3n} \\ f_{13} & f_{23} & f_{33} - \lambda & \cdots & f_{3,3n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ f_{1,3n} & f_{2,3n} & f_{3,3n} & \cdots & f_{3n,3n} - \lambda \end{bmatrix} = 0 \tag{2.40}$$

Il existe donc $3N$ valeurs de λ pour lesquelles le déterminant s'annule. Il est possible de montrer que six d'entre elles, qui correspondent aux mouvements globaux de translations et rotations, sont égales à

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

zéro et qu'il y a donc $3N-6$ solutions non nulles. À chaque λ_k particulier correspond un ensemble de $3N$ solutions A_{jk} données par l'équation 2.39. Plus exactement cette équation nous permet de trouver les ratios des $3N$ A_{jk} mais pas de les déterminer uniquement. Il est donc pratique de définir des amplitudes normalisées l_{jk} sous la forme :

$$l_{jk} = \frac{A_{jk}}{\left[\sum_j A_{jk}^2\right]^{\frac{1}{2}}} \tag{2.41}$$

2.1.3 Modes normaux et coordonnées normales

Nous avons donc obtenu $(3N-6)$ λ_k non nuls, à chacun desquels correspond $3N$ A_{jk}. L'équation 2.38, en se rappelant que $\lambda = 4\pi^2\nu^2c^2$, nous montre que ces λ_k correspondent indirectement à des fréquences de vibrations et que les A_{jk} correspondent aux amplitudes de vibration de chaque atome. Nous sommes donc en présence de $(3N-6)$ mouvements durant lesquels tous les atomes vibrent en phase à une fréquence ν_k, c'est-à-dire qu'ils atteignent tous leurs déplacements maximum au même instant et passent par leurs positions d'équilibre au même instant, dans des directions et avec des amplitudes qui sont données par les coefficients A_{jk}. Ces mouvements sont appelés modes normaux de vibration et les fréquences ν_k sont appelées des fondamentaux. Il est possible de faire apparaître ces modes normaux de vibration sous la forme d'un système de coordonnées qu'on appelle par conséquent coordonnées normales. On définit ces coordonnées comme une combinaison linéaire des déplacements cartésiens q_i ;

$$Q_k = \sum_{i=1}^{3n} l'_{kl} q_i \qquad k = 1, 2, \ldots, 3N \tag{2.42}$$

Le but des coordonnées normales est de diagonaliser la matrice carrée $\mathbf{f}$ de dimension $3N \times 3N$ qui contient les constantes de force. Ainsi les équations du mouvement 2.39 se réduiraient à :

$$(f_{ii} - \lambda)\, A_i = 0 \qquad 1 = 1, 2, \ldots, 3N \tag{2.43}$$

C'est-à-dire $3N$ équations indépendantes, une associée à chaque coordonnée. De plus les éléments diagonaux de la matrice $\mathbf{f}$ seraient simplement les $3N$ λ_i (dont 6 seraient nulles) puisque d'après 2.43 :

$$f_{ii} = \lambda_i \tag{2.44}$$

Ces coordonnées doivent également satisfaire les conditions de Sayvetz énoncées précédemment pour que notre traitement décorrélé des mouvements vibrationnels soit correct.

Sous forme matricielle les expressions des énergies cinétiques 2.30 et potentielles 2.33 peuvent être réécrites :

$$2T = \tilde{\dot{\mathbf{q}}}\dot{\mathbf{q}} \tag{2.45}$$

$$2V = \tilde{\mathbf{q}}\mathbf{f}\mathbf{q} \tag{2.46}$$

Avec :
— $\mathbf{q}$ un vecteur colonne contenant les 3N coordonnées de déplacement q_i
— $\tilde{\mathbf{q}}$ la transposée de $\mathbf{q}$
— $\mathbf{f}$ la matrice carrée symétrique $3N \times 3N$ contient les constantes de force f_{ij}
En fonction des coordonnées normales elles doivent être sous une forme diagonale :

$$2T = \tilde{\dot{\mathbf{Q}}}\dot{\mathbf{Q}} \tag{2.47}$$

$$2V = \tilde{\mathbf{Q}}\mathbf{\Lambda}\mathbf{Q} \tag{2.48}$$

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Avec $\mathbf{Q}$ un vecteur colonne dont les composantes sont les $3N$ coordonnées normales Q_k, $\mathbf{\Lambda}$ la matrice diagonale dont les éléments sont les fréquences normales $\lambda_k = 4\pi^2 c^2 \nu_k^2$.

Sous cette forme la transformation d'un système de coordonnées à l'autre s'exprime :

$$\mathbf{Q} = \mathcal{L}^{-1}\mathbf{q} \tag{2.49}$$

et inversement :

$$\mathbf{q} = \mathcal{L}\mathbf{Q} \tag{2.50}$$

Avec $\mathcal{L}$ la matrice de transformation entre les coordonnées cartésiennes et les coordonnées normales. C'est cette matrice qu'il nous faut trouver pour pouvoir définir nos coordonnées. En introduisant l'équation 2.49 dans les équations 2.47 et 2.48 (ou de manière équivalente l'équation 2.50 dans les équations 2.45 et 2.46) on obtient pour l'énergie cinétique :

$$2T = \tilde{\dot{\mathbf{Q}}}\tilde{\mathcal{L}}\mathcal{L}\dot{\mathbf{Q}} \tag{2.51}$$

ce qui montre que la matrice $\mathcal{L}$ doit être orthogonale :

$$\tilde{\mathcal{L}}\mathcal{L} = \mathbf{E} \tag{2.52}$$

avec $\mathbf{E}$ la matrice identité. Pour l'énergie potentielle on a :

$$2V = \tilde{\mathbf{Q}}\tilde{\mathcal{L}}\mathbf{f}\mathcal{L}\mathbf{Q} \tag{2.53}$$

et donc :

$$\tilde{\mathcal{L}}\mathbf{f}\mathcal{L} = \mathbf{\Lambda} \tag{2.54}$$

Autrement dit, $\mathcal{L}$ doit diagonaliser $\mathbf{f}$, ce qu'on peut réécrire comme :

$$\mathbf{f}\mathcal{L} = \mathcal{L}\mathbf{\Lambda} \tag{2.55}$$

pour chaque colonne $\mathcal{L}_k$ on a une équation du type :

$$\mathbf{f}\mathcal{L}_k = \mathcal{L}_k\lambda_k \tag{2.56}$$

qu'on peut exprimer :

$$(\mathbf{f} - \mathbf{E}\lambda_k)\,\mathcal{L}_k = 0 \qquad k = 1, 2, \ldots, 3N \tag{2.57}$$

Cette équation est simplement une reformulation de l'équation 2.39, on en déduit donc que les éléments de la matrice $\mathcal{L}$ s'apparentent aux amplitudes A_{jk}. Plus exactement, comme nous avons montré que la matrice $\mathcal{L}$ doit être orthogonale et donc que :

$$\sum_{i=1}^{3N} \mathcal{L}_{jk}^2 = 1 \tag{2.58}$$

Il en découle que les éléments de la matrice sont les amplitudes normalisées l_{jk} définies dans l'équation 2.41. On retrouve donc bien le fait que ces coordonnées normales correspondent aux modes normaux de vibration que nous avons définis au début.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

2.2 Coordonnées internes

Les coordonnées normales sont donc un outil très puissant, mais elles ne sont connues qu'au terme du calcul. Pour mener ce calcul à bien, il nous faut choisir un système de coordonnées, pour l'instant nous avons utilisé dans nos équations les coordonnées cartésiennes, mais il existe des systèmes plus appropriés pour décrire les mouvements au sein d'une molécule. Ces coordonnées vont notamment être utilisées pour représenter les constantes de forces de la matrice $\mathbf{f}$ qui s'appliquent sur chaque atome, obtenir ces valeurs dans le système cartésien rend les résultats difficilement interprétables. On définit donc un ensemble de $3N-6$ coordonnées non affectées par les mouvements de rotations et de translations qu'on appelle coordonnées internes. Elles sont basées sur les mouvements qui ont lieu au sein d'une molécule qui peuvent généralement être décomposés ces coordonnées en quatre types :

— Extension de liaison (*bond stretching*) : variation de la longueur d'une liaison chimique
— Flexion dans le plan (*in-plane bending*) : variation de l'angle entre deux liaisons ayant un atome en commun.
— Flexion hors du plan (*out-of-plane bending*) : variation de l'angle entre le plan défini par deux liaisons ayant un atome en commun et une troisième liaison connecté au même atome
— Torsion : Variation de l'angle diédrale entre des plans déterminés par trois liaisons consécutives connectant quatre atomes

Il s'agit ensuite de trouver la transformation entre les coordonnées cartésiennes et ces coordonnées internes. Nous ne détaillerons pas ici la méthode pour le faire, elle est explicitée dans le chapitre 4 de la référence [41].

2.3 Importance des symétries moléculaires

La symétrie des molécules est un aspect très important de l'étude de leur spectre vibrationnel. À l'aide de la théorie des groupes, il est possible de déduire un certain nombre d'informations sur les propriétés vibrationnelles d'une molécule seulement à partir de sa géométrie d'équilibre à l'état fondamental (dans la suite de cette section, nous parlerons par défaut de la molécule dans cette géométrie).

2.3.1 Symétrie des modes normaux et des états vibrationnels

La première étape est de connaître le groupe ponctuel auquel la molécule appartient. Les groupes sont des ensembles d'opérations de symétrie qui satisfont les quatre conditions suivantes :

1. Une des opérations est l'identité
2. Chaque opération possède un inverse
3. Les membres du groupe respectent la loi d'associativité
4. Le produit de deux membres du groupe est aussi un membre du groupe

Les opérations de symétrie sont des mouvements de la molécule qui la laissent invariante, c'est à dire qu'ils l'amènent dans une position équivalente à celle de départ. Elles sont associées à un élément de symétrie qui peut-être un point, une ligne ou un plan. Il en existe 4 types différents :

1. Un axe qui permet n rotations C_n
2. Un axe qui permet n rotations/réflexions S_n
3. Un plan σ
4. Un centre d'inversion i

Trouver les éléments de symétrie d'une molécule permet de l'attribuer à l'un des 32 groupes ponctuels existants. Chaque groupe possède un nombre défini d'opérations avec lesquelles on peut générer les tables de multiplication de groupes (certains groupes comme $D_{\infty h}$ en ont une infinité). Comme les opérations de symétrie sont des transformations des coordonnées de la molécule, elles peuvent être représentées par des matrices tri-dimensionnelles. Pour une molécule une représentation matricielle réductible Γ peut-être

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

construite qui contient un certain nombre de représentations irréductibles Γ_i. La trace de la matrice de la représentation irréductible est appelée le caractère, les tables de caractères des groupes ponctuels sont données dans les livres de spectroscopie, un exemple est visible dans ce manuscrit dans le tableau 4.3. Les représentations monodimensionnelles sont désignées par la lettre A ou B, celles à deux dimensions par la lettre E et celles à trois par T (parfois F). A désigne une représentation symétrique par rapport à une rotation de $\frac{2\pi}{n}$ autour de l'axe principal C_n tandis que B désigne une représentation antisymétrique. Les indices 1 ou 2 attachés à A ou B désignent le caractère, respectivement, symétrique ou antisymétrique par rapport à un axe C_2 perpendiculaire à l'axe principal ou un plan de symétrie vertical. Les primes ($'$) et secondes ($''$) indiquent, respectivement, des représentations symétriques et antisymétriques par rapport à σ_h. l'indice g (gerade) indique une symétrie par rapport au centre d'inversion et l'indice u (ungerade) une antisymétrie par rapport au centre d'inversion.

La table de caractère donne les représentations associées aux translations selon les trois coordonnées cartésiennes x, y et z, les rotations autour de ces trois axes R_x, R_y et R_z et les produits de ces trois coordonnées. Cela permet de savoir quels modes normaux vont être actifs en infrarouge ou en Raman (voir section 2.3.2). Dans le cas des molécules possédant un centre d'inversion la règle d'exclusion mutuelle s'applique et un mode actif en infrarouge ne peut l'être en Raman et vice-versa.

2.3.2 Régles de sélection

Même si nous nous basons sur les résultats de la section 2.1, nous abandonnons dans cette section et les suivantes le modèle classique utilisée dans celle-ci pour utiliser les notations et les équations de la mécanique quantique. La description de l'absorption de la lumière par une molécule requiert la connaissance du couplage entre le dipôle électrique $\hat{\vec{\mu}}$ et le champ électromagnétique externe $\hat{E}$:

$$\hat{H}' = -\hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{E} \tag{2.59}$$

Les règles de sélection pour le spectre infrarouge, qui sont celles des transitions entre les niveaux vibrationnels, dépendent donc des éléments de matrice $\langle \psi_m | \hat{\vec{\mu}} | \psi_n \rangle$ de couplage des niveaux vibrationnels m et n par le dipôle électrique $\hat{\vec{\mu}}$. Ces éléments doivent être invariants sous toutes transformations de coordonnées, donc sous toutes opérations de symétries, car le dipôle est une observable physique et que celles-ci doivent être indépendantes du système de coordonnées. Cela signifie que la représentation symétrique portée par ces éléments, qui est calculée par le produit direct $\Gamma_m \otimes \Gamma_\mu \otimes \Gamma_n$, doit être totalement symétrique ou contenir la représentation totalement symétrique dans sa structure. Les représentations Γ_m et Γ_n correspondent à celles des modes normaux correspondant aux niveaux vibrationnels m et n (dans le cas des fondamentaux) et le produit direct entre les deux $\Gamma_m \otimes \Gamma_n$ doit donc être égal à Γ_μ ou le contenir dans sa structure. Si m représente l'état fondamental, dont la représentation est toujours totalement symétrique, et n un fondamental, il faut donc, pour que la transition soit active en infrarouge, que le mode normal associé porte la même représentation que l'une des composantes de μ. C'est cela qui est indiqué, généralement, dans l'avant-dernière colonne des tables de caractère et qui permet donc de savoir quels modes normaux vont être actifs en infrarouge à partir de leurs représentations.

2.4 Intensité

La probabilité d'occurence d'une transition dipolaire est proportionnelle au carré de l'amplitude du moment dipolaire de transition [46]. Le moment de transition vibrationnelle entre un niveau v' et un niveau v'' pour le spectre infrarouge est défini, si l'on reste dans l'état électronique fondamental, par :

$$\left|\mu'\right|^2 = \left|(\mu)_{v'v''}\right|^2 = \left|\langle v'|\mu|v''\rangle\right|^2 \tag{2.60}$$

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Le moment dipolaire subit des changements infinitésimaux durant certaines vibrations moléculaires, on peut donc le développer en série de Taylor autour de la position d'équilibre :

$$\mu = \mu_0 + \sum_{i}^{3N-6} \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i} \right) Q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{3N-6} \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial Q_i \partial Q_j} \right) Q_i Q_j + \dots \tag{2.61}$$

Avec Q_i la i-ème coordonnée normale, associée au mode de fréquence harmonique ω_i, appartenant à l'ensemble des Q qui diagonalisent la fonction d'énergie potentielle et n le nombre de modes normaux de la molécule. Cette expression est utilisée pour calculer le moment dipolaire de transition. Comme les fonctions de l'oscillateur harmonique sont orthonormales, dans le cadre de l'approximation harmonique le terme μ_0 de l'équation 2.61 est nul et le terme au second ordre ainsi que les suivants sont négligés. L'intensité infrarouge est donc, dans cette approximation, totalement déterminée par les dérivés à l'ordre 1 du moment dipolaire. Le calcul d'un moment dipolaire de transition fondamentale s'exprime simplement :

$$\left|\mu_i'\right| = \left| \langle v' | \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i} \right) Q_i | v'' \rangle \right| = \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i} \right) \left(\frac{h}{4\pi\omega_i} \right)^{\frac{1}{2}} \tag{2.62}$$

Quand tous les éléments de matrice sont pris en compte dans le dipôle de transition, le résultat final devient :

$$\left|\mu_i'\right| = \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i} \right) \left(\frac{h}{8\pi^2\nu_i} \right)^{\frac{1}{2}} (v_i + 1)^{\frac{1}{2}} \tag{2.63}$$

le carré de l'amplitude est donc donné par :

$$\left|\mu_i'\right|^2 = \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i} \right)^2 \left(\frac{h}{8\pi^2\nu_i} \right) (v_i + 1) \tag{2.64}$$

Il est proportionnel au carré de la dérivée du moment dipolaire le long de la coordonnée normale associée au mode de vibration de la transition considérée.

2.5 Anharmonicité

Le traitement harmonique des vibrations moléculaires qui repose sur le postulat que les déplacements des atomes au sein de la molécule sont suffisamment petits offre des résultats qui peuvent être obtenus relativement simplement et qui sont souvent qualitativement satisfaisants. Cependant, il est clair qu'il est impossible de reproduire fidèlement les spectres expérimentaux dans le cadre de l'approximation harmonique. Notamment, mais pas uniquement, car les bandes de combinaisons et les harmoniques n'existent pas dans le spectre harmonique.

2.5.1 Cadre théorique

Dans cette partie nous arrêtons de considérer que les déplacements au sein de la molécule lors des vibrations sont infinitésimaux, il devient donc nécessaire de prendre en compte les termes de plus haut ordre de la fonction de potentiel de l'équation 2.31. On réécrit cette équation avec les notations de Nielsen [47] qui a établi la forme générale de la théorie de l'oscillateur anharmonique en mécanique quantique, nous nous limitons ici au cas où les modes normaux de la molécule ne sont pas dégénérés :

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i} \lambda_i Q_i + \sum_{i}^{*} \sum_{j}^{*} \sum_{k}^{*} k'_{ijk} Q_i Q_j Q_k + \sum_{i}^{*} \sum_{j}^{*} \sum_{k}^{*} \sum_{l}^{*} k'_{ijkl} Q_i Q_j Q_k Q_l + \cdots \tag{2.65}$$

Avec $\sum^*$ qui signifie que $i \leq j \leq k \leq l$, pour que chaque terme n'apparaisse qu'une fois, et $\lambda_i = (2\pi c \omega_i)^2$ où ω_i est la fréquence de vibration harmonique i en cm^{-1}.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Afin d'exprimer toutes les constantes de force anharmoniques dans les mêmes unités que les termes harmoniques,on utilise des coordonnées normales sans dimension q_i définies par la relation :

$$Q_i = \left(\frac{\hbar^2}{\lambda_i}\right)^{\frac{1}{2}} q_i \tag{2.66}$$

L'équation 2.65 peut donc être réécrite :

$$V = \frac{1}{2}hc\sum_{i,\sigma_i}\omega_i q_i^2 + hc\sum_i^*\sum_j^*\sum_k^* k_{ijk}q_iq_jq_k + hc\sum_i^*\sum_j^*\sum_k^*\sum_l^* k_{ijkl}q_iq_jq_kq_l + \cdots \tag{2.67}$$

En fonction de la symétrie de la molécule, certaines restrictions seront imposées sur l'expression 2.67. On sait que l'énergie potentielle doit rester invariante sous toutes les opérations de symétrie, or chaque coordonnée normale appartient elle-même à une représentation symétrique. Ainsi les termes cubiques et quartiques doivent s'annuler si le produit direct des représentations des différentes coordonnées normales impliquées n'appartient pas à la représentation totalement symétrique ou ne la contient pas dans sa structure. Il n'existe pas de solution exacte du type de celles de l'oscillateur harmonique pour notre problème avec une fonction de potentiel de la forme de l'équation 2.67. Il est en revanche possible d'utiliser la théorie des perturbations en profitant du fait que la partie quadratique du potentiel sera largement plus grande que la partie cubique qui sera elle-même largement supérieure à la partie quartique. Ainsi chacun des termes successifs est traité comme une perturbation du potentiel composée des termes précédents. On écrit le potentiel et l'énergie en séparant les différents ordres de grandeur :

$$\hat{\mathrm{V}} = \hat{\mathrm{V}}^{(0)} + \varepsilon\hat{\mathrm{V}}^{(1)} + \varepsilon^2\hat{\mathrm{V}}^{(2)} + \ldots \tag{2.68}$$

$$E = \sum_i hc\omega_i\left(v_i + \frac{1}{2}\right) + \varepsilon E^{(1)} + \varepsilon^2 E^{(2)} + \ldots \tag{2.69}$$

avec :

$$\hat{\mathrm{V}}^{(0)} = \frac{1}{2}hc\sum_i \omega_i\hat{\mathrm{q}}_i^2 \tag{2.70}$$

$$\hat{\mathrm{V}}^{(1)} = hc\sum_{ijk} k_{ijk}\hat{\mathrm{q}}_i\hat{\mathrm{q}}_j\hat{\mathrm{q}}_k \tag{2.71}$$

$$\hat{\mathrm{V}}^{(2)} = hc\sum_{ijkl} k_{ijkl}\hat{\mathrm{q}}_i\hat{\mathrm{q}}_j\hat{\mathrm{q}}_k\hat{\mathrm{q}}_l \tag{2.72}$$

ε est un paramètre définissant l'ordre de grandeur des différents termes. Les corrections de l'énergie au premier et second ordre dans la théorie des perturbations de Rayleigh-Schrödinger [48] s'expriment :

$$E^{(1)} = \sum_m \langle m|\hat{\mathrm{V}}^{(1)}|m\rangle \tag{2.73}$$

$$E^{(2)} = \sum_m \left[\langle m|\hat{\mathrm{V}}^{(2)}|m\rangle + \sum_{n\neq m}\frac{\langle m|\hat{\mathrm{V}}^{(1)}|n\rangle\,\langle n|V^{(1)}|m\rangle}{E_m^0 - E_n^0}\right] \tag{2.74}$$

$\langle m|$ et $\langle n|$ désignent les fonctions d'ondes vibrationnelles à l'ordre zéro qui correspondent respectivement aux énergies à l'ordre zéro E_m^0 et E_n^0. Elles sont construites à partir de $3N-6$ fonctions d'ondes solution de l'oscillateur harmonique quantique, chacune associée à une coordonnée normale q_i et définie par un nombre quantique v_i.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

La correction de l'énergie au premier ordre est donc :

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= hc \sum_{ijk}^{*} k_{ijk} \langle v_i v_j v_k | \hat{\mathrm{q}}_i \hat{\mathrm{q}}_j \hat{\mathrm{q}}_k | v_i v_j v_k \rangle \\ &= hc \sum_{ijk}^{*} k_{ijk} \langle v_i | \hat{\mathrm{q}}_i | v_i \rangle \langle v_j | \hat{\mathrm{q}}_j | v_j \rangle \langle v_k | \hat{\mathrm{q}}_k | v_k \rangle \end{aligned} \tag{2.75}$$

Avec $\langle v_i v_j v_k \rangle$ la partie du produit des fonctions harmoniques sur laquelle les opérateurs $\hat{\mathrm{q}}_i$, $\hat{\mathrm{q}}_j$ et $\hat{\mathrm{q}}_k$ vont agir. On peut montrer dans la résolution du problème de l'oscillateur harmonique quantique que les éléments de matrice de type $\langle v_i | \hat{\mathrm{q}}_i | v_i' \rangle$ sont différents de zéro uniquement si $v_i' = v_i \pm 1$. Les éléments de matrice de la forme $\langle v_i | \hat{\mathrm{q}}_i | v_i \rangle$ sont par conséquent nuls et la correction au premier ordre de l'énergie est également nulle. La correction au second ordre comprend deux parties, la première implique les éléments diagonaux de la matrice du terme de perturbation au second ordre $V^{(2)}$, on voit facilement que tous les termes de du type :

$$k_{ijkl} \hat{\mathrm{q}}_i \hat{\mathrm{q}}_j \hat{\mathrm{q}}_k \hat{\mathrm{q}}_l \qquad k_{iijk} \hat{\mathrm{q}}_i^2 \hat{\mathrm{q}}_j \hat{\mathrm{q}}_k \qquad k_{iiij} \hat{\mathrm{q}}_i^3 \hat{\mathrm{q}}_j \tag{2.76}$$

n'apporteront pas de contributions car il y aura toujours au moins un élément du type $\langle v_i | \hat{\mathrm{q}}_i | v_i \rangle$. Il ne subsiste donc que les termes de type :

$$k_{iiii} \hat{\mathrm{q}}_i^4 \qquad k_{iijj} \hat{\mathrm{q}}_i^2 \hat{\mathrm{q}}_j^2 \tag{2.77}$$

Cette partie de l'équation se résume donc à :

$$hc \sum_{i} k_{iiii} \langle v_i | \hat{\mathrm{q}}_i^4 | v_i \rangle + hc \sum_{ij}^{*} k_{iijj} \langle v_i | \hat{\mathrm{q}}_i^2 | v_i \rangle \langle v_j | \hat{\mathrm{q}}_j^2 | v_j \rangle \tag{2.78}$$

Les éléments de matrice des opérateurs $\hat{\mathrm{q}}^4$ et $\hat{\mathrm{q}}^2$ peuvent être calculés en utilisant une formule récursive sur les polynômes d'Hermite que nous ne détaillerons pas ici (voir [41] section 9.2). Ce faisant, on obtient pour l'équation 2.78 l'expression suivante :

$$\frac{3}{2} hc \sum_{i} k_{iiii} \left[\left(v_i + \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{1}{4} \right] + hc \sum_{ij}^{*} k_{iijj} \left(v_i + \frac{1}{2} \right) \left(v_j + \frac{1}{2} \right) \tag{2.79}$$

La seconde partie de l'équation 2.74 implique des éléments non diagonaux de la matrice du terme de perturbation au premier ordre $V^{(1)}$, elle devient :

$$h^2 c^2 \sum_{m} \sum_{n \neq m} \frac{\langle m | \sum_{ijk}^{*} k_{ijk} \hat{\mathrm{q}}_i \hat{\mathrm{q}}_j \hat{\mathrm{q}}_k | n \rangle \langle n | \sum_{i'j'k'}^{*} k_{ijk} \hat{\mathrm{q}}_{i'} \hat{\mathrm{q}}_{j'} \hat{\mathrm{q}}_{k'} | m \rangle}{E_m^0 - E_n^0} \tag{2.80}$$

Cette partie peut-être évaluée de la même manière que la première, mais par un développement encore plus long qui ne sera pas non plus détaillé ici.

Au final on obtient comme expression pour l'énergie :

$$E = E_0 + hc + \sum_{i} \omega_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right) + hc \sum_{ij}^{*} \chi_{ij} \left(v_i + \frac{1}{2} \right) \left(v_j + \frac{1}{2} \right) + \dots \tag{2.81}$$

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

avec :

$$\chi_{ii} = \frac{1}{4}\left[6k_{iiii} - \frac{15}{\omega_i}k_{iii}^2 - \sum_j^{j\neq i} k_{iij}^2 \frac{8\omega_i^2 - 3\omega_j^2}{\omega_j\left(4\omega_i^2 - \omega_j^2\right)}\right] \tag{2.82}$$

$$\chi_{ij} = \frac{1}{2}\left(2k_{iijj} - \frac{6}{\omega_i}k_{iii}k_{ijj} - 4k_{iij}^2\frac{\omega_i}{4\omega_i^2 - \omega_j^2} - \frac{6}{\omega_j}k_{jjj}k_{jii} - 4k_{jji}^2\frac{\omega_j}{4\omega_j^2 - \omega_i^2} - \sum_k^{k\neq i,j}\left[2k_{iik}k_{jjk}\frac{1}{\omega_k} + k_{ijk}^2\frac{\omega_k\left(w_k^2 - \omega_i^2 - \omega_j^2\right)}{N_{ijk}}\right]\right) \tag{2.83}$$

Et :

$$N_{ijk} = \left[\left(\omega_i + \omega_j + \omega_k\right)\left(\omega_i - \omega_j - \omega_k\right)\left(\omega_i + \omega_j - \omega_k\right)\left(\omega_i - \omega_j + \omega_k\right)\right] \tag{2.84}$$

2.5.2 Traitement anharmonique des vibrations moléculaires par la méthode perturbative au second ordre

Pour nos calculs anharmoniques nous avons utilisé la méthode VPT2 pour *second-order vibrationnal perturbation theory*. Cette méthode a été implémentée dans Gaussian par V. Barone [49–51] et est également disponible sous différentes formes (GVTP2, DCPT2, HDCPT2) dans le programme libre iGVPT2 développé par A-R. Allouche [52,53] (plus de détails sur ces logiciels dans la section 4.2). Nous présentons brièvement ici le principe théorique de VPT2, qui est, comme son nom l'indique, une méthode perturbative au second ordre pour traiter l'anharmonicité dans les calculs de spectre infrarouge. Les énergies des niveaux vibrationnels sont calculées selon les équations 2.85 pour les fondamentaux, 2.86 pour les harmoniques et 2.87 pour les bandes de combinaisons.

$$\nu_{1_i} = \omega_i + 2\chi_{ii} + \frac{1}{2}\sum_{j\neq i}^{N}\chi_{ij} \tag{2.85}$$

$$\nu_{2_i} = 2\omega_i + 6\chi_{ii} + \sum_{j\neq i}^{N}\chi_{ij} \tag{2.86}$$

$$\nu_{1_i1_j} = \omega_i + \omega_j + 2\chi_{ii} + 2\chi_{jj} + 2\chi_{ij} + \frac{1}{2}\sum_{k\neq i,j}^{N}\left[\chi_{ik} + \chi_{jk}\right] = \nu_{1i} + \nu_{1j} + 2\chi_{ij} \tag{2.87}$$

Avec N le nombre de degrés de liberté du système considéré, ω_i la fréquence harmonique (en cm^{-1}) associée au mode i. Pour calculer les éléments de la matrice χ (voir équations 2.82 et 2.83) il est nécessaire de connaitre les dérivées au troisième et quatrième ordre k_{ijk} et k_{ijkl} de l'énergie potentielle par rapport aux coordonnées normales.

$$k_{ijk} = \frac{\partial^3 V}{\partial Q_i \partial Q_j \partial Q_k} \tag{2.88}$$

$$k_{ijkl} = \frac{\partial^4 V}{\partial Q_i \partial Q_j \partial Q_k \partial Q_l} \tag{2.89}$$

Ces constantes sont obtenues à l'aide de différenciations numériques le long de chaque coordonnée normale, l'amplitude de ces déplacements doit être choisie avec soin pour minimiser les erreurs, cet aspect sera discuté en détail dans la section 4.4. Cette méthode permet également de faire des calculs en dimension réduite en ne choisissant que certains modes parmi l'ensemble des modes normaux de la molécule. Seules les fréquences anharmoniques de ces modes seront traitées et donc seules les constantes k_{ijk} et k_{ijkl} dont un des indices au moins correspond à un de ces modes seront calculées.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Thèse de Hugo Geindre, Université de Lille, 2020

Chapitre 3

Structure électronique

Dans ce chapitre nous nous intéresserons sur la structure électronique, en présentant les grands principes qui la sous-tendent et un certain nombres de méthodes de calculs que nous avons utilisées. Le fonctionnement pratique des logiciels et méthodes utilisés est décrit plus longuement dans les chapitres où ils interviennent. Ce chapitre inspiré de *Introduction to Computational Chemistry* de F. Jensen [54], de *Modern Quantum Chemistry : Introduction to Advanced Electronic Structure Theory* de A. Szabo et N. Ostlund [55] ainsi que du cours *Theory on DFT : DFT-based molecular dynamics simulations, and more...* de M-P. Gaigeot pour la partie DFT. Toutes les formules de cette section sont écrites en unités atomiques, ce qui revient à poser que $m_e = e = \hbar = 1$, m_e étant la masse de l'électron, e sa charge et $\hbar$ la constante de Planck divisée par 2π.

3.1 Introduction à la structure électronique

Parmi toutes les applications de la chimie quantique, un des grands domaines, celui qui nous intéresse ici, consiste à calculer la structure, les propriétés et les transformations des molécules. Les molécules sont composées d'atomes et donc de noyaux chargés positivement et d'électrons chargés négativement. La seule des quatre forces fondamentales qui intervient significativement dans les systèmes chimiques est l'interaction électrostatique (de Coulomb).

$$V_{\text{Coulomb}}\left(r_{ij}\right) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \tag{3.1}$$

Avec q_i et q_j les charges des particules (dans notre cas, noyaux et électrons) i et j et r_{ij} la distance entre les deux.

Les calculs peuvent être divisés en deux catégories, d'un côté les statiques que l'on nomme structure électronique et qui permettent d'obtenir la géométrie d'équilibre de la molécule ou ses propriétés dans une configuration donnée, moment dipolaire, polarisabilité... De l'autre les calculs dynamiques qui permettent de connaitre l'évolution d'un système sous l'influence des interactions internes ou externes. Les seuls systèmes que la chimie quantique théorique peut traiter de manière exacte sont les systèmes à un ou deux corps. Tout calcul sur un système comprenant plus de particules nécessite des approximations. Heureusement le développement au fil des ans des méthodes mathématiques de calcul et l'augmentation de la puissance de calcul permet d'obtenir des résultats d'une précision qui peut dans le meilleur cas être si élevée que les calculs peuvent presque être considérés comme numériquement exacts. Les calculs n'ont cependant pas besoin d'atteindre ce niveau pour se révéler utiles, tout dépend du but poursuivi dans l'étude. La précision des résultats, les méthodes employées, beaucoup de choses dépendent de la taille du système étudié. Dans le cas de très grands systèmes contenant énormément d'atomes et de molécules on utilise la mécanique classique et l'on modélise les interactions à l'aide de champs de force dans lesquels les électrons sont paramétrisés. Pour les systèmes de taille plus réduite (molécules isolées) qui vont nous intéresser ici, il est nécessaire d'employer la mécanique quantique et donc de résoudre l'équation de Schrödinger, dépendante (équation 3.2) ou indépendante du temps (équation 3.3).

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

$$\hat{\mathrm{H}}\Psi = i\frac{\partial\Psi}{\partial t} \tag{3.2}$$

$$\hat{\mathrm{H}}\Psi = E\Psi \tag{3.3}$$

Pour résoudre cette équation il faut donc connaitre deux éléments, l'opérateur hamiltonien $\hat{\mathrm{H}}$ et la fonction d'onde Ψ, nous reviendrons plus tard sur la façon dont la fonction d'onde s'exprime dans les différentes méthodes employées durant cette étude. L'hamiltonien, lui, s'écrit de la manière suivante en l'absence de champ extérieur et en négligeant les effets relativistes :

$$\hat{\mathrm{H}} = \hat{\mathrm{T}} + \hat{\mathrm{V}} \tag{3.4}$$

Avec $\hat{\mathrm{T}}$ l'opérateur d'énergie cinétique qui se calcule simplement (dans un système de coordonnées adéquat) et $\hat{\mathrm{V}}$ l'opérateur d'énergie potentielle dont la modélisation représente le plus gros défi des calculs de structure électronique.

C'est là qu'intervient la première des approximations évoquées plus tôt, on ne peut en effet pas résoudre ce problème pour un système contenant plus de deux particules. Dans la majorité des cas, on commence par simplifier le problème en séparant le mouvement des électrons de celui des noyaux. Ces derniers étant beaucoup plus lourds que les premiers (la masse d'un proton est 1836 fois celle d'un électron), on peut les considérer comme immobiles et on se retrouve ainsi à résoudre notre équation uniquement pour les électrons évoluant dans un potentiel créé par les noyaux dont les positions deviennent des paramètres du problème. C'est ce qu'on appelle l'approximation de Born-Oppenheimer. Nous pouvons ainsi décomposer notre hamiltonien en deux membres :

$$\hat{\mathrm{H}}_{tot}\left(\vec{R},\vec{r}\right) = \hat{\mathrm{H}}_e\left(\vec{r};\vec{R}\right) + \hat{\mathrm{T}}_n\left(\vec{R}\right) \tag{3.5}$$

avec $\hat{\mathrm{T}}_n$ l'opérateur d'énergie cinétique des noyaux et $\hat{\mathrm{H}}_e$ l'hamiltonien électronique qui s'écrit :

$$\hat{\mathrm{H}}_e = \hat{\mathrm{T}}_e + \hat{\mathrm{V}}_{ne} + \hat{\mathrm{V}}_{ee} + \hat{\mathrm{V}}_{nn} \tag{3.6}$$

$\hat{\mathrm{T}}_e$ étant l'opérateur d'énergie cinétique des électrons et $\hat{\mathrm{V}}_{ne}$, $\hat{\mathrm{V}}_{ee}$, $\hat{\mathrm{V}}_{nn}$ respectivement les opérateurs d'énergie potentielle noyaux-électrons, électrons-électrons et noyaux-noyaux.

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer la fonction d'onde totale peut s'écrire comme :

$$\Psi_{tot}\left(\vec{R},\vec{r}\right) = \Psi_n\left(\vec{R}\right)\Psi_e\left(\vec{r};\vec{R}\right) \tag{3.7}$$

le problème peut donc se réduire à résoudre l'équation :

$$\hat{\mathrm{H}}_e\Psi_e\left(\vec{r};\vec{R}\right) = E_e\left(\vec{R}\right)\Psi_e\left(\vec{r};\vec{R}\right) \tag{3.8}$$

L'énergie cinétique des noyaux n'est pas incluse car du point de vue électronique les noyaux sont immobiles, on peut donc traiter les deux problèmes séparément.

Dans de nombreux cas, l'approximation de Born-Oppenheimer permet d'obtenir d'excellents résultats et l'erreur qu'elle induit est souvent minime et les autres erreurs provenant d'autres sources qui entrent dans les calculs lui sont souvent supérieures. Mais elle introduit aussi des limitations et ne fonctionne pas dans le cas de certains systèmes. La résolution de l'équation 3.8 pour différentes géométries de la molécule (c'est-à-dire différentes coordonnées $\vec{R}$) permet de générer la surface d'énergie potentielle (SEP) de la molécule, c'est-à-dire l'énergie électronique de la molécule dans n'importe quelle configuration de ses noyaux. La dimension de cette surface est égale à $3N-6$ avec N le nombre d'atomes composant la molécule. Résoudre cette équation est le but de ce que nous nommons les méthodes de structure électronique. Sa résolution demande beaucoup de temps de calcul et les dimensions de la SEP peuvent vite exploser avec le nombre d'atomes, c'est pourquoi cette dernière n'est déterminée que dans les zones intéressantes pour l'étude que l'on souhaite mener, en général autour d'un point d'équilibre, c'est-à-dire un minimum d'énergie.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

3.2 Théorie Hartree-Fock

L'approximation de Born-Oppenheimer est un premier pas, mais le traitement d'un système contenant de nombreux électrons interagissant entre eux reste extrêmement complexe et coûteux. C'est pourquoi les premières théories ont commencé par considérer un modèle encore plus simplifié à particules indépendantes où les mouvements de chaque électron sont décorrélés et l'interaction d'un électron avec tous les autres est modélisée par un champ moyen. C'est sur cette approximation que repose la théorie Hartree-Fock qui sert de point de départ à la majorité des méthodes de structure électronique basées sur une fonction d'onde.

3.2.1 Représentation de la fonction d'onde

Afin de mener à bien nos calculs, nous avons besoin d'une représentation de la fonction d'onde de notre système qui soit le plus flexible possible. Pour cela il nous faut d'abord une représentation des électrons, comme nous souhaitons les décrire au sein d'une molécule nous utiliserons des fonctions d'ondes que l'on appelle orbitales moléculaires. Celles-ci sont composées d'une orbitale spatiale $\psi_i(\vec{r})$, qui est une fonction du vecteur de position $\vec{r}$ qui décrit la distribution spatiale d'un électron i tel que $|\psi_i(\vec{r})|^2 d\vec{r}$ soit la probabilité de trouver un électron dans le petit élément de volume $d\vec{r}$ autour de $\vec{r}$. Les orbitales moléculaires spatiales sont habituellement orthonormées :

$$\int \psi_i^*(\vec{r})\,\psi_j(\vec{r})\,d\vec{r} = \delta_{ij} \tag{3.9}$$

Pour pouvoir décrire n'importe quelle fonction à l'aide de ces orbitales il faudrait qu'elles forment un ensemble complet qui devrait être, de manière générale, infini. Nous ne pouvons évidemment que disposer d'un ensemble fini de K orbitales, on peut voir cela comme si nos calculs étaient une projection sur notre espace fini depuis un espace infini. Cela nous permet tout de même considérer que les résultats au sein de ce sous-espace sont convergé. Comme nos calculs sont non-relativistes nous devons « artificiellement » ajouter le spin à nos orbitales spatiales pour obtenir une description valide. Chaque électron possède un spin de $\frac{1}{2}$ qui, en présence d'un champ magnétique, peut s'aligner dans le même sens ou dans un sens opposé. On utilise deux fonctions de spins α et β qui correspondent, respectivement, aux spin *up* et *down* qui obéissent aux conditions d'orthonormalités.

$$\langle\alpha|\alpha\rangle = \langle\beta|\beta\rangle = 1 \tag{3.10}$$

$$\langle\alpha|\beta\rangle = \langle\beta|\alpha\rangle = 0 \tag{3.11}$$

La fonction d'onde d'un électron ainsi obtenue décrit à la fois sa distribution spatiale et son spin, on l'appelle une spin-orbitale $\phi(\vec{x})$ où $\vec{x}$ indique à fois les coordonnées d'espace et de spin. À partir d'une orbitale spatiale $\psi(\vec{r})$ il est possible de former deux spin-orbitales différentes.

$$\phi(\vec{x}) = \begin{cases} \psi(\vec{r})\,\alpha \\ \quad \text{ou} \\ \psi(\vec{r})\,\beta \end{cases} \tag{3.12}$$

Les orbitales spatiales et les fonctions de spins étant orthonormales, les spins-orbitales le sont également :

$$\int \phi_i^*(\vec{x})\,\phi_j(\vec{x})\,d\vec{x} = \langle\phi_i|\phi_j\rangle = \delta_{ij} \tag{3.13}$$

Maintenant que nous savons décrire de manière appropriée un électron, il nous faut construire une représentation pour un ensemble de n électrons. Le moyen le plus simple de commencer est de considérer un système de n électrons indépendants dont l'hamiltonien s'exprime :

$$\hat{\mathrm{H}} = \sum_{i=1}^{n} \hat{\mathrm{h}}(i) \tag{3.14}$$

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Où $\hat{\mathrm{h}}(i)$ est l'opérateur décrivant l'énergie cinétique et potentielle de l'électron i. Il possède un ensemble de n fonctions propres que nous considérons comme les spin-orbitales $\{\phi_j\}$.

$$\hat{\mathrm{h}}(i)\,\phi_j(\vec{x}_i) = \varepsilon_j \phi_j(\vec{x}_i) \tag{3.15}$$

La fonction propre de l'opérateur $\hat{\mathrm{H}}$ sera donc le produit des spin-orbitales pour chaque électron et la valeur propre E la somme des énergies de chaque spin-orbitale apparaissant dans Ψ^{HP} :

$$\hat{\mathrm{H}}\Psi^{HP} = E\Psi^{HP} \tag{3.16}$$

$$\Psi^{HP}(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \ldots, \vec{x}_n) = \phi_1(\vec{x}_1)\,\phi_2(\vec{x}_2)\cdots\phi_n(\vec{x}_n) \tag{3.17}$$

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \cdots + \varepsilon_n \tag{3.18}$$

Une fonction d'onde de ce type est appelée produit d'Hartree (*Hartree Product* en anglais, d'où le HP en indice de la fonction d'onde). C'est une fonction d'onde d'électrons indépendants, car la probabilité simultanée de trouver l'électron 1 dans le volume élémentaire $d\vec{x}_1$ centré sur $\vec{x}_1$, l'électron 2 dans $d\vec{x}_2$ et ainsi de suite est simplement égale au produit des probabilités individuelles :

$$\left|\Psi^{HP}(\vec{x}_1, \ldots, \vec{x}_n)\right|^2 d\vec{x}_1 \cdots d\vec{x}_n = \left|\phi_i(\vec{x}_1)\right|^2 d\vec{x}_1 \cdots \left|\phi_k(\vec{x}_n)\right|^2 d\vec{x}_n \tag{3.19}$$

Dans ce modèle la probabilité de trouver un électron à un point de l'espace est indépendante de la position des autres électrons. C'est évidemment une approximation, car en réalité les électrons se repoussent par le biais de l'interaction coulombienne et leurs mouvements sont donc explicitement corrélés. Mais au-delà de cette approximation, le produit d'Hartree présente deux défauts majeurs, il ne tient pas compte de l'indiscernabilité des électrons et ne respecte pas l'antisymétrie de la fonction d'onde sous l'échange des coordonnées de spin et d'espace de deux électrons. Il est toutefois possible d'antisymétriser la fonction d'onde en utilisant ce que l'on appelle un déterminant de Slater. Pour montrer cela nous allons prendre l'exemple de deux électrons dans deux spin-orbitales ϕ_1 et ϕ_2. Si on met l'électron 1 dans ϕ_1 et l'électron 2 dans ϕ_2 on obtient :

$$\Psi_{12}^{HP}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \phi_1(\vec{x}_1)\,\phi_2(\vec{x}_2) \tag{3.20}$$

en permutant les deux électrons on a :

$$\Psi_{21}^{HP}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \phi_1(\vec{x}_2)\,\phi_2(\vec{x}_1) \tag{3.21}$$

Ces produits d'Hartree font clairement la distinction entre les électrons. Pour obtenir une fonction d'onde qui ne la fait pas et qui satisfait le principe d'antisymétrie on peut prendre la combinaison linéaire adéquate de ces deux produits :

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\phi_1(\vec{x}_1)\,\phi_2(\vec{x}_2) - \phi_1(\vec{x}_2)\,\phi_2(\vec{x}_1)\right) \tag{3.22}$$

Le facteur $\frac{1}{\sqrt{2}}$ assure la normalisation et le signe moins assure l'antisymétrie par rapport à l'échange des coordonnées des électrons 1 et 2. De plus si les deux électrons occupent la même spin-orbitale, la fonction d'onde est nulle, ce qui satisfait le principe d'exclusion de Pauli. Cette fonction d'onde antisymétrique peut se réécrire sous la forme d'un déterminant :

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\phi_1(1) & \phi_2(1)\\ \phi_1(2) & \phi_2(2)\end{vmatrix} \tag{3.23}$$

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

C'est cela qu'on appelle déterminant de Slater, pour un système à n électrons dans n spin-orbitales il s'écrit :

$$\Psi_{SD}\left(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \ldots, \vec{x}_n\right) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1\left(1\right) & \phi_2\left(1\right) & \cdots & \phi_n\left(1\right) \\ \phi_1\left(2\right) & \phi_2\left(2\right) & \cdots & \phi_n\left(2\right) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1\left(n\right) & \phi_2\left(n\right) & \cdots & \phi_n\left(n\right) \end{vmatrix} \tag{3.24}$$

La fonction $\phi_i\left(j\right)$ représente l'électron j dans la spin-orbitale i. Une colonne d'un déterminant de Slater représente donc une spin-orbitale et une ligne représente les coordonnées d'un électron. Intervertir les coordonnées de deux électrons revient donc à intervertir deux lignes du déterminant, ce qui change son signe et avoir deux électrons dans la même spin-orbitale revient à avoir deux colonnes identiques, ce qui rend le déterminant nul. Le déterminant de Slater respecte bien le principe d'antisymétrie et d'exclusion de Pauli. On introduit une notation simplifiée pour le déterminant de Slater sous la forme :

$$\Psi_{SD}\left(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \ldots, \vec{x}_n\right) = \left|\phi_i \phi_j \cdots \phi_k\right\rangle \tag{3.25}$$

L'antisymétrisation du produit d'Hartree pour obtenir un déterminant de Slater fait apparaitre l'échange-corrélation qui signifie que le mouvement de deux électrons de même spin est corrélé. Comme le mouvement des électrons de spin opposé reste non corrélé on parle toujours d'une fonction d'onde composée d'un seul déterminant de Slater comme non corrélée.

3.2.2 Champ autocohérent

Pour résoudre l'équation de Schrödinger on utilise la théorie du champ autocohérent (SCF pour *Self-Consistent Field*), elle se base sur le principe variationnel qui stipule que toute fonction d'onde approchée d'un système possède une énergie supérieure ou égale à l'énergie exacte du système. À partir d'une fonction d'essai contenant un certain nombre de paramètres on peut s'approcher de la fonction d'onde exacte du système en faisant varier ces paramètres pour minimiser l'énergie.

L'énergie de la fonction d'onde se calcule :

$$E_e = \frac{\langle\Psi|\hat{\mathrm{H}}_e|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} \tag{3.26}$$

ce qui donne, si la fonction d'onde est normalisée :

$$E_e = \langle\Psi|\hat{\mathrm{H}}_e|\Psi\rangle \tag{3.27}$$

Comme nous avons choisi de représenter la fonction d'onde de notre système avec un déterminant de Slater, il nous faut savoir en calculer l'énergie. Pour cela, considérons l'opérateur hamiltonien électronique de l'équation 3.6, en négligeant le terme $\hat{\mathrm{V}}_{nn}(\vec{R})$ qui donne une constante pour une configuration donnée de la molécule, il peut se décomposer en termes ne dépendant que d'un électron :

$$\hat{\mathrm{T}}_e = -\sum_i^n \frac{1}{2}\hat{\nabla}_i^2 \tag{3.28}$$

$$\hat{\mathrm{V}}_{ne} = -\sum_\alpha^{N_{noy}} \sum_i^n \frac{Z_a}{\left|\hat{\vec{R}}_a - \hat{\vec{r}}_i\right|} \tag{3.29}$$

et un terme dépendant de deux électrons :

$$\hat{\mathrm{V}}_{ee} = \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{\left|\hat{\vec{r}}_i - \hat{\vec{r}}_j\right|} \tag{3.30}$$

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Ce qui permet de définir un opérateur monoélectronique $\hat{\mathrm{h}}_i$ qui décrit le mouvement des électrons dans le champ des noyaux et un opérateur biélectronique $\hat{\mathrm{g}}_{ij}$ qui décrit la répulsion électron-électron :

$$\hat{\mathrm{h}}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_a^{N_{noy}} \frac{Z_a}{\left|\hat{\vec{R}}_a - \hat{\vec{r}}_i\right|} \tag{3.31}$$

$$\hat{\mathrm{g}}_{ij} = \frac{1}{\left|\hat{\vec{r}}_i - \hat{\vec{r}}_j\right|} \tag{3.32}$$

l'opérateur hamiltonien électronique s'écrit alors :

$$\hat{\mathrm{H}}_e = \sum_i^n \left(\hat{\mathrm{h}}_i + \sum_{j>i}^n \hat{\mathrm{g}}_{ij} \right) + \hat{\mathrm{V}}_{nn} \tag{3.33}$$

On définit un opérateur d'antisymmétrisation $\hat{\mathrm{A}}$ agissant sur la diagonale du déterminant de Slater, en appelant la fonction d'onde du déterminant Φ et le produit diagonal Π on a :

$$\Phi = \hat{\mathrm{A}}\left[\phi_1(1)\,\phi_2(2)\cdots\phi_N(N)\right] = \hat{\mathrm{A}}\Pi \tag{3.34}$$

l'opérateur $\hat{\mathrm{A}}$ peut-être exprimé par une somme de permutations :

$$\hat{\mathrm{A}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{p=0}^{N-1} (-1)^p \hat{\mathrm{P}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \left[\hat{1} - \sum_{ij} \hat{\mathrm{P}}_{ij} + \sum_{ijk} \hat{\mathrm{P}}_{ijk} - \cdots \right] \tag{3.35}$$

il a les propriétés suivantes :

$$\begin{aligned} \hat{\mathrm{A}}\hat{\mathrm{H}} &= \hat{\mathrm{H}}\hat{\mathrm{A}} \\ \hat{\mathrm{A}}\hat{\mathrm{A}} &= \sqrt{N!}\hat{\mathrm{A}} \end{aligned} \tag{3.36}$$

L'énergie totale peut s'exprimer en fonction de cet opérateur :

$$\begin{aligned} E_e &= \langle\Phi|\hat{\mathrm{H}}|\Phi\rangle \\ &= \sum_p (-1)^p \langle\Pi|\hat{\mathrm{H}}|\hat{\mathrm{P}}\Pi\rangle \end{aligned} \tag{3.37}$$

En utilisant l'équation 3.33 on peut décomposer l'énergie en différentes parties, l'opérateur de répulsion nucléaire est indépendant des coordonnées électroniques et donne donc une constante.

$$\langle\Phi|\hat{\mathrm{V}}_{nn}|\Phi\rangle = V_{nn} \tag{3.38}$$

Pour l'opérateur monoélectronique toute permutation donnera un résultat nul car les orbitales moléculaires sont orthogonales, par conséquent seul l'opérateur identité $\hat{1}$ apportera une contribution. Si on prend l'exemple de la coordonnée 1 on obtient :

$$\begin{aligned} \langle\Pi|\hat{\mathrm{h}}_1|\Pi\rangle &= \langle\phi_1(1)\,\phi_2(2)\cdots\phi_N(N)\,|\hat{\mathrm{h}}_1|\phi_1(1)\,\phi_2(2)\cdots\phi_N(N)\rangle \\ &= \langle\phi_1(1)\,|\hat{\mathrm{h}}_1|\phi_1(1)\rangle = h_1 \end{aligned} \tag{3.39}$$

Pour l'opérateur biélectronique, l'opérateur de permutation entre deux électrons $\hat{\mathrm{P}}_{ij}$ peut également donner également des contributions non-nulles, contrairement à tous les termes suivants.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

On obtient donc deux termes, un à nouveau issu de l'opérateur identité :

$$\begin{aligned}\langle\Pi|\hat{\mathrm{g}}_{12}|\Pi\rangle &= \langle\phi_1(1)\,\phi_2(2)\cdots\phi_N(N)\,|\hat{\mathrm{g}}_{12}|\phi_1(1)\,\phi_2(2)\cdots\phi_N(N)\rangle \\ &= \langle\phi_1(1)\,\phi_2(2)\,|\hat{\mathrm{g}}_{12}|\phi_1(1)\,\phi_2(2)\rangle = J_{12}\end{aligned} \tag{3.40}$$

et un issu de $\hat{\mathrm{P}}_{12}$:

$$\begin{aligned}\langle\Pi|\hat{\mathrm{g}}_{12}|\hat{\mathrm{P}}_{12}\Pi\rangle &= \langle\phi_1(1)\,\phi_2(2)\cdots\phi_N(N)\,|\hat{\mathrm{g}}_{12}|\phi_2(1)\,\phi_1(2)\cdots\phi_N(N)\rangle \\ &= \langle\phi_1(1)\,\phi_2(2)\,|\hat{\mathrm{g}}_{12}|\phi_2(1)\,\phi_1(2)\rangle = K_{12}\end{aligned} \tag{3.41}$$

L'élément de matrice J_{12} est appelé intégrale de Coulomb, il représente la répulsion entre deux distribution de charges $\phi_1^2(1)$ et $\phi_2^2(2)$. Celui K_{12} est appelé intégrale d'échange et n'a pas d'analogie classique. On a donc comme expression de l'énergie :

$$E_e = \sum_{i=1}^{n} h_i + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}(J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn} \tag{3.42}$$

Maintenant que l'on sait calculer l'énergie d'un déterminant de Slater, il faut trouver celui qui minimise l'énergie. Pour que les orbitales moléculaires qui composent le déterminant de Slater restent orthogonales et normalisées on utilise des multiplicateurs de Lagrange :

$$L = E_e - \sum_{ij}^{n}\lambda_{ij}\left(\langle\phi_i|\phi_j\rangle - \delta_{ij}\right) \tag{3.43}$$

dont le principe est de rester inchangés vis-à-vis d'une légère modification des orbitales moléculaires :

$$\delta L = \delta E_e - \sum_{ij}^{n}\lambda_{ij}\left(\langle\delta\phi_i|\phi_j\rangle - \langle\phi_i|\delta\phi_j\rangle\right) = 0 \tag{3.44}$$

Pour décrire la variation de l'énergie on définit un opérateur de Fock qui représente l'énergie d'un seul électron :

$$\hat{\mathrm{F}}_i = \hat{\mathrm{h}}_i + \sum_{j}^{n}\left(\hat{\mathrm{J}}_j - \hat{\mathrm{K}}_j\right) \tag{3.45}$$

ce qui nous donne :

$$\delta E_e = \sum_{i}^{n}\left(\langle\delta\phi_i|\hat{\mathrm{F}}_i|\phi_i\rangle + \langle\phi_i|\hat{\mathrm{F}}_i|\delta\phi_i\rangle\right) \tag{3.46}$$

en développant l'équation 3.44 on finit par obtenir :

$$\hat{\mathrm{F}}_i\phi_i = \sum_{j}^{n}\lambda_{ij}\phi_j \tag{3.47}$$

en choisissant un ensemble d'orbitales moléculaires canoniques qui diagonalisent la matrice des multiplicateurs de Lagrange, elle se simplifie en :

$$\hat{\mathrm{F}}_i\phi_i' = \varepsilon_i\phi_i' \tag{3.48}$$

Chaque orbitale de Fock dépend donc de toutes les autres orbitales occupées par l'intermédiaire des intégrales d'échanges et de Coulomb. Pour minimiser l'énergie du déterminant de Slater dans son ensemble il faut donc procéder de manière itérative, comme illustré sur la figure 3.1.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

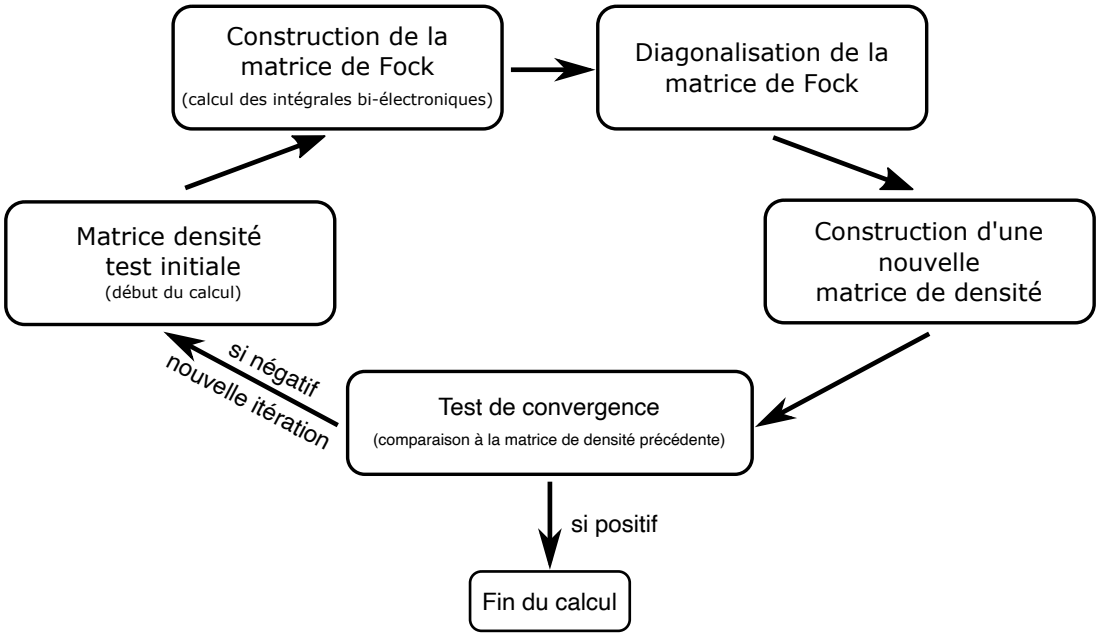


FIGURE 3.1 – Diagramme représentant la procédure SCF inspiré de la figure 3.3 page 96 du Jensen [54]

L'énergie totale n'est pas la somme des énergies des orbitales moléculaires, car l'opérateur de Fock décrit la répulsion d'un électron avec tous les autres électrons, chaque répulsion est donc comptée deux fois, il faut donc retirer cette contribution supplémentaire.

$$E_e = \sum_i^n \varepsilon_i - \frac{1}{2}\sum_{ij}^n (J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn} \tag{3.49}$$

$$\varepsilon_i = \langle \phi_i | \hat{\mathrm{F}}_i | \phi_i \rangle = h_i + \sum_j^n (J_{ij} - K_{ij}) \tag{3.50}$$

Avec cette méthode, chaque électron « voit » tous les autres sous la forme de la distribution spatiale d'un ensemble d'orbitales. La répulsion entre électrons est donc prise en compte de manière moyennée, c'est pour cela qu'on parle de Hartree-Fock comme d'une approximation de champ moyen.

3.2.3 Théorème de Koopman

Considérons l'énergie d'un système à n électrons et l'énergie de ce même système avec un électron enlevé de l'orbitale k en supposant que les orbitales moléculaires sont identiques pour les deux systèmes.

$$E_N = \sum_{i=1}^n h_i + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^n\sum_{j=1}^n (J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn} \tag{3.51}$$

$$E_{N-1} = \sum_{i=1}^{n-1} h_i + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n-1}\sum_{j=1}^{n-1} (J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn} \tag{3.52}$$

en soustrayant les deux on obtient :

$$E_N - E_{N-1} = h_k + \sum_{i=1}^n (J_{ik} - K_{ik}) = \varepsilon_k \tag{3.53}$$

Ce qui correspond exactement l'énergie de la plus haute orbitale occupée (HOMO pour *Highest Occupied Molecular Orbital*) k. Le théorème de Koopman stipule donc que, dans l'approximation des orbitales moléculaires gelées, l'énergie d'ionisation est donnée par l'énergie de l'orbitale.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

3.2.4 Représentation des orbitales moléculaires

Nous avons vu comment résoudre l'équation de Schrödinger avec la méthode du champ autocohérent avec l'aide d'un déterminant de Slater, mais il reste à savoir comment représenter la partie spatiale des orbitales moléculaires de notre système. Ces considérations sont abordées plus en détail dans la partie 3.3, pour l'instant on se contentera de préciser que la plupart des calculs de chimie quantique reposent sur le calcul des orbitales moléculaires par combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO). Le principe est de construire l'orbitale moléculaire ϕ_i comme une somme de fonctions de bases χ que l'on appelle orbitales atomiques même si elles ne sont pas forcément solutions du problème HF atomique.

$$\phi_i = \sum_{\alpha}^{M_{base}} C_{\alpha i}\chi_\alpha \tag{3.54}$$

Les équations Hartree-Fock 3.48 peuvent donc être réécrites :

$$F_i \sum_{\alpha}^{M_{base}} C_{\alpha i}\chi_\alpha = \varepsilon_i \sum_{\alpha}^{M_{base}} C_{\alpha i}\chi_\alpha \tag{3.55}$$

À partir de cette équation on peut obtenir les équations de Roothaan-Hall (dans le cas d'un système à couches fermées, c'est-à-dire avec un nombre pair d'électrons) qui correspondent aux équations Hartree-Fock sur une base d'atomiques orbitales et qui peuvent être rassemblées en notation matricielle :

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon} \tag{3.56}$$

Avec **S** la matrice qui contient les éléments de recouvrement entre les fonctions de base, **C** la matrice qui contient les coefficients de la LCAO et **F** la matrice de Fock.

$$S_{\alpha\beta} = \langle\chi_\alpha|\chi_\beta\rangle \tag{3.57}$$

$$F_{\alpha\beta} = \langle\chi_\alpha|\hat{\mathrm{F}}|\chi_\beta\rangle \tag{3.58}$$

On retrouve ici l'illustration du principe SCF, pour déterminer les coefficients $C_{\alpha i}$ des orbitales moléculaires il faut diagonaliser la matrice de Fock, mais pour connaitre la matrice de Fock il faut connaitre les coefficients. Pour construire la matrice de Fock il faut calculer les intégrales entre toutes les paires de fonctions de base. Celles-ci sont divisées en deux parties, les intégrales monoélectroniques, il y en a de l'ordre de M_{base}^2 et les intégrales biélectroniques, de l'ordre de M_{base}^4. Les premières sont aussi appelées intégrales de cœur, car elles décrivent l'interaction de l'électron avec les noyaux. Dans les calculs Hartree-Fock elles sont calculées une fois au début et sont stockées ensuite et seul les intégrales biélectroniques sont réévaluées à chaque itération.

3.2.5 *Restricted* et *Unrestricted* Hartree-Fock

Les déterminants de Slater évoqués ici sont composés de spin-orbitales qui sont le produit d'une fonction de spin (α ou β) et d'une orbitale spatiale, si aucune condition n'est donnée sur la nature de l'orbitale spatiale, c'est ce qu'on appelle *unrestricted* Hartree-Fock (UHF). Mais dans le cas de système à couches fermées, avec un nombre pair d'électrons, on peut poser comme condition que chaque orbitale spatiale soit occupée par deux électrons, un α et un β. On parle alors de *restricted* Hartree-Fock (RHF). La différence entre les deux est illustrée sur la figure 3.2.

3.3 Bases électroniques

Comme précisé précédemment les calculs de chimie quantique utilisent communément la combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO).

$$\phi_i = \sum_{\alpha}^{M_{base}} C_{\alpha i}\chi_\alpha \tag{3.59}$$

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

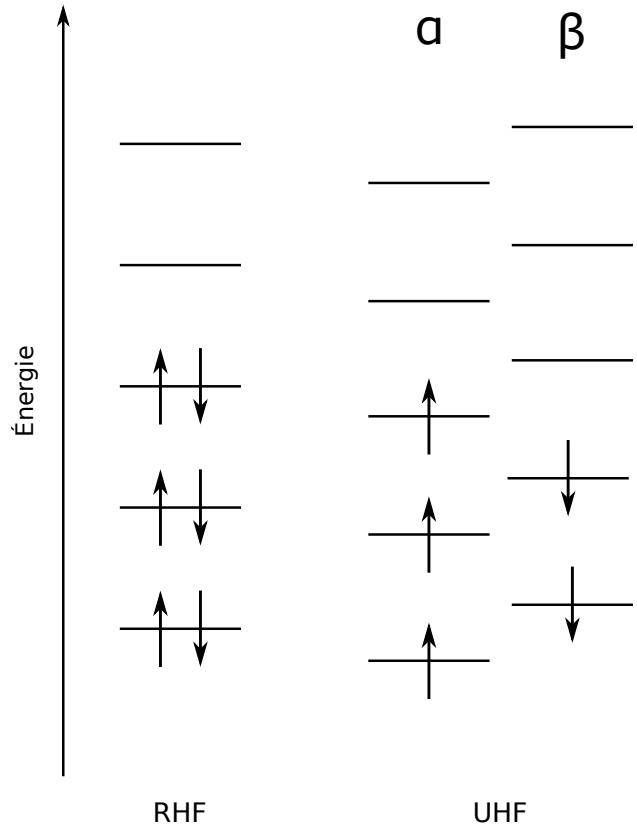


FIGURE 3.2 – Illustration schématique de la différence entre les orbitales *restricted* et *unrestricted* Hartree-Fock. Adaptée de la figure 3.4 page 99 du Jensen [54]

Avec ϕ_i l'orbitale moléculaire i et χ_α l'orbitale atomique α, bien que cette appellation représente un abus de langage, car ces fonctions ne sont généralement pas solution du problème atomique. Les orbitales atomiques forment donc une base sur laquelle sont développées les orbitales moléculaires. Comme dans le cas des orbitales moléculaires, pour obtenir une base complète il nous faudrait une infinité d'orbitales atomiques et cela est impossible. La taille de la base que nous allons choisir, ainsi que le type de fonctions de bases, va donc influer sur la qualité de notre représentation.

3.3.1 Orbitales de Slater et Gaussiennes

Il y a deux principaux critères pour choisir le type de fonctions à utiliser. Le premier est de respecter la physique du problème, ce qui aide à la convergence rapide des calculs. Dans notre cas cela veut dire, par exemple, de choisir des fonctions qui s'annulent à l'infini. Le deuxième critère est numérique, il s'agit de choisir des fonctions qui rendent les calculs les plus rapides possible. Historiquement, ce sont d'abord des fonctions de Slater (STO pour *Slater Type Orbitals*) qui ont été utilisées en suivant le premier critère, elles ressemblent en effet beaucoup aux orbitales atomiques de l'hydrogène.

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r,\theta,\phi) = NY_{l,m}(\theta,\phi)\, r^{n-1} e^{-\zeta r} \tag{3.60}$$

Avec N une constante de normalisation, $Y_{l,m}$ des fonctions harmoniques sphériques qui dépendent des angles ϕ et θ, r la distance à laquelle on se place de la particule et ζ une constante liée à la charge effective de la particule. Malheureusement, ces fonctions ne sont pas performantes vis-à-vis du second critère, elles ne sont en effet pas adaptées aux calculs d'intégrales à deux électrons, leur usage se limite donc aux systèmes atomiques et diatomiques qui demandent une grande précision.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Pour le reste, on privilégie les gaussiennes (GTO pour *Gaussian Type Orbitals*) de la forme :

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r,\theta,\phi) = NY_{l,m}(\theta,\phi)\, r^{2n-2-l} e^{-\zeta r^2} \tag{3.61}$$

$$\chi_{\zeta,l_x,l_y,l_z}(x,y,z) = N x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} e^{-\zeta r^2} \tag{3.62}$$

Avec la somme de l_x, l_y et l_z qui définit le type d'orbitale. Ces fonctions sont bien moins fidèles à la forme des orbitales atomiques à cause de leur dépendance en r^2 qui donne une discontinuité de la dérivée en $r = 0$ et une décroissance trop rapide. Mais elles sont beaucoup plus performantes dans les calculs, car le produit de deux gaussiennes est une autre gaussienne et même en devant utiliser 4 ou 5 GTO à la place d'une STO pour obtenir des résultats de qualité semblable les calculs sont beaucoup plus rapides.

3.3.2 Taille et type de bases

Une fois fixé sur leur type, il faut décider du nombre de fonctions à inclure dans la base. La plus petite base possible est appelée base minimale et contient uniquement le nombre de fonctions de base suffisant pour décrire les électrons du système. Une fonction s pour l'hydrogène et l'hélium, deux fonctions s (1s, 2s) et un ensemble de fonctions p ($2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$) pour les éléments de la première ligne du tableau périodique et ainsi de suite. Si on double les fonctions d'une base minimale, on obtient une base DZ (Double Zeta, zeta vient de l'exposant ζ dans l'expression des STO). En se contentant de doubler les orbitales de valence on obtient une base *split valence* VDZ (Valence Double Zeta), la plupart des bases sont construites sur ce modèle. En suivant ce schéma, on peut obtenir des bases VTZ (Valence Triple Zeta), VQZ (Valence Quadruple Zeta), V5Z (Valence Quintuple Zeta). Pour améliorer chacune de ces bases on peut y ajouter des fonctions possédant un plus grand moment angulaire que l'on nomme fonctions de polarisations. Ces fonctions permettent notamment de mieux décrire la corrélation angulaire, c'est-à-dire l'interaction entre deux électrons de part et d'autre du noyau. Un ou plusieurs ensembles de fonctions de polarisation avec différents exposants peuvent être ajoutés. On obtient ainsi, par exemple, une base TZP (Triple Zeta plus Polarization) ou TZ2P (Triple Zeta plus Double Polarization).

Une fois le nombre de fonctions choisi, il reste à déterminer la valeur des exposants dans chaque fonction. De manière générale les valeurs des exposants des fonctions p et s sont obtenues en minimisant l'énergie des atomes dans un calcul HF avec les exposants en paramètres. Pour les fonctions de polarisation qui représentent des fonctions inoccupées dans le cas d'un atome on utilise des systèmes moléculaires ou des méthodes qui incluent de la corrélation électronique. Mais en procédant ainsi on optimise surtout les orbitales de cœur qui contribuent à une très grande partie de l'énergie totale, or ce sont les électrons de valence qui ont la plus grande importance dans les processus qui nous intéressent. Pour contourner ce problème, on peut fixer les coefficients variationnels de certaines des fonctions internes constants, on appelle alors ces fonctions des GTO primitives (PGTO) et on utilise des combinaisons linéaires pour en transformer plusieurs en une seule fonction que l'on appelle GTO contractée (CGTO). Cette opération est logiquement appelée contraction et permet de réduire grandement les temps de calcul même si cela réduit le nombre de paramètres variationnels et donc la flexibilité de la base.

Bases de Pople

Pople et ses collaborateurs ont développé différents types de base dont les bases $k-nlmG$, de type *split valence* dont les exposants et les coefficients de contraction sont optimisés par une procédure variationnelle avec Hartree-Fock sur des atomes. Le k représente le nombre de PGTO utilisés pour représenter les orbitales de cœur. Les nlm représentent eux à fois le nombre de fonctions dans lesquelles sont répartis les orbitales de valence et combien de PGTO sont utilisés pour les représenter. les fonctions de polarisation sont indiquées après le G. Des fonctions diffuses et de polarisation peuvent être également ajoutées. Les fonctions diffuses se notent avant le G par un + ou un ++. Les fonctions de polarisation sont indiquées après le G soit en indiquant le type et le nombre de fonctions, par exemple 6-31G(d,p) ou juste avec des étoiles, 6-31G**.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Bases à corrélation constante

Comme leur nom l'indique, le principe des bases à corrélation constante (acronyme cc) est d'ajouter dans les différentes bases des fonctions qui permettent de « récupérer » une quantité similaire de corrélation, quel que soit le type de fonction. Les exposants des fonctions s et p sont optimisés avec un HF sur des atomes, ceux des fonctions de polarisation le sont avec un CISD. Plusieurs types de bases sont disponibles suivant la nomenclature évoquée précédemment vis-à-vis des fonctions contractées. Elles sont appelées cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ... Elles peuvent également être augmentées de fonctions diffuses avec le préfixe aug-. Cela consiste à ajouter une fonction de plus avec un exposant plus petit pour chaque moment angulaire, la base aug-cc-pVDZ aura donc une fonction s, une fonction p et une fonction d de plus alors que la aug-cc-pVTZ aura 1s1p1d1f en plus, *etc.*

Tableau 3.1 – Composition des bases cc-pVXZ, tiré du Jensen [54] page 207.

Bases	Hydrogène		Élements de la 1ère ligne	
	Contractés	Primitives	Contractés	Primitives
cc-pVDZ	2s1p	4s	3s2p1d	9s4p
cc-pVTZ	3s2p1d	5s	4s3p2d1f	10s5p
cc-pVQZ	4s3p2d1f	6s	5s4p3d2f1g	12s6p
cc-pV5Z	5s4p3d2f1g	8s	6s5p4d3f2g1h	14s8p

3.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Le théorème d'Hohenberg-Kohn démontré en 1964 [56] stipule qu'il y existe une correspondance unique entre une densité électronique ρ et un potentiel externe V_{ext}. La densité électronique permet également de connaitre la fonction d'onde de l'état fondamental et par conséquent toutes les propriétés électroniques du système sont des fonctionnelles de la densité, d'où le nom de théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour *Density Functional Theory*). On peut donc calculer la contribution du potentiel externe à l'énergie avec la densité électronique comme on la calculerait avec une fonction d'onde :

$$\langle \Psi | \sum_{i}^{n} V_{ext}\left(\vec{r}_i\right) | \Psi \rangle = \int d\vec{r} V_{ext}\left(\vec{r}\right) \rho\left(\vec{r}\right) \tag{3.63}$$

L'intérêt de cela est que la densité électronique n'a besoin de que de 3 coordonnées cartésiennes pour n'importe quel système alors que les théories utilisant des fonctions d'ondes (qu'on nommera par analogie WFT pour *Wave Function Theory*) nécessitent $4n$ variables, trois d'espaces et une de spin pour chacun des n électrons du système. L'énergie totale du système qui devient, comme toutes les propriétés électroniques, une fonctionnelle de la densité électronique s'exprime alors :

$$E\left[\rho\right] = \int d\vec{r} V_{ext}\left(\vec{r}\right) \rho\left(\vec{r}\right) + F_{HK}\left[\rho\right] \tag{3.64}$$

Elle est constituée de la contribution du potentiel externe plus une fonctionnelle F_{HK} qui contient l'énergie cinétique des électrons $T\left[\rho\right]$ et le potentiel d'interaction électron - électron $V_{ee}\left[\rho\right]$.

$$F_{HK}\left[\rho\right] = T\left[\rho\right] + V_{ee}\left[\rho\right] \tag{3.65}$$

Le problème de cette méthode réside dans la fonctionnelle de la densité F_{HK} qui n'est pas connue de manière exacte. Il faut donc concevoir des fonctionnelles approchées reproduisant le mieux possible les propriétés des molécules. Cela a pour conséquence de faire de la DFT une méthode qui ne peut-être systématiquement améliorée et tendre vers le résultat exact contrairement à la plupart des autres méthodes de structure électronique. Les premières tentatives pour concevoir de telles fonctionnelles ont rencontrées

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

un succès limité, jusqu'à ce qu'en 1965 Kohn et Sham proposent de réintroduire des orbitales pour calculer l'énergie cinétique des électrons. [57]

3.4.1 Théorie Kohn-Sham

L'idée de la théorie Kohn-Sham est d'utiliser un déterminant de Slater pour décrire de manière exacte un système de n_s électrons indépendants donnant la même densité électronique que le système étudié. Avec des électrons indépendants, on peut très facilement calculer la densité électronique :

$$\rho\left(\vec{r}\right) = \sum_{i}^{n_s} \left|\phi_i\left(\vec{r}\right)\right|^2 \tag{3.66}$$

l'énergie cinétique :

$$T_s\left[\rho\right] = \frac{1}{2}\sum_{i}^{n_s} \left\langle \phi_i\left(\vec{r}\right) \left|\nabla^2\right| \phi_i\left(\vec{r}\right)\right\rangle \tag{3.67}$$

et l'énergie de répulsion coulombienne :

$$V_{eeH}\left[\rho\right] = \frac{1}{2}\int\int \frac{\rho\left(\vec{r}\right)\rho\left(\vec{r}\,'\right)}{\left|\vec{r}-\vec{r}\,'\right|} \tag{3.68}$$

Ainsi, la seule quantité qu'il reste à calculer est la différence entre l'énergie exacte du système qui s'exprime :

$$E_{KS}\left[\rho\right] = T\left[\rho\right] + V_{ee}\left[\rho\right] + V_{ext}\left[\rho\right] \tag{3.69}$$

et l'énergie approchée obtenue grâce à notre système à électrons indépendants :

$$E_{ind}\left[\rho\right] = T_s\left[\rho\right] + V_{eeH}\left[\rho\right] + V_{ext}\left[\rho\right] \tag{3.70}$$

La différence entre les deux est donc :

$$E_{XC}\left[\rho\right] = \left(T\left[\rho\right] - T_s\left[\rho\right]\right) + \left(V_{ee}\left[\rho\right] - V_{eeH}\left[\rho\right]\right) \tag{3.71}$$

On l'appelle énergie d'échange corrélation, elle est composée de deux parties distinctes. La première représente l'énergie de corrélation cinétique qui vient du fait que le mouvement de chaque électron est perturbé par son interaction avec les autres. La seconde représente la différence entre l'énergie exacte d'interactions entre les électrons et la simple répulsion coulombienne, elle contient à la fois de l'énergie potentielle de corrélation et de l'énergie d'échange. Dans la théorie Kohn-Sham il y a uniquement besoin de modéliser cette fonctionnelle qui ne représente qu'une petite partie de l'énergie totale, le prix à payer est la réintroduction des orbitales pour le calcul de notre modèle à électrons indépendants.

3.4.2 Énergie d'échange et de corrélation

Dans les faits, les fonctionnelles d'échange-corrélation sont plutôt séparées en un terme d'échange, qui nait donc uniquement de l'énergie potentielle, et un terme de corrélation qui nait à la fois de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle. En faisant les calculs, on s'aperçoit que l'énergie d'échange est bien plus importante que l'énergie de corrélation (le Jensen [54] section 6.2 donne $-12{,}1$ ua contre $-0{,}4$ ua pour le néon). L'énergie d'échange a été définie dans la théorie Hartree-Fock (équation 3.41), on pourrait donc imaginer la calculer avec les orbitales Kohn-Sham sous la forme :

$$E_X\left[\left\{\phi_i\left[\rho\right]\right\}\right] = -\frac{1}{2}\sum_{j,k}\int d\vec{r}\int d\vec{r}\,' \frac{\phi_j^*\left(\vec{r}\right)\phi_k^*\left(\vec{r}\,'\right)\phi_j\left(\vec{r}\,'\right)\phi_k\left(\vec{r}\right)}{\left|\vec{r}-\vec{r}\,'\right|} \tag{3.72}$$

Mais cela pose deux problèmes, premièrement cela réintroduit des intégrales biélectroniques coûteuses en termes de calcul et en faisant cela on perd une partie du gain de temps offert par la DFT. Le second

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

problème est plus subtil, il survient car les définitions des termes d'échange et de corrélation ne sont pas exactement les même dans le cas de la DFT et dans le cas des méthodes utilisant la fonction d'onde. En WFT les énergies d'échange et de corrélation ont toutes les deux une partie à courte portée et une à longue portée (en terme de distance entre deux électrons), leur construction fait que leurs parties longue portée s'annulent mutuellement. En DFT, en revanche, les définitions de ces deux énergies ne dépendent que de la densité électronique en un point donné (et des alentours immédiats si l'on inclut des dérivées), elles ne sont donc composées que de termes à courte portée (on dit aussi locaux). Ainsi en calculant l'énergie de corrélation avec une fonctionnelle purement DFT mais l'énergie d'échange à l'aide de l'équation 3.72 on perd la compensation entre les deux. Nous verrons cependant que les méthodes hybrides utilisent ce principe et qu'il existe des méthodes allant encore plus loin avec ce qu'on appelle la correction longue portée (voir section 3.4.5).

3.4.3 *Self-interaction error* (SIE)

La fonctionnelle donnant l'énergie de Coulomb (équation 3.73) ne dépend que de la densité monoélectronique ρ_1, ce qui signifie que la densité d'un électron seul va interagir avec elle-même ou, pour reformuler, qu'il y a un terme non nul de répulsion électron-électron pour un système à un électron.

$$J\left[\rho\right] = \frac{1}{2}\int\int \frac{\rho_1\left(\vec{r}\right)\rho_1\left(\vec{r'}\right)}{\left|\vec{r}-\vec{r'}\right|} d\vec{r}d\vec{r'} \tag{3.73}$$

Au sein du modèle Hartree-Fock cela ne pose pas problème, car l'énergie d'auto-interaction de Coulomb est strictement compensée par le terme d'échange correspondant (voir équation 3.42). En DFT cela n'est pas assuré par défaut. Il faut construire les fonctionnelles pour que l'énergie d'échange d'un système à un électron soit exactement égale à l'opposé de son énergie de Coulomb et que l'énergie de corrélation soit zéro. Dans les systèmes à plusieurs électrons, il faut essayer de faire en sorte qu'une partie de l'énergie d'échange serve de correction à l'énergie d'auto-interaction. Cela est très loins d'être trivial et la SIE reste un problème important de la DFT.

3.4.4 Fonctionnelles d'échange-corrélation

Le problème de la DFT Kohn-Sham se résume donc à construire la fonctionnelle d'échange-corrélation, malheureusement cela est loin d'être trivial, car même si l'on peut prouver qu'elle existe sous une forme unique, valable pour n'importe quel système, son expression exacte reste inconnue. Les développements dans la DFT consistent par conséquent à élaborer des formes mathématiques pour cette fonctionnelle donnant les meilleurs résultats possible. Les fonctionnelles contiennent souvent un certain nombre de paramètres destinés à être optimisés soit pour reproduire un ensemble de données expérimentales soit pour reproduire des propriétés physiques et mathématiques du système.

La DFT est donc une méthode un peu à part au sein de la structure électronique, l'utilisation de paramètres ajustés sur des données expérimentales pour certaines fonctionnelles fait qu'elle ne peut pas systématiquement être qualifiée de méthode *ab initio*. Cela a également pour effet de rendre des fonctionnelles très adaptées pour décrire certains systèmes et certains processus, mais de les faire échouer sur d'autres. De plus, contrairement à la plupart des méthodes post Hartree-Fock qui peuvent être améliorées de manière systématique pour converger vers la solution exacte, la DFT ne présente pas cette convergence. Il existe une certaine hiérarchie dans les fonctionnelles, avec des types plus performants que d'autres, cela a été théorisé par Roberto Car sous la forme d'une échelle de Jacob [58] dont les barreaux successifs nous rapprochent du paradis de la précision chimique, mais pas de certitude d'amélioration systématique qui nous rapprochent de la solution exacte. Ces différents barreaux correspondent à différentes approximations et différentes méthodes de construction des fonctionnelles que nous allons brièvement présenter. Quelques exemples de fonctionnelles célèbres seront donnés ici, pour plus de détails sur celles que nous avons utilisées voir section 4.2.2.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Approximation de la densité locale

Les fonctionnelles d'échange-corrélation ont d'abord été construites en supposant que la densité électronique pouvait être décomposée en petits volumes dans lesquels elle est supposée constante et traitée comme un gaz d'électron uniforme. Pour les systèmes à couches fermées, la partie échange de la fonctionnelle s'exprime donc :

$$E_X^{LDA}[\rho] = -C_X \int \rho^{4/3}(\vec{r})\, d\vec{r} \tag{3.74}$$

La LSDA (*Local Spin Density Approximation*) permet de traiter le cas général avec une formule approchante.

$$E_X^{LSDA}[\rho] = -2^{1/3} C_X \int \left(\rho_\alpha^{4/3} + \rho_\beta^{4/3}\right) d\vec{r} \tag{3.75}$$

L'énergie de corrélation est, elle, construite par un ajustement sur des calculs pour un gaz d'électron uniforme avec des méthodes Monte-Carlo quantiques (QMC pour *Quantum Monte-Carlo*). La méthode LSDA est donc exacte dans le cas d'un gaz uniforme d'électron, si ce n'est les erreurs induites par l'interpolation sur l'énergie de corrélation. Dans le cas d'un système moléculaire, elle sous-estime l'énergie d'échange et surestime l'énergie de corrélation et donne donc des résultats étonnamment bons au vu des approximations, comparables à Hartree-Fock.

Les fonctionnelles de corrélation LSDA VWN [59] et PW [60] obtenus par cet ajustement QMC sont encore utilisés dans d'autres fonctionnelles de nos jours.

Méthodes du gradient corrigé

Pour aller au-delà de l'approximation du gaz d'électron uniforme, la première amélioration a été de faire dépendre la fonctionnelle des dérivées de la densité électronique. Malheureusement, la correction au premier ordre détériore les résultats, notamment car l'énergie de corrélation devient souvent positive en raison des problèmes de compensation entre énergie d'échange et de corrélation que nous avons évoqués dans la section 3.4.2. Pour corriger cela, l'approximation du gradient généralisée (GGA) inclut la première dérivée de la densité comme une variable et utilise le concept des trous de Fermi et Coulomb (voir Jensen [54] p. 240) pour forcer un comportement donnant de meilleurs résultats. Parmi les fonctionnelles GGA célèbres, citons celle d'échange proposée par Becke (B ou B88) [61] offrant une amélioration de deux ordres de grandeur malgré l'utilisation d'un seul paramètre. La fonctionnelle de corrélation LYP proposé par Lee, Yang et Parr [62] qui utilise 3 paramètres ou PBE proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof [63] qui a la particularité d'ajuster ses 4 paramètres non pas sur des valeurs expérimentales comme les deux précédentes, mais dans le but de reproduire un certain nombre de propriétés de la fonctionnelle d'échange-corrélation.

Il est également possible de faire dépendre les fonctionnelles d'échange et de corrélation de dérivés d'ordre supérieur de la densité électronique et notamment du laplacien $\nabla^2\rho$ (ou alternativement de la densité d'énergie cinétique des orbitales τ). Cela donne des fonctionnelles qu'on appelle meta-GGA avec par exemple B95 de Becke [64] qui rentre dans cette catégorie est une des rares fonctionnelles à ne pas avoir de problème de SIE.

Méthodes hybrides

Les méthodes hybrides se basent sur la possibilité, évoquée dans la section 3.4.2, de calculer l'énergie d'échange de manière exacte pour le système à électrons indépendant par la méthode Hartree-Fock. Nous avons vu les problèmes que cela pose de procéder ainsi, mais la proposition des méthodes hybrides est d'inclure seulement une fraction de l'énergie d'échange d'Hartree-Fock par l'intermédiaire d'un paramètre α à optimiser.

$$E_{XC}^{hyb} = \alpha E_X^{HF} + (1-\alpha) E_X^{DFT} + E_C^{DFT} \tag{3.76}$$

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

L'inclusion de l'énergie d'échange exacte est devenue une procédure standard pour améliorer les fonctionnelles, parmi les plus utilisées on trouve B3LYP qui combine les énergies d'échange B88, LSDA et HF et les énergies de corrélation LYP et VWN3 ou PBE0 qui inclue simplement une part d'énergie d'échange HF dans la fonctionnelle PBE.

3.4.5 Correction longue portée

En plus de ces différents types de fonctionnelles qui constituent les barreaux de notre échelle de Jacob, de nombreuses voies d'améliorations des fonctionnelles ont été explorées, souvent par des corrections à des fonctionnelles existantes. Parmi celles-ci il y en a une qui nous intéresse particulièrement dans l'étude que nous avons menée, la correction à longue portée. Comme pour les fonctionnelles hybrides il s'agit de mélanger la DFT pure avec des méthodes utilisant des fonctions d'onde. Mais il s'agit cette fois d'aller plus loin en se basant sur une observation, les méthodes DFT ont tendance à donner de très bons résultats quand les distances entre les électrons sont faibles, mais ont des difficultés pour reproduire les bons comportements sur de plus grandes distances alors que les méthodes WFT font le contraire, bon résultats à longue portée, mais des problèmes à courte portée. Le mélange entre DFT et WFT dans les fonctionnelles hybrides permet entre autres d'obtenir une décroissance en $-\frac{1}{r}$ du potentiel échange-corrélation plutôt qu'une décroissance exponentielle grâce à des fonctionnelles de la forme de l'équation 3.76. Le potentiel d'échange-corrélation ne diminue donc pas exactement en $-1/r$ mais en $-\alpha/r$. [65]

L'idée est donc d'aller plus loin et de séparer le calcul des interactions électroniques en deux parties, une à courte portée et l'autre à longue portée et de calculer la première avec une méthode DFT et l'autre avec une méthode WFT (souvent un simple Hartree-Fock). Pour cela on mélange les deux énergies à l'aide d'une fonction adaptée, souvent c'est la fonction erreur standard qui est utilisée sous la forme :

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1-\operatorname{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} + \frac{\operatorname{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} \tag{3.77}$$

avec μ un paramètre qui définit la distance à laquelle le passage du *short-range* au *long-range* s'opère, cette fonction est illustrée sur la figure 3.3 pour $\mu = 0.47$, la valeur par défaut utilisée pour la correction LC- dans le logiciel Gaussian.

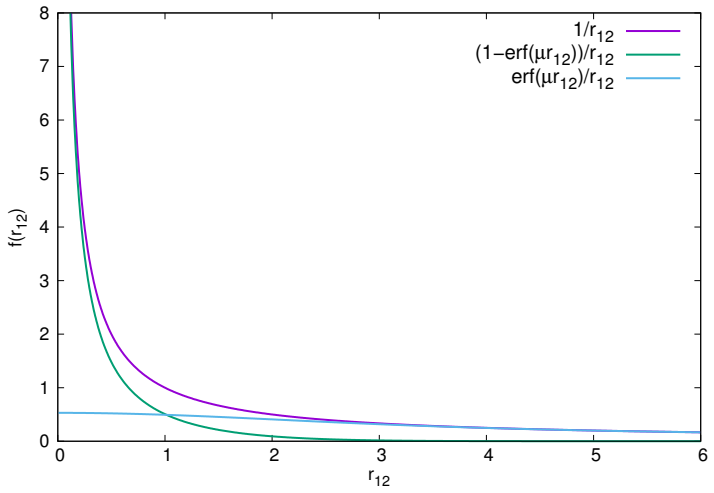


FIGURE 3.3 – Fonctions utilisées pour le mélange dans la correction longue portée LC tracées avec un paramètre $\mu = 0.47$.

Au final on obtient une expression de la forme :

$$E_{XC}^{LC-DFT} = E_X^{SR-DFT}(\mu) + E_X^{LR-HF}(\mu) + E_C^{DFT} \tag{3.78}$$

Cette correction permet notamment de supprimer le problème de la SIE à longue portée.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

3.4.6 Dispersion empirique

Un autre point faible de la DFT qui nécessite d'y apporter des corrections est l'incapacité de la plupart des fonctionnelles à décrire correctement les interactions de dispersion, la plus faible des interactions non-covalentes. Il a été montré que les fonctionnelles pures et hybrides les plus courantes échouent à donner des résultats cohérents pour des dimères ou le premier mode de liaison est l'interaction de dispersion ou dipôle-dipôle induit [66]. Il existe plusieurs méthodes pour essayer de mieux prendre en compte ces interactions au sein de la DFT, celle qui nous intéresse ici consiste simplement à ajouter un potentiel empirique de dispersion atome-atome, on nomme cette technique DFT-D. L'énergie de la DFT-D telle que proposée par J-D. Chai et M. Head-Gordon [67] s'exprime :

$$E_{DFT-D} = E_{KS-DFT} + E_{disp} \tag{3.79}$$

avec l'énergie de dispersion sous la forme :

$$E_{disp} = -\sum_{i=1}^{N_{at}-1}\sum_{j=i+1}^{N_{at}} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{damp}\left(R_{ij}\right) \tag{3.80}$$

où N_{at} est le nombre d'atomes du système, C_6^{ij} le coefficient de dispersion pour une paire d'atomes ij et R_{ij} la distance interatomique. Pour obtenir une correction nulle à courtes distances interatomiques et un potentiel van der Waals correct asymptotiquement une fonction de *damping* (amortissement) est introduite qui est égale à 1 pour de grands R_{ij} dans le but d'éviter les divergences.

$$f_{damp}\left(R_{ij}\right) = \frac{1}{1 + a\left(\frac{R_{ij}}{R_r}\right)^{-12}} \tag{3.81}$$

R_r représente la somme des rayons van der Waals des atomes i et j et le paramètre a sert à contrôler la force des corrections de dispersion.

3.4.7 Double-hybride

Une des pistes les plus récentes pour améliorer la DFT consiste à inclure dans les calculs les orbitales Kohn-Sham inoccupées, ce qui conduit à l'équivalent Kohn-Sham des méthodes coupled-cluster ou de la théorie des perturbations au second ordre (PT2). Pour la fonctionnelle B2-PLYP, qui utilise une version empirique de la théorie Kohn-Sham-PT2, l'énergie d'échange-corrélation s'exprime par conséquent :

$$E_{xc} = \left(1 - a_x\right) E_x^{GGA} + a_x E_x^{HF} + b E_c^{GGA} + c E_c^{PT2} \tag{3.82}$$

avec E_c^{PT2} l'expression de l'énergie de corrélation de Møller-Plesset (équation 3.88) mais avec les orbitales Kohn-Sham et leurs énergies propres.

3.4.8 Grille d'intégration

Nous avons évoqué dans la partie 3.3 comment représenter la fonction d'onde du système dans nos calculs, mais dans le cas de la DFT il faut également un moyen de représenter la densité électronique ρ dans les intégrales impliquant les potentiels d'échange-corrélation. Pour cela, une grille est générée autour de chaque atome du système composé d'un certain nombre d'enveloppes radiales, chacune étant composée d'un certain nombre de points angulaires. Le nombre de ces enveloppes et points pour les quatre grilles que nous avons utilisées, trois proposées nativement dans Gaussian et pour une grille préconisée par Barone [49] sont détaillés dans le tableau 3.2.

Disposer d'une grille suffisamment précise est indispensable pour que la densité électronique soit suffisamment bien d'écrite et donc que les résultats obtenus soient corrects. La taille nécessaire dépend de la nature du calcul effectué, il est donc nécessaire de s'assurer que l'on utilise la bonne grille en réalisant un benchmark ou en s'appuyant sur des études déjà effectuées. [68]

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Tableau 3.2 – Nombre de points pour les trois différentes grilles par défaut et celle préconisée par Barone [49]

Nom	Enveloppes radiales	Points angulaire par enveloppe
Fine	75	302
Ultra Fine	99	590
Super Fine	175	974
Barone	200	974

3.5 Møller-Plesset

Contrairement à la DFT (même si dans ses développements elle finit par s'en rapprocher), beaucoup de méthodes de structure électronique reposent sur un principe semblable, partir d'un calcul Hartree-Fock qui remplace les interactions électron-électron par une interaction moyenne et essayer, par diverses techniques, de « récupérer » l'énergie de corrélation entre les électrons ainsi négligée. De manière générale, cette énergie de corrélation représente seulement $\sim 1\%$ de l'énergie totale, mais elle fait une grande différence pour la description des phénomènes qui nous intéressent.

Pour cela, on utilise une fonction d'onde contenant plusieurs déterminants de Slater de la forme :

$$\Psi = a_0 \Phi_{HF} + \sum_{i=1} a_i \Phi_i \tag{3.83}$$

Avec Φ_{HF} le déterminant Hartree-Fock habituel qui représente l'état fondamental et Φ_i les déterminants supplémentaires qui représentent des états simplement, doublement, triplement excités ou plus encore. a_0 est habituellement proche de 1 et les coefficients a_i représentent le « poids » de chacun des déterminants supplémentaires. Les différentes méthodes reposant sur ce principe diffèrent par la manière dont elles calculent ces coefficients. Les principales méthodes sont l'interaction de configuration (CI), Coupled-Cluster (CC) et la théorie des perturbations à plusieurs corps, nous allons nous intéresser ici à cette dernière et plus particulièrement à la méthode Møller-Plesset.

Nous devons donc choisir un hamiltonien non perturbé et une perturbation, pour le premier on prend la somme des opérateurs de Fock :

$$\begin{aligned}\hat{\mathrm{H}}_0 &= \sum_{i=1}^{n} \hat{\mathrm{F}}_i = \sum_{i=1}^{n} \left(\hat{\mathrm{h}}_i + \sum_{j=1}^{n} \left(\hat{\mathrm{J}}_j - \hat{\mathrm{K}}_j \right) \right) \\ &= \sum_{i=1}^{n} \hat{\mathrm{h}}_i + \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} \langle \hat{\mathrm{g}}_{ij} \rangle = \sum_{i=1}^{n} \hat{\mathrm{h}}_i + 2 \langle \hat{\mathrm{V}}_{ee} \rangle \end{aligned} \tag{3.84}$$

Pour la perturbation, on prend l'opérateur d'interaction entre les électrons $\hat{\mathrm{V}}_{ee}$, mais comme nous l'avons vu la répulsion électron-électron est déjà comptée deux fois dans l'équation 3.84, on soustrait donc deux fois sa moyenne $\langle \hat{\mathrm{V}}_{ee} \rangle$:

$$\hat{\mathrm{H}}' = \hat{\mathrm{V}}_{ee} - 2 \langle \hat{\mathrm{V}}_{ee} \rangle \tag{3.85}$$

À l'ordre zéro, la fonction d'onde est simplement le déterminant Hartree-Fock et l'énergie est la somme des énergies des orbitales moléculaires :

$$W_0 = \langle \Phi_0 | \hat{\mathrm{H}}_0 | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \sum_{i=1}^{n} \hat{\mathrm{F}}_i | \Phi_0 \rangle = \sum_{i=1}^{n} \varepsilon_i \tag{3.86}$$

La correction à l'énergie au premier ordre corrige simplement le problème de la double prise en compte de l'énergie de répulsion entre électrons :

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

$$W_1 = \langle \Phi_0 | \hat{\mathrm{H}}' | \Phi_0 \rangle = \langle \hat{\mathrm{V}}_{ee} \rangle - 2 \langle \hat{\mathrm{V}}_{ee} \rangle = - \langle \hat{\mathrm{V}}_{ee} \rangle \tag{3.87}$$

L'énergie Møller-Plesset à l'ordre 1 correspond donc exactement à l'énergie Hartree-Fock. La correction de l'énergie au second ordre fait intervenir les déterminants de tous les états excités, mais comme l'opérateur de perturbation est un opérateur biélectronique tous les éléments de matrice qui impliquent des états plus que doublement excités sont nuls. On peut montrer (voir Jensen [54] section 4.8.1 p. 163) que les déterminants correspondant à de simples excitations donnent également une contribution nulle, on se retrouve donc simplement avec une somme sur des déterminants doublement excités générés en excitant deux électrons des orbitales occupées i et j aux orbitales virtuelles a et b.

$$W_2 = \sum_{i<j}^{occ} \sum_{a<b}^{vir} \frac{\langle \Phi_0 | \hat{\mathrm{H}}' | \Phi_{ij}^{ab} \rangle \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{\mathrm{H}}' | \Phi_0 \rangle}{E_0 + E_{ij}^{ab}} \tag{3.88}$$

Le coût de la méthode MP2 varie en M_{basis}^5 mais elle reste relativement rapide, car elle nécessite uniquement de calculer les intégrales biélectroniques entre deux orbitales occupées et deux orbitales virtuelles. MP2 permet typiquement de récupérer 80 à 90% de la corrélation électronique. La principale limite des méthodes perturbatives est la supposition que la fonction d'onde à l'ordre zéro est une bonne approximation de la fonction d'onde réelle et donc que l'opérateur de perturbation est suffisamment « petit ». Si ce n'est pas le cas, la convergence de la méthode peut devenir très lente ou erratique.

3.6 Méthodes semi-empiriques

Les méthodes semi-empiriques se basent sur le formalisme Hartree-Fock et ont pour but de réduire fortement le temps de calcul en réduisant le nombre d'intégrales biélectroniques à calculer. Pour cela, seuls les électrons de valence sont considérés explicitement dans les calculs, les électrons de cœur sont pris en compte soit en réduisant la charge du noyau soit par une fonction modélisant la répulsion due au noyau et aux électrons de cœur. De plus les électrons de valence ne sont représentés que par une base minimum, les hydrogènes n'ont donc qu'une fonction de base associée et tous les atomes des deuxième et troisième lignes en ont 4 (une orbitale s et trois orbitales p, p_x, p_y et p_z). Dans la grande majorité des méthodes semi-empiriques les fonctions de bases utilisées sont des orbitales de Slater, donc des fonctions exponentielles.

L'approximation principale de ces méthodes est la *Zero Differential Overlap* (ZDO) qui néglige tous les produits de fonctions de base qui dépendent des mêmes coordonnées électroniques quand elles sont localisées sur différents atomes. Cela a pour conséquences :

1. La matrice de recouvrement **S** est réduite à une matrice unitaire.
2. Les intégrales monoélectroniques impliquant trois centres sont nulles.
3. Toutes les intégrales biélectroniques à trois ou quatre centres sont négligées.

On compense ces approximations en transformant les intégrales restantes en paramètres, leurs valeurs sont ensuite ajustées sur des données expérimentales, d'où le terme de méthodes semi-empiriques. En fonction des approximations faites sur les parties monoélectroniques et biélectroniques on peut classer les différentes méthodes semi-empiriques en plusieurs catégories :

— NDDO (*Neglect of Diatomic Differential Overlap Approximation*) : dans ces méthodes, aucune approximation supplémentaire n'est faite par rapport à celles mentionnées ci-dessus.
— INDO (*Intermediate Neglect of Differential Overlap Approximation*) : ici tous les intégrales biélectroniques à deux centres qui ne sont pas du type Coulomb sont négligées. Les intégrales biélectroniques restantes sont également calculées d'une manière approchée, excepté celle à un centre.
— CNDO (*Complete Neglect of Differential Overlap Approximation*) : même chose que pour INDO mais les intégrales biélectroniques à un centre sont également calculées de manière approchée.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Thèse de Hugo Geindre, Université de Lille, 2020

Chapitre 4

Analyse de l'influence du niveau de théorie dans le calcul des intensités des bandes infrarouges des HAP

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés sur les problèmes dans les calculs théoriques de spectres infrarouges des HAP, notamment en ce qui concerne la région de *stretching* CH, qui est spécialement difficile à reproduire, en particulier pour les intensités des bandes qui sont souvent surestimées. Pour cela nous avons choisi d'étudier l'impact du niveau de théorie employé sur la description obtenue des surfaces d'énergie potentielle des HAP autour de l'équilibre, en se concentrant donc sur les intensités des transitions fondamentales obtenues pour les spectres infrarouges. Nous avons choisi d'utiliser principalement la DFT dans cette section, car c'est actuellement la méthode la plus employée pour ce type de calculs, elle fournit en effet des résultats globalement d'excellente qualité tout en étant relativement facile d'usage et en présentent un coût calculatoire raisonnable. Nous allons voir dans la suite que l'utilisation de la DFT n'est pas sans poser problème, parmi lesquels le choix de la fonctionnelle est sans doute le plus crucial et le plus compliqué, mais par rapport à d'autres méthodes il est possible d'effectuer des calculs assez simplement, surtout si l'on se base sur les choix déjà effectués lors d'études précédentes similaires. Notre étude a justement pour but de pouvoir servir de référence pour simplifier la réalisation de ce type de calculs.

Pour cela, nous avons étudié de manière systématique l'impact d'un grand nombre de facteurs sur les calculs de spectres infrarouges en nous concentrant sur les intensités obtenues. En commençant par les paramètres numériques du calcul, choix de la base, critère de convergence de l'optimisation géométrique, taille de la grille d'intégration DFT, pas d'intégration numérique. Ces paramètres sont nombreux et nous les avons systématiquement testés pour les calculs harmoniques et anharmoniques. Nous avons ensuite étudié un échantillon représentatif de fonctionnelles de DFT en nous attardant particulièrement sur la correction longue portée. Nous avons fait le choix de concentrer dans un premier temps notre étude sur le naphtalène. Nous avons ensuite reproduit les mêmes études sur d'autres systèmes pour mesurer la portée de nos résultats. Finalement, nous nous sommes penchés en détail sur les corrections anharmoniques par des méthodes perturbatives et notamment le calcul du champ de force quartique (QFF pour *Quartic Force Field*) dans lequel nous avons constaté des soucis calculatoires importants.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

4.1 Études précédentes sur les spectes infrarouges

Nous l'avons vu, la compréhension de l'abondance, les caractéristiques et le comportement des HAP est essentielle pour mieux appréhender les processus à l'œuvre au sein du milieu interstellaire, mais également pour d'autres raisons comme leur rôle de polluant atmosphérique ou leur utilité pour des processus industriels. Quand l'hypothèse des HAP en tant que porteurs des UIB a été formulée au milieu des années 80 les données de référence étaient très limitées. Pour appuyer leur théorie Léger et Puget [9] utilisent uniquement le spectre infrarouge d'absorption théorique du coronène à température ambiante tiré de la base de données Sadtler spectra [69]. Allamandola *et al.* [10] pour leur part se servent d'un spectre Raman obtenu à partir de résidus de gaz d'échappement de voitures par H. Rosen et T. Novakov en 1978 [70]. Mais la formulation de cette hypothèse a largement contribuée à développer les études dans ce domaine, aussi bien d'un point de vue théorique qu'expérimental. De nombreux chercheurs n'ont eu de cesse depuis d'essayer de reproduire ou d'enregistrer des spectres infrarouges de divers HAP de plus en plus précis et reproduisant de mieux en mieux les conditions astrophysiques. La complexité de cette tâche fait que le domaine reste encore très actif de nos jours, mais commençons par faire un tour d'horizon de tout le travail déjà effectué.

4.1.1 Expérimentales

Les études expérimentales mesurant le spectre infrarouge des HAP sont nombreuses, mais elles représentent un important défi en raison de la difficulté à garder les HAP en phase gazeuse. Il est plus facile d'effectuer ces études sur des HAP dans un état solide, mais l'environnement peut alors fortement perturber les résultats. De nombreuses avancées ont cependant été faites au cours des années et il existe maintenant des bases de données expérimentales très complètes comme celle du NIST [71] ou NASA AMES [72, 73]. Il existe différentes techniques spectroscopiques permettant d'étudier les HAP, chacune ayant ses avantages et ses inconvénients, notamment en fonction de l'état de charge de la molécule étudiée. Nous allons faire un rapide tour d'horizon de ces techniques en distinguant le cas des HAP neutres et des HAP chargés en nous basant sur l'article *Laboratory Infrared Spectroscopy of PAHs* de J. Oomens [74].

HAP neutres

La technique de spectroscopie infrarouge la plus répandue et facile à mettre en place pour les HAP est la spectroscopie en matrice d'isolation. Son principe est de condenser simultanément la molécule d'intérêt (ici, un HAP) et des atomes de gaz rare (argon ou néon par exemple) à températures cryogéniques (autour de 10 K). Cette technique permet d'obtenir des bandes d'absorption très étroites (de l'ordre de $1\,\mathrm{cm}^{-1}$ de largeur à mi-hauteur). La base de données NASA AMES contient les spectres infrarouges expérimentaux de nombreux HAP au sein de matrices cryogéniques d'argon. Cette méthode a donc permis d'obtenir des spectres de haute résolution pour un grand nombre de HAP, mais l'influence de la matrice sur les fréquences et surtout les intensités restent inconnues.

La spectroscopie d'absorption en phase gazeuse permet de s'affranchir de ce problème, malheureusement la faible pression de vapeur des HAP ne permet une mesure directe que pour les plus petites molécules de la famille. Joblin *et al.* ont réussi à remédier à cela grâce à un four à tube calorifique placé dans un spectroscope infrarouge à transformée de Fourier [75]. Cette étude portant sur des HAP d'une taille allant jusqu'à $C_{32}H_{14}$ a permis de montrer que si les fréquences obtenues avec l'aide des matrices d'isolation étaient précises à 1% les intensités pouvaient varier d'un facteur cinq. La température nécessaire pour cette méthode élargit les bandes obtenues et est loin des conditions réelles du milieu interstellaire, mais les spectres interstellaires sont émis par des HAP excités possédant une température vibrationnelle estimée à 1000 K [76]. Il est également possible d'obtenir des spectres en phase gazeuse à basse température en utilisant des faisceaux moléculaires [77] ce qui permet d'obtenir de meilleures valeurs pour les positions des bandes.

Mais même avec la plus grande précision possible ces spectres d'absorption ne peuvent reproduire parfaitement les spectres interstellaires qui sont eux des spectres d'émission. L'enregistrement de spectre d'émission en laboratoire rencontre un obstacle principal, la difficulté à séparer la fluorescence infrarouge

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

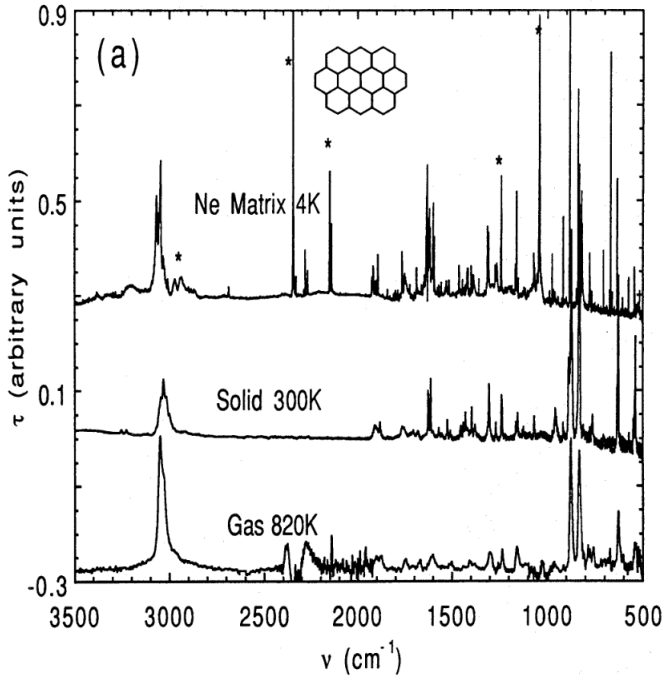


FIGURE 4.1 – Spectre d'absorption infrarouge de l'ovalène ($C_{32}H_{14}$) dans différentes conditions. Figure tirée de Joblin *et al.* 1994 [75].

des HAP de l'émission du corps noir de l'environnement. Les premières études se sont donc concentrées uniquement sur la région autour de $3000\,\mathrm{cm}^{-1}$ [78,79]. Des spectres de plus haute résolution et plus larges ont pu être obtenus en chauffant le gaz de HAP pour augmenter la densité de molécules émettrices [76,80]. Les études les plus précises dans ce domaine ont été effectuées par le groupe de R. J. Saykally en utilisant un spectromètre refroidi cryogéniquement en combinaison avec un détecteur infrarouge extrêmement sensible. Cela a notamment permis de mettre en évidence l'impossibilité d'expliquer les émissions interstellaires uniquement par des HAP neutres et la nécessité de prendre en compte les espèces ionisées [81].

HAP ionisés

L'intérêt pour les HAP ionisés remonte à avant ces expériences, ils sont déjà évoqués dans le papier fondateur de Allamandola *et al.* [82], en 1992 les calculs théoriques de Pauzat *et al.* [83] (voir section 4.1.2) révèlent les différences importantes entre les spectres des espèces neutres et ionisées et sont suivis de mesures expérimentales en matrice d'isolation qui viennent confirmer ces résultats [84]. Pour obtenir ces spectres, le faisceau de HAP doit être intercepté par un faisceau d'électrons dont l'énergie peut provoquer l'ionisation. L'un des problèmes posés par cette méthode est l'éventuelle recombinaison ou réactivité du HAP dans la matrice, il faut donc retirer les bandes de l'espèce neutre au spectre observé. De nombreuses études ont été menées à l'aide de ces techniques pour alimenter les bases de données mais, comme pour les espèces neutres, l'influence inconnue de la matrice sur les résultats a poussé à chercher des alternatives. Malheureusement, l'enregistrement de spectres en phase gazeuse est encore plus compliqué pour les espèces ionisées dont la densité est bien plus faible en raison de la répulsion coulombienne.

Différentes méthodes ont été développées pour surmonter ce problème. La spectroscopie à atome messager [85], par exemple, qui se base sur la formation d'un complexe faiblement lié entre la molécule étudiée et une autre molécule ou atome neutre. Cette méthode a été notamment utilisée pour obtenir les spectres des cations du naphtalène [86] et du phénanthrène [77]. La spectroscopie à dissociation multiphotonique consiste, elle, à stocker les ions en phase gazeuse dans un piège à ions pour ensuite recourir à un intense laser à électrons libres réglable en fréquence dans l'infrarouge. Lorsque la longueur d'onde du laser rentre en résonnance avec une bande d'absorption un grand nombre de photons sont absorbés ce qui cause une

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

dissociation. En étudiant les fragments produits et le nombre de cations restants grâce à des techniques d'analyse spectrométrique de masse à temps de vol pour les différentes fréquences on peut alors remonter au spectre infrarouge. Cette méthode donne typiquement des bandes d'une largeur à mi-hauteur de $30\,\mathrm{cm}^{-1}$ [87].

La spectroscopie en émission qui est déjà difficile pour les HAP neutres se révèle encore plus compliquée pour les espèces ioniques. Mais le groupe de R. J. Saykally a réussi à adapter sa technique à base de spectromètre refroidi cryogéniquement pour y arriver [88].

4.1.2 Théoriques

Les études expérimentales ne sont donc pas sans difficulté et produire des données pour toute la famille des HAP dans différents états de charge, d'hydrogénation, au sein d'environnement divers s'avère une tâche irréalisable. Or nous avons vu dans la partie 1.1 que l'une des principales difficultés dans l'identification des responsables des UIB réside justement dans la diversité supposée des molécules, de leurs propriétés et de leur environnement. Il est donc indispensable de disposer d'une grande quantité de données sur différentes molécules et de connaitre l'influence de ces différents facteurs sur le spectre infrarouge. Les études théoriques permettent de « défricher » le terrain et peuvent servir de guide aux expérimentateurs pour venir confirmer des résultats. Elles sont également une source d'informations sur des systèmes difficilement reproductibles en laboratoire. Nous allons présenter dans cette section un rapide historique de ces études théoriques, les principes de la plupart des techniques employées dans ces études sont exposés dans le chapitre 3.

Les premières études théoriques ont donc eu lieu entre la fin des années 80 et le début des années 90, à l'époque cependant les limitations technologiques permettaient, pour des molécules de cette taille, uniquement de réaliser des études avec des méthodes peu coûteuses. On peut citer des études semi-empiriques comme celle de Bakowies en MNDO *et al.* en 1991 [89] et d'autres utilisant des calculs Hartree-Fock comme Pauzat *et al.* en 1992 [83] ou De Frees *et al.* en 1993 [90] sur des petites bases 3-21G ou 6-31G*. Malgré les limitations, ces premières études permettent déjà de donner des informations qualitatives sur les spectres infrarouges de plusieurs HAP, notamment l'influence de l'état de charge et de la déshydrogénation. Elles ont en effet montré que la perte d'électrons faisait surtout chuter l'intensité de la bande à 3,3 µm alors que la déshydrogénation des HAP causait une diminution plus globale de l'intensité des différentes bandes du spectre (voir figure 4.2).

Mais très vite, grâce aux progrès informatiques et théoriques les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [94] vont s'imposer avec des études comme celles de Langhoff en 1996 [93] ou Bauschlischer *et al.* en 1997 [95] qui utilise plusieurs méthodes, dont la DFT. Les deux utilisent déjà la fonctionnelle B3LYP qui reste de nos jours la plus utilisée pour ce genre d'études. Ces travaux permettent de confirmer et d'affiner les premiers résultats obtenus avec des méthodes moins performantes, mais également, au fils des ans, d'étudier les effets de nombreux paramètres avec des études portant sur les ionisations multiples, les ions négatifs, l'hydrogénation, les substitutions, les chaines irrégulières, les deutérations... L'augmentation de la puissance de calcul permet également de réaliser ces études sur des molécules comptant beaucoup plus d'atomes, en utilisant des bases plus grandes comme l'étude de Ricca *et al.* sur des HAP contenant jusqu'à 386 carbones [96] ou très récemment celle de Devi *et al.* sur des HAP à 5 anneaux [97], deux études réalisées en DFT avec la fonctionnelle B3LYP. De nombreuses données sont également rassemblées dans des bases de données semblables à celles pour les données expérimentales, comme celle de Cagliari [98] où la partie théorique de la base NASA AMES, les deux présentant des résultats obtenus avec la fonctionnelle B3LYP et une base 4-31G.

Toutes les études que nous avons évoquées jusqu'ici ont été réalisées dans le cadre de l'approximation harmonique. Chaque mode de vibration est alors considéré comme un oscillateur harmonique indépendant et les fréquences et intensités sont calculées en conséquence (voir sections 2.1 et 2.4). Il est possible d'aller au-delà de cette approximation et de prendre en compte l'anharmonicité du système en étudiant les couplages entre les modes par des méthodes perturbatives ou variationnelles. Nous évoquerons uniquement ici la première catégorie et plus précisément la théorie perturbative vibrationnelle au second ordre (VPT2) qui est implémentée dans différents logiciels et est utilisée depuis plusieurs années [99–102]. Elle consiste

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

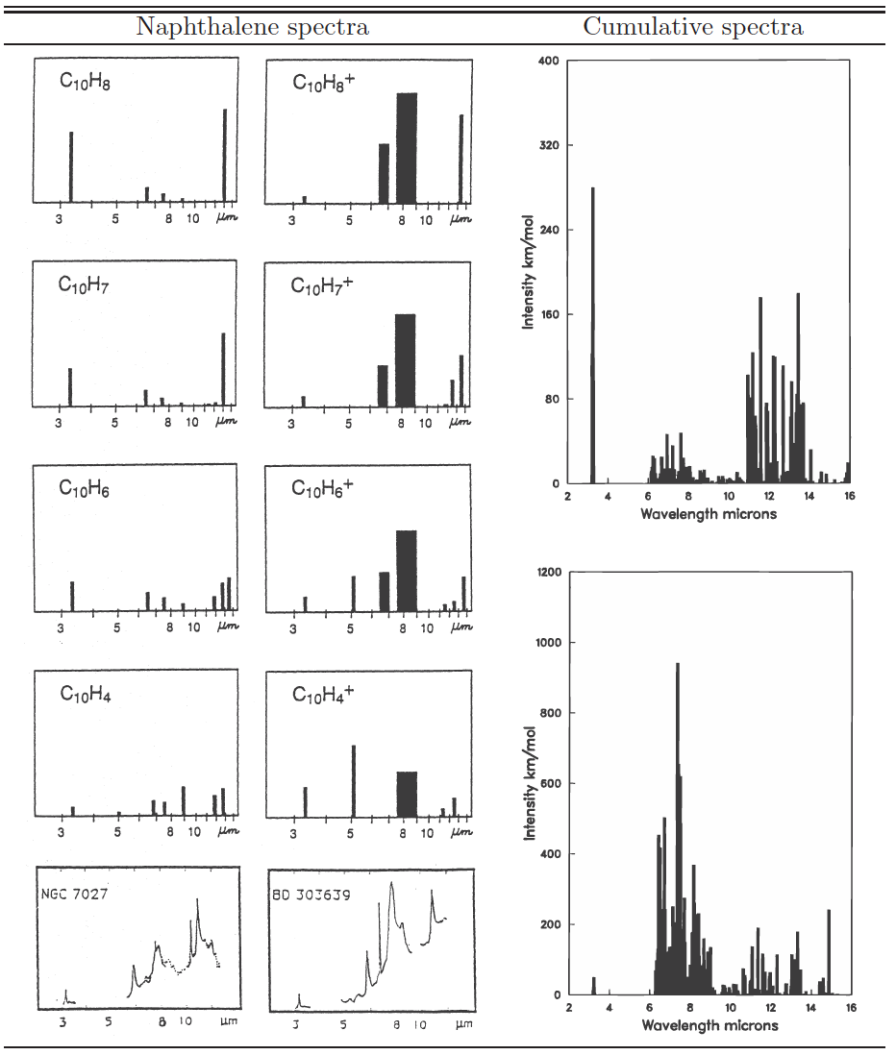


FIGURE 4.2 – Figure tirée de [91] présentant des résultats de plusieurs études. À gauche : effets de la déshydrogénation et de l'ionisation sur le naphtalène, calculs HF/3-21G [92]. À droite : spectre additionnés à poids égal de 13 HAP neutres (haut) et cations (bas) calculés en B3LYP/4-31G [93].

à traiter l'anharmonicité du spectre infrarouge grâce à la méthode des perturbations, en se basant sur un développement de Taylor du potentiel (voir section 2.5.2). Ces calculs sont beaucoup plus lourds et compliqués à mettre en place, ils nécessitent des traitements spécifiques et des problèmes peuvent apparaitre en raison des dégénérescences de niveaux vibrationnels. Mais en surmontant tous ces obstacles, il est possible d'arriver à des résultats bien supérieurs à ceux obtenus avec les études harmoniques.

4.1.3 Difficulté à reproduire la région de *stretching CH*

Les études théoriques ont donc prouvé leur utilité depuis de longues années et sont à l'origine de nombreux résultats extrêmement précieux, que ce soit qualitativement d'abord, puis quantitativement grâce aux nombreux progrès effectués au cours des années. Même en se limitant à des études harmoniques il est possible de reproduire très fidèlement les fréquences des transitions fondamentales composant les spectres infrarouges, en utilisant un ou plusieurs facteurs d'échelles. L'utilisation de corrections anharmoniques permet d'obtenir des fréquences encore plus fidèles sans utiliser de facteurs d'échelles et de tenir compte des harmoniques et des bandes de combinaison. Si l'on s'intéresse aux résultats obtenus concernant les intensités, le tableau est plus mitigé, les réussites sont bien présentes comme par exemple la forte dépendance de l'intensité vis à vis de l'état de charge, mais pour ce qui est des résultats quantitatifs de

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

nombreux problèmes demeurent pour reproduire avec précision les valeurs expérimentales. Une zone du spectre en particulier pose problème, celle qui correspond aux mouvements de *stretching* CH, aux alentours de $3000\,\mathrm{cm}^{-1}$. Dès les premières études théoriques comme celle de Langhoff en 1996 [93] effectuée avec avec la fonctionnelle B3LYP et une base 4-31G, un problème apparait avec cette zone du spectre :

> *"[...] the experimental and theoretical relative intensities are in excellent accord, except for the fact that the theoretical intensities for the CH stretch modes are substantially larger than the experimental estimates"*
>
> « [...] les intensités relatives expérimentales et théoriques sont en excellent accord, à l'exception des intensités théoriques des modes de stretching CH qui sont sensiblement plus élevées que les estimations expérimentales. »

En 1998, Hudgins et Sanford enregistrent les spectres infrarouges d'une série de HAP par isolation en matrice [103] et les comparent avec les données théoriques de Langhoff. Ils arrivent aux mêmes conclusions :

> *"Comparisons with theory indicate that density functional theory (DFT) does an excellent job of describing the majority of the infrared active fundamentals of the PAHs considered here. Band positions typically match to within* $5\,\mathrm{cm}^{-1}$*, with the worst mismatches usually no more than* $15\,\mathrm{cm}^{-1}$*. Matches in band strengths are not as precise but, with the exception of the CH stretching bands, are generally good to better than 35% for most strong and moderate bands and to factors of 2 to 3 for weaker bands. Theory predicts CH stretching band strengths that are about a factor of 2 times too strong."*
>
> « La comparaison avec la théorie indique que la DFT réussit très bien à décrire la majorité des fondamentaux actifs des HAP considérés ici. Les positions des bandes sont typiquement en accord de $5\,\mathrm{cm}^{-1}$ ou moins, les moins bonnes n'excédant habituellement pas les $15\,\mathrm{cm}^{-1}$ d'écart. Les correspondances ne sont pas aussi précises pour les intensités, mais, à l'exception des bandes de stretching CH, elles sont généralement bonnes ou meilleures que 35% pour les bandes les plus intenses et les modérées et d'un facteur de 2 à 3 pour les bandes les plus faibles. La théorie prédit des intensités 2 fois trop fortes pour les bandes de stretching CH. »

En 2008, en étudiant le corannulène, toujours avec la fonctionnelle B3LYP mais avec une base plus grande, cc-pVTZ, et en comparant avec leurs propres données expérimentales, Rouillé *et al.* [104] se confrontent au même problème.

> *"The only significant discrepancy is related to the intensity of the feature above* $3000\,\mathrm{cm}^{-1}$ *which corresponds to CH stretching modes of* a_1 *and* e_1 *symmetries. In the calculated spectrum, the degenerate CH stretching mode (*e_1*) yields the strongest feature in the entire wavenumber range, in contrast to the measurements where this feature is weak. The most recent DFT calculations by Tiwari and Mukherjee [105] also overstimate the CH stretching feature though less pronounced."*
>
> « La seule différence significative est liée à l'intensité de la bande au-dessus de $3000\,\mathrm{cm}^{-1}$ qui correspond aux modes de stretching CH de symétrie a_1 et e_1. Dans le spectre calculé, le mode de stretching CH dégénéré (e_1) donne la bande la plus intense de tout le spectre, contrairement aux mesures où cette bande est faible. Les calculs DFT les plus récents par Tiwari et Mukherjee [105] surestiment également la bande de stretching CH bien que de façon moins prononcée. »

Les problèmes constatés dans cette région du spectre peuvent être au moins en partie imputés au grand nombre de bandes présentes, notamment des bandes de combinaisons et des harmoniques. Des études anharmoniques ont donc été menées sur les spectres infrarouges des HAP, notamment par Mackie *et al.* [99,100]. Les résultats obtenus sont prometteurs et nettement supérieurs aux résultats harmoniques dans leur fidélité aux données expérimentales mais, cela ne résout pas tous les problèmes. La figure 4.3 montre les spectres anharmoniques qu'ils obtiennent théoriquement et expérimentalement, dans leur analyse les auteurs et autrices déclarent que pour obtenir des ratios entre les bandes théoriques comparables à ceux de l'expérience il leur faut ignorer la bande O, qui semble fortement surestimé.

Ils précisent ensuite :

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

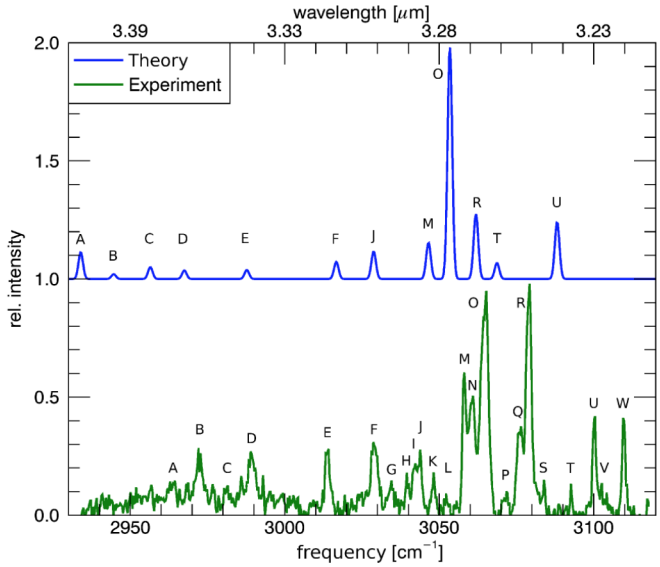


FIGURE 4.3 – Spectre anharmonique expérimentale et théorique de la région de *stretching* CH du naphtalène tirée de l'article *The anharmonic quartic force field infrared spectra of three polycyclic aromatic hydrocarbons : Naphthalene, anthracene, and tetracene* de Mackie *et al.* [99].

> *"This leads us to believe that there may be either an issue with the double harmonic intensity calculations of the strongest CH-stretching fundamental bands, possibly due to the level of electronic structure theory used (as happens with the overestimation of the C–H stretching intensities for the B3LYP/4-31G case [93]), or the triple-combination-band resonances borrow significant intensity from the strongest bands."*
>
> « Cela nous pousse à penser qu'il y a soit un problème avec les calculs d'intensité harmonique double de la bande fondamentale de stretching CH la plus intense, possiblement à cause du niveau théorique de structure électronique employé (comme il arrive pour la surestimation des intensités de stretching CH dans le cas B3LYP/4-31G [93]), soit que les bandes de triple combinaison empruntent une intensité significative aux bandes les plus intenses. »

et dans la conclusion ils rappellent :

> *"In this work, deviations in band positions and intensity problems in the CH-stretching region have been partially attributed to the level of electronic structure theory."* »
>
> « Dans cette étude les écarts pour les positions et intensités des bandes dans la région de *stretching* CH ont été partiellement attribués au niveau théorique de structure électronique. »

Nous pouvons également mentionner le travail de Kjaergaard *et al.* qui ne porte pas directement sur les HAP mais sur le rôle de la corrélation électronique dans les calculs des intensités des bandes vibrationnelles de *stretching* XH (X=O,N,C) [106]. Avec leur propre modèle pour calculer les intensités de ces transitions et en utilisant différentes méthodes ajoutant de plus en plus de corrélation électronique (HF, MP2, QCISD) ils concluent notamment, pour le *stretching* CH :

> *"For the fundamental and first overtone, we observe a significant decrease in calculated intensity upon the addition of electron correlation."*
>
> « Pour le fondamental et la première harmonique, on observe une baisse significative de l'intensité calculée avec l'ajout de corrélation électronique. »

Cette somme d'informations nous pousse à croire qu'il existe effectivement un problème théorique dans la description que donne la DFT de la surface d'énergie potentielle des HAP pour la zone de *stretching* CH. Nous avons donc décidé de chercher l'origine de ce problème et de voir quels sont les moyens d'y remédier.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

4.2 Méthodes et logiciels employés

Pour étudier le spectre infrarouge des HAP, principalement le naphtalène, nous avons utilisé différentes méthodes que nous allons brièvement décrire dans cette partie, les aspects plus théoriques sont détaillés dans le chapitre 3.

4.2.1 Gaussian 16

Gaussian est un programme de structure électronique très largement utilisé qui permet d'effectuer de nombreux types de calculs de chimie quantique différents. La première version, nommée Gaussian70, développée par John Pople (Prix Nobel 1998), a été rendue disponible en 1970. Le programme a considérablement évolué depuis à travers de nombreuses versions, celle utilisée pour les calculs durant cette étude est Gaussian16 [107], sauf mention contraire. Pour effectuer un calcul avec Gaussian16 il faut écrire un fichier texte précisant la méthode de calcul, la base électronique (si besoin) et la géométrie souhaitée du système avec l'état de charge et la multiplicité. En plus de cela, il faut préciser à l'aide de mots-clefs quel type de calcul on souhaite effectuer, nous allons brièvement présenter ici les types de calculs que nous avons effectués durant notre étude.

Optimisation géométrique

L'optimisation d'une géométrie quelconque peut être requise grâce au mot-clef Opt. La géométrie de la molécule sera alors modifiée jusqu'à ce que l'algorithme trouve un minimum sur la surface d'énergie potentielle. Avec la majorité des méthodes de structure électronique, dont la DFT que nous emploierons ici, Gaussian16 utilise l'algorithme de Berny qui utilise la méthode GEDIIS [108]. Comme tous les algorithmes d'optimisation géométrique, le principe est de modifier légèrement la géométrie de la molécule, de calculer l'énergie de la nouvelle configuration et si la convergence n'est pas atteinte de recommencer. C'est la manière dont la géométrie est modifiée entre les différentes étapes pour atteindre le minimum le plus rapidement et le plus sûrement possible qui diffère d'une méthode à l'autre. Nous ne nous attarderons cependant pas ici sur ce point. La convergence est considérée comme atteinte quand les valeurs maximales et les RMS des déplacements et des forces (c'est-à-dire la variation de l'énergie, $F = -\frac{\partial V}{\partial Q}$) sont en dessous d'un certain seuil. Habituellement, la convergence s'arrête quand les quatre critères sont satisfaits, il peut cependant arriver qu'il suffise que trois ou deux de ces critères soient satisfaits. Les seuils de ces critères peuvent être modifiés dans les options de Gaussian 16, ils ont trois valeurs possibles, celles par défaut, la *Tight* (stricte) et *Very Tight* (très stricte), elles sont détaillées dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1 – Valeurs des seuil pour les trois critères de convergence disponibles dans Gaussian

Critère	Défaut	Tight	VeryTight
Force maximale ($E_\mathrm{h}\, {a_0}^{-1}$)	$4{,}5 \times 10^{-5}$	$1{,}5 \times 10^{-5}$	2×10^{-6}
Force RMS ($E_\mathrm{h}\, {a_0}^{-1}$)	3×10^{-4}	1×10^{-5}	1×10^{-6}
Déplacement maximal (a_0)	$1{,}8 \times 10^{-3}$	6×10^{-5}	6×10^{-6}
Déplacement RMS (a_0)	$1{,}2 \times 10^{-3}$	4×10^{-5}	4×10^{-6}

Calculs de fréquences

Le mot-clef Freq permet de demander à Gaussian16 de calculer les fréquences harmoniques et les intensités du spectre infrarouge de la molécule dans la géométrie indiquée. Les détails théoriques sur ce type de calculs sont donnés dans la section 2.1. Pour calculer les fréquences, il faut d'abord calculer les constantes de forces, celles-ci sont déterminées analytiquement par dérivation de l'énergie pour les méthodes qui le permettent (dont la DFT), par différenciation numérique sinon.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Avec l'option Freq=Anharm les corrections anharmoniques aux fréquences et intensités ainsi que les harmoniques des modes fondamentaux et les bandes de combinaisons sont calculés. Cela nécessite le calcul de constantes de forces d'ordre supérieur à l'aide de différenciations numériques le long des différents modes de vibration. La méthode employée est appelée VPT2, son implémentation dans Gaussian a été le fruit des travaux de Vincenzo Barone [49]. Ses détails théoriques sont discutés dans la section 2.5.2.

4.2.2 Fonctionnelles de DFT

Durant notre étude, nous avons majoritairement employé la DFT qui est de loin la méthode de structure électronique la plus utilisée pour ce type de travaux. Les aspects théoriques de cette méthode ayant été exposés dans la partie 3.4, nous nous contenterons ici de lister les différentes fonctionnelles auxquelles nous avons fait appel.

Tableau 4.2 – Liste des fonctionnelles utilisées durant notre étude

Fonctionnelle	Type	Auteurs	Année	Référence
SVWN	LSDA	Vosko, Wilk, Nusair	1980	[59]
PBE	GGA	Perdew, Burke, Ernzerhof	1996	[63]
BLYP	GGA	Becke	1988	[61, 62]
B3LYP	Hybride	Becke	1993	[109]
B971	Hybride	Handy, Tozer *et al.*	1998	[110]
TPSSh	Hybride	Tao, Perdew *et al.*	2003	[111]
M06HF	Hybride	Truhlar, Zhao	2006	[112]
CAM-B3LYP	Hybride corrigée longue portée	Handy *et al.*	2004	[113]
ωB97XD	Hybride avec dispersion	Head-Gordon *et al.*	2008	[67]
B2PLYPD3	Double-Hybride avec dispersion	Grimme	2011	[114]

Parmi toutes ces fonctionnelles voici une brève présentation de celles que nous emploierons le plus :

PBE (GGA)

La fonctionnelle PBE qui se base sur l'approximation du gradient généralisée a été développée par Perdew, Burke et Ernzerhof en 1996 [63]. La fonctionnelle d'échange se présente sous la forme :

$$E_X^{PBE} = -\int \rho^{\frac{4}{3}} \left[\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} + \frac{\mu s^2}{1 + \frac{\mu s^2}{\kappa}} \right] \tag{4.1}$$

et celle de corrélation :

$$E_C^{PBE} = \int \rho \left[\epsilon_c^{LDA}(\rho, \zeta) + H(\rho, \zeta, t) \right] \tag{4.2}$$

où ϵ_c^{LDA} est l'énergie de corrélation LDA, $H(\rho, \zeta, t)$ est une contribution construite pour respecter trois conditions mathématiques visant à donner à la fonctionnelle de corrélation un comportement physiquement correct et t représente un gradient de densité électronique sans dimension. Les deux fonctionnelles comportent 4 paramètres κ, μ, β et γ. Ceux-ci ne sont pas ajustés sur des valeurs expérimentales comme c'est souvent le cas, leurs valeurs sont déterminées dans le but de reproduire correctement certaines propriétés et comportements aux limites attendues pour les fonctionnelles. Elle fait partie des fonctionnelles GGA les plus souvent utilisées [94].

BLYP

BLYP est une fonctionnelle GGA qui utilise deux fonctionnelles développées séparément. La fonctionnelle d'échange B de Becke [61], qui contient un seul paramètre et a été développée avec l'accent mis sur le fait de reproduire le comportement asymptotique en $\frac{1}{r}$ de l'énergie d'échange. La fonctionnelle de

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

corrélation est celle de Lee, Yang et Parr [62], une reformulation de la formule de l'énergie de corrélation de Colle et Salvetti de 1975 [115] contenant quatre paramètres ajustés sur des données expérimentales.

B3LYP (Hybride)

La fonctionnelle hybride B3LYP fait partie d'une famille de fonctionnelles qui utilise la forme développée par Becke en 1993 [109], dans son cas l'expression est :

$$A * E_X^{LSDA} + (1-A)E_X^{HF} + B\Delta E_X^{B88} + C\Delta E_C^{LYP} + (1-C)E_C^{VWN} \tag{4.3}$$

Les paramètres A, B et C ont été obtenus en ajustant sur les propriétés d'un ensemble de molécules, principalement organiques. Les valeurs sont de l'ordre de $A \sim 0.2$, $B \sim 0.7$ et $C \sim 0.8$. C'est actuellement la fonction la plus populaire pour les calculs moléculaires.

B971

La fonctionnelle GGA B97 développée par Becke en 1997 [116]. La B971 est une fonctionnelle hybride se présentant sous la forme :

$$E_{XC}^{B97} = E_{GGA}^{B97} + C_X E_X^{HF} \tag{4.4}$$

Elle utilise une reparamétrisation de B97 par Handy, Tozer et leurs collaborateurs [110], avec $C_X = 0.21$. Elle a notamment été employée pour des études théoriques de spectres infrarouges de HAP par Mackie *et al.* [99, 100].

LC-PBE / LC-BLYP

Le préfixe LC ajouté à des fonctionnelles GGA permet de rajouter une correction longue portée (voir section 3.4.5) basée sur l'intégrale d'échange Hartree-Fock utilisant la fonction d'erreur standard pour procéder au mélange [117].

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1-\mathrm{erf}\,(\mu r_{12})}{r_{12}} + \frac{\mathrm{erf}\,(\mu r_{12})}{r_{12}} \tag{4.5}$$

Le paramètre μ détermine le ratio de DFT et de HF au point r_{12}. Si $\mu = 0$ on obtient l'expression purement DFT et si $\mu = +\infty$ on obtient l'expression purement HF. La valeur par défaut dans Gaussian16 est $\mu = 0.47$. L'expression générale est de la forme :

$$E_{XC}^{LC-DFT} = E_X^{LR-HF} + E_X^{SR-DFT} + E_C^{DFT} \tag{4.6}$$

avec la partie Hartree-Fock à longue portée qui s'exprime :

$$E_x^{LR-HF} = -\frac{1}{2}\sum_{\alpha}\sum_{i,j}^{occ}\int\int \psi_{i\alpha}^*(\vec{r}_1)\,\psi_{j\alpha}^*(\vec{r}_1) \times \frac{\mathrm{erf}\,(\mu r_{12})}{r_{12}} \psi_{i\alpha}^*(\vec{r}_2)\,\psi_{j\alpha}^*(\vec{r}_2)\,d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \tag{4.7}$$

CAM-B3LYP

La fonctionnelle CAM-B3LYP développée par Handy *et al.* [113] combine la fonctionnelle hybride B3LYP en ajoutant une correction longue portée HF par une méthode appelée *Coulomb-attenuating method* (CAM) qui utilise deux paramètres supplémentaires α et β pour procéder au mélange :

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1-[\alpha+\beta\times\mathrm{erf}\,(\mu r_{12})]}{r_{12}} + \frac{\alpha+\beta\times\mathrm{erf}\,(\mu r_{12})}{r_{12}} \tag{4.8}$$

Le paramètre α correspond au $(1-A)$ de l'expression de B3LYP. Il faut que ces paramètres respectent les conditions $0 \leq \alpha+\beta \leq 1$, $0 \leq \alpha \leq 1$ et $0 \leq \beta \leq 1$. Les valeurs optimales, trouvées par Tawada, utilisées dans Gaussian 16 sont $\alpha = 0.19$, $\alpha+\beta = 0.65$ et $\mu = 0.33$.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

4.2.3 iGVPT2

iGVPT2 est un programme développé par Abdul-Rahman Allouche *et al.* (université de Lyon) [52, 53] qui permet de calculer les corrections anharmoniques aux fréquences vibrationnelles en se basant sur un développement de la surface d'énergie potentielle sous forme de champ de force quartique. Il permet de faire des calculs VPT2 analogues à ceux présentés dans la section 2.5.2 mais contrairement à la version de Barone qui est directement implémentée dans le programme Gaussian, iGVPT2 fonctionne de manière autonome et utilise un programme de structure électronique (qui peut-être Gaussian mais aussi d'autres programmes comme Orca, Molpro...) pour procéder à certains calculs. iGVPT2 a l'avantage d'être hautement parallélisable et modulable. En effet, le calcul est effectué en plusieurs étapes qui peuvent être effectuées séparément, il est également possible de procéder à des calculs hybrides en utilisant une méthode *high level* pour la partie harmonique et une méthode *low level* pour la partie anharmonique [118].

Les étapes du calcul sont au nombre de 3, il faut d'abord calculer les modes normaux et les fréquences harmoniques. Ces calculs peuvent-être effectués analytiquement avec un programme de structure électronique dont le fichier de sortie devra ensuite être fourni à iGVPT2, il est également possible de les calculer numériquement directement dans iGVPT2, les résultats sont moins précis, mais cela peut-être utile pour les grosses molécules. La seconde étape consiste à calculer les constantes du QFF à l'aide de différenciation numérique de l'énergie. Pour cela, iGVPT2 génère des géométries déplacées selon les modes normaux et effectue ensuite des calculs sur ces structures avec le programme, la méthode et la base demandés. Les dérivées de l'énergie (pour les constantes de force) et du moment dipolaire (pour les intensités) sont ensuite calculées à partir de ces résultats, il est possible de choisir une représentation avec des couplages à un mode (1MR), deux modes (2MR) ou trois modes (3MR). La représentation à un mode ne calculera que les constantes de force qui dépendent d'un seul mode à la fois, celle à deux modes calculera également les constantes de force dépendant de deux modes et ainsi de suite. Cela permet de trouver l'équilibre souhaité entre précision de la correction anharmonique et temps de calcul. La dernière étape enfin, consiste à calculer les fréquences et intensités anharmoniques en utilisant la méthode perturbative choisie. Cela peut-être simplement VPT2 qui ne traite pas les résonances, ou GVPT2 qui traite de manière variationnelle les résonances de Fermi ou encore d'autres approches non variationnelles.

4.3 Propriétés vibrationnelles du naphtalène

Commençons par présenter en détail les propriétés vibrationnelles de la molécule qui nous servira de système modèle, le naphtalène.

4.3.1 Symétrie

Le naphtalène ($C_{10}H_8$) est une molécule dont la géométrie d'équilibre dans son état électronique fondamental appartient au groupe ponctuel D_{2h} possédant 8 éléments de symétrie. L'identité E, un centre d'inversion i, trois rotations $C_2(x)$, $C_2(y)$, $C_2(z)$ et trois plans σ_{xy}, σ_{xz}, σ_{yz}. Ces opérations sont représentées sur la figure 4.4 à l'exception de l'opération identité. La présence d'un centre d'inversion signifie, par la règle d'exclusion mutuelle, que les modes actifs en infrarouge ne le seront pas en Raman et vice-versa.

Le naphtalène possède donc 8 représentations irréductibles détaillées dans le tableau 4.3.

4.3.2 Structure vibrationnelle

Le naphtalène est donc composé de 18 atomes, 10 carbones et 8 hydrogènes, il possède par conséquent $3 * 18 - 6 = 48$ degrés de liberté internes et donc 48 modes de vibrations normaux. Ces modes sont présentés le tableau 4.4, rangés par ordre croissant de fréquence de vibration et représentés graphiquement dans l'annexe B. Les modes sont numérotés dans le tableau suivant cet ordre croissant de fréquence comme dans le logiciel Gaussian16 [107] lors de calculs harmoniques, il faut cependant noter que l'ordre énergétique des différents modes est susceptible de changer en fonction de la méthode et de la base utilisée. La numérotation présentée ici fera office de référence pour la suite de ce manuscrit. Il est également possible de numéroter les modes par symétrie et par ordre décroissant de fréquence, c'est la numérotation utilisée par

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

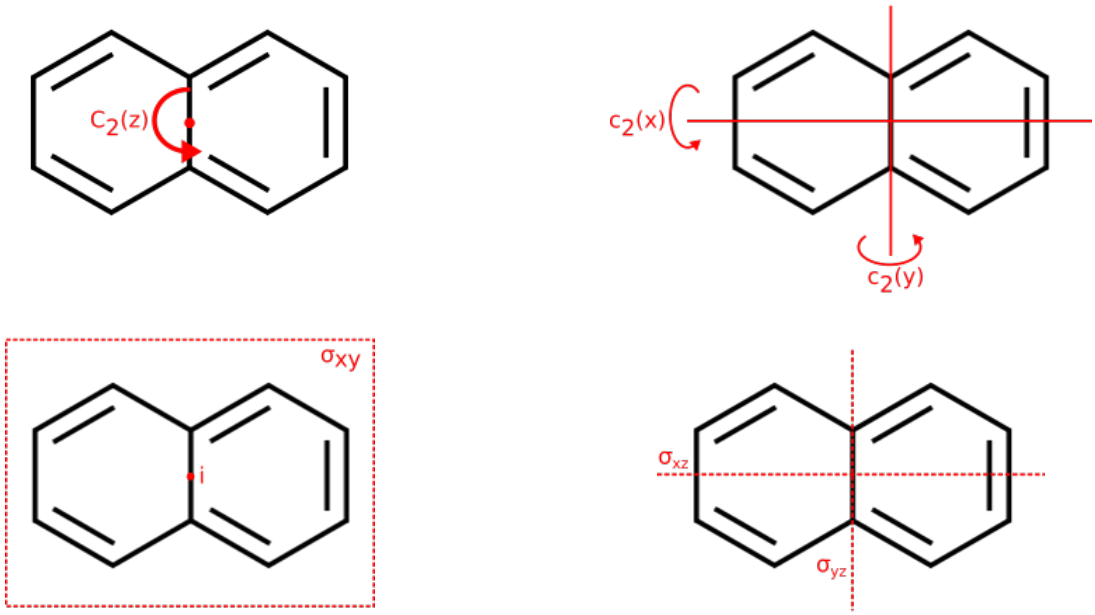


FIGURE 4.4 – Éléments de symétrie du naphtalène dans sa géométrie d'équilibre.

Tableau 4.3 – Table de caractère D_{2h}

	E	C_2 (z)	C_2 (y)	C_2 (x)	i	σ (xy)	σ (xz)	σ (yz)	linéaire, rotations	quadratique
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	-	x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y	xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-	-
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	-
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y	-
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x	-

Gaussian16 lors des calculs de fréquences vibrationnelles anharmoniques. Cette numérotation a l'avantage d'être plus « stable » vis-à-vis de la méthode et de la base, la correspondance entre les deux numérotations est donnée dans le tableau.

Le spectre vibrationnel du naphtalène est donc composé de 48 modes s'étendant des alentours 170 cm^{-1} aux alentours de 3200 cm^{-1}. Parmi ces 48 modes, 20 sont actifs en infrarouge, ce sont tous les modes des représentations irréductibles B_{1u}, B_{2u} et B_{3u}, qui font apparaitre un dipôle pendant leurs vibrations. Les modes des autres représentations irréductibles (A_u, A_g, B_{1g}, B_{2g} et B_{3g}) sont inactifs en infrarouge. Une reproduction du spectre infrarouge expérimental obtenu par spectroscopie par isolation en matrice d'argon est présentée sous forme de spectre en bâton sur la figure 4.5. On classe chaque vibration selon 6 types de mouvements différents basée sur les types de coordonnées internes définit dans la section 2.2. On utilise la même dénomination que Chakraborty *et al.* [102]. Une vibration peut être une combinaison de plusieurs mouvements différents, nous garderons dans ce manuscrit les noms anglais. Voici une description de ces différents types de mouvement :

— Ring Torsion : torsion annulaire, des mouvements hors du plan des carbones et des hydrogènes qui déforment les cycles sur un axe vertical.
— C-C-C ring bending : flexion annulaire C-C-C, des mouvements des carbones dans le plan qui déforment les cycles sur un axe horizontal.
— C-C stretching : extension C-C, des mouvements des carbones qui s'éloignent et se rapprochent les

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

uns des autres dans le plan.
— H-C-C out of plane bending : flexion hors du plan H-C-C, des mouvements d'hydrogènes hors du plan, qui montent et descendent par rapport aux carbones en gardant la même distance, aussi appelé simplement CH bending dans le manuscrit.
— H-C-C in plane bending : flexion dans le plan H-C-C, des mouvements d'hydrogène dans le plan, qui se déplacent sur un plan horizontal par rapport aux carbones en gardant la même distance.
— C-H stretching : extension C-H, des mouvements des hydrogènes dans le plan, qui s'éloignent et se rapprochent des carbones.

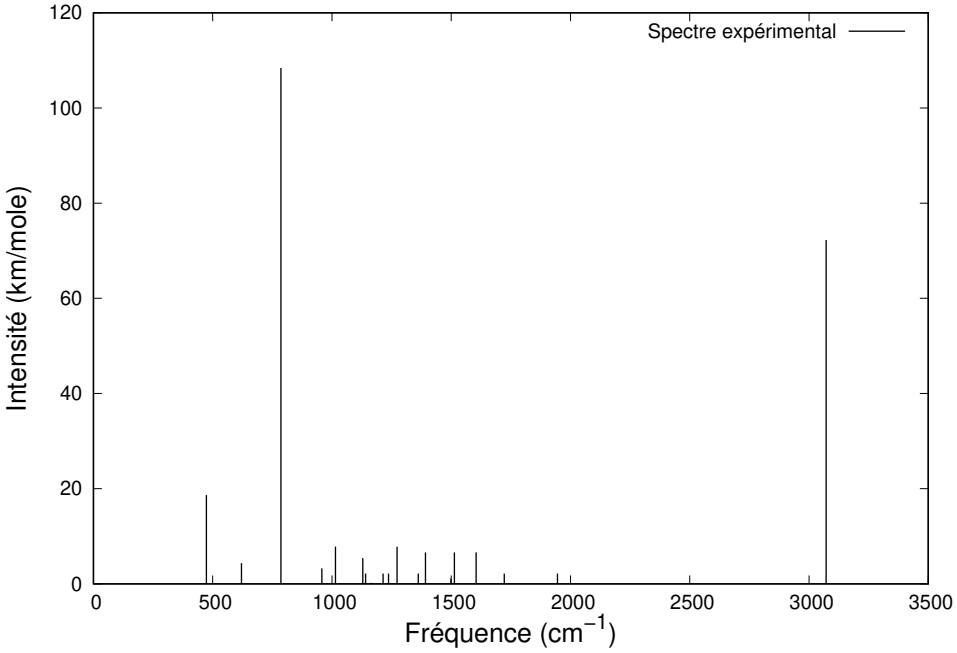


FIGURE 4.5 – Fréquences et intensités expérimentales du spectre infrarouge du naphtalène obtenues par Hudgins *et al.* par spectroscopie par isolation en matrice d'argon [103]. Les intensités reproduites ici correspondent à l'amplitude maximale des bandes expérimentales.

4.4 Benchmarks

Comme nous voulons, dans notre étude, regarder avec précision les effets du niveau de théorie de structure électronique sur nos résultats, il faut en premier lieu que nous nous assurions d'isoler les erreurs numériques qui ne proviennent pas de la méthode de structure électronique employée au sein de ces résultats. Pour ce faire nous avons réalisé une série de benchmarks sur certains paramètres de nos calculs afin de choisir les valeurs optimales pour réduire au maximum leur influence sur les résultats. Nous nous intéressons notamment à l'impact de la base choisie pour représenter notre fonction d'onde électronique. Si la base utilisée est trop petite pour la représenter correctement, les calculs seront faussés et il sera difficile de mesurer les effets de la méthode employée. Inversement il est inutile d'employer une base trop grande qui rendra les calculs plus longs alors que des résultats presque identiques peuvent être obtenus en un temps plus court. Nous avons également étudié l'impact d'un certain nombre de paramètres de nos calculs (critère de convergence des optimisations, taille de la grille d'intégration DFT, pas d'intégration des différenciations numériques) sur les résultats obtenus. Nous avons choisi d'effectuer la plupart de nos benchmarks avec la fonctionnelle B3LYP en raison de sa popularité pour les études, pour certains nous avons également pris la décision de confirmer nos résultats avec une autre fonctionnelle.

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Tableau 4.4 – Numérotations, fréquence, intensité, représentation irréductible et type des 48 modes de vibrations normaux du naphtalène obtenus avec un calcul B3LYP/aug-cc-pVTZ. Les deux types de numérotations (par fréquence et par symétrie) utilisées dans ce manuscrit sont indiquées ici.

n°	Fréq. (cm^{-1})	Int. ($km\,mol^{-1}$)	Rep. irréductible	Type	n° Sym.
1	173	2.47	B_{3u}	Ring torsion	48
2	184	0	A_u	Ring torsion	13
3	366	1.55	B_{1u}	C-C-C ring bending	24
4	396	0	B_{1g}	Ring torsion	16
5	482	0	B_{2g}	Ring torsion	28
6	490	21.78	B_{3u}	Ring torsion	47
7	518	0	B_{3g}	C-C-C ring bending	44
8	520	0	A_g	C-C-C ring bending	9
9	636	3.18	B_{2u}	Ring torsion	36
10	638	0	A_u	Ring torsion	12
11	734	0	B_{1g}	H-C-C o-o-p bending	15
12	775	0	A_g	C-C st. + H-C-C i-p bend. + C-C-C bend.	8
13	793	0	B_{2g}	Ring torsion	27
14	807	112.49	B_{3u}	H-C-C o-o-p bending	46
15	811	0.25	B_{1u}	C-C-C ring bend. + H-C-C i-p bend.	23
16	855	0	A_u	H-C-C o-o-p bending	11
17	908	0	B_{2g}	H-C-C o-o-p bending	26
18	956	0	B_{3g}	C-C-C ring bend. + H-C-C i-p bend.	43
19	970	0	B_{1g}	H-C-C o-o-p bending	14
20	992	3.58	B_{3u}	H-C-C o-o-p bending	45
21	1004	0	A_u	H-C-C o-o-p bending	10
22	1010	0	B_{2g}	H-C-C o-o-p bending	25
23	1036	8.56	B_{2u}	C-C str. + H-C-C i-p bend.	35
24	1046	0	A_g	C-C str. + H-C-C i-p bend.	7
25	1153	4.40	B_{1u}	H-C-C i-p bend.	22
26	1169	0.72	B_{2u}	H-C-C i-p bending	34
27	1173	0	B_{3g}	C-C str. + H-C-C i-p bend.	42
28	1185	0	A_g	H-C-C i-p bending	6
29	1233	0.50	B_{2u}	H-C-C i-p bending	33
30	1274	0	B_{3g}	H-C-C i-p bending	41
31	1290	6.08	B_{1u}	H-C-C i-p bending	21
32	1391	0.43	B_{2u}	H-C-C i-p bending	32
33	1395	0	A_g	C-C stretching	5
34	1424	3.91	B_{1u}	H-C-C i-p bending	20
35	1494	0	B_{3g}	H-C-C i-p bending	40
36	1495	0	A_g	H-C-C i-p bending	4
37	1549	7.89	B_{2u}	C-C str. + H-C-C i-p bend.	31
38	1612	0	A_g	C-C stretching	3
39	1639	2.57	B_{1u}	C-C str. + H-C-C i-p bend.	19
40	1667	0	B_{3g}	C-C str. + H-C-C i-p bend.	39
41	3157	0	B_{3g}	C-H stretching	38
42	3158	5.71	B_{1u}	C-H stretching	18
43	3161	0.77	B_{2u}	C-H stretching	30
44	3164	0	A_g	C-H stretching	2
45	3175	0	B_{3g}	C-H stretching	37
46	3176	50.28	B_{1u}	C-H stretching	17
47	3187	37.41	B_{2u}	C-H stretching	29
48	3188	0	A_g	C-H stretching	1

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

4.4.1 Analyse de l'impact du niveau de théorie sur la géométrie d'équilibre

Notre premier benchmark porte sur l'étude systématique de la convergence géométrique de notre système de référence, le naphtalène, en fonction de la taille et de la qualité de la base électronique. Nous avons choisi d'effectuer une série de calculs avec les bases de Dunning à corrélation constante cc-pVXZ (X = D, T, Q) et leurs versions avec des fonctions diffuses (aug-) qui nous permettent d'étudier la convergence de nos résultats en augmentant de manière systématique la taille de la base. Le nombre des fonctions contractées et de primitives dans chaque calcul pour les différentes bases dans le cas du naphtalène est donné dans le tableau 4.5.

Tableau 4.5 – Nombre de fonctions de bases contractées (CGTO) et de primitives (PGTO) pour les différentes bases utilisées dans le cas du naphtalène avec Gaussian 16.

Base	CGTO	PGTO
cc-pVDZ	180	386
aug-cc-pVDZ	302	518
cc-pVTZ	412	656
aug-cc-pVTZ	644	936
cc-pVQZ	790	1186
aug-cc-pVQZ	1168	1696

Nous avons également testé l'impact du critère de convergence de Gaussian16 sur les calculs, le principe de ce critère est discuté dans la partie 4.2.1. Les différentes valeurs des seuils pour les trois critères de convergence, par défaut, *Tight* et *VeryTight* sont rappelées dans le tableau 4.6. Tous les calculs avec les différentes bases sont débutés à partir de la même géométrie initiale, les calculs avec les différents critères de convergence sont débutés de la géométrie finale obtenue avec le critère inférieur et les temps de calcul sont ajoutés pour obtenir le temps total.

Tableau 4.6 – Valeurs des seuils pour les trois critères de convergence disponibles dans Gaussian16

Critère	Défaut	Tight	VeryTight
Force maximale ($E_\mathrm{h}\,{a_0}^{-1}$)	$4{,}5 \times 10^{-5}$	$1{,}5 \times 10^{-5}$	2×10^{-6}
Force RMS ($E_\mathrm{h}\,{a_0}^{-1}$)	3×10^{-4}	1×10^{-5}	1×10^{-6}
Déplacement maximal (a_0)	$1{,}8 \times 10^{-3}$	6×10^{-5}	6×10^{-6}
Déplacement RMS (a_0)	$1{,}2 \times 10^{-3}$	4×10^{-5}	4×10^{-6}

Une fois toutes les géométries optimisées obtenues, on compare à la fois les distances interatomiques et les angles de valence. Pour cela, on calcule la différence entre les distances et les angles de chaque géométrie optimisée et de la géométrie qu'on choisit comme référence, la géométrie obtenue avec la plus grande base utilisée (aug-cc-pVQZ) et le critère de convergence le plus strict (*Very Tight*). On calcule ensuite la moyenne quadratique du pourcentage de différence relatif selon la formule :

$$RMS(d) = \sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i}^{n} d_i^2} \tag{4.9}$$

avec :

$$d_i = \frac{x_i - x_{ref}}{x_{ref}} \times 100 \tag{4.10}$$

où x_i est une distance interatomique ou un angle de valence pour une géométrie donnée et x_{ref} l'équivalent pour la géométrie de référence.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Les résultats en fonction du temps d'optimisation de chaque calcul sont présentés sur la figure 4.6 pour les distances interatomiques et sur la figure 4.7 pour les angles de valence, pour chaque base les trois critères de convergence sont représentés, avec un temps d'optimisation qui augmente quand le critère est plus strict. À noter que les points *Tight* et *Very Tight* pour la base aug-cc-pVDZ sont confondus, car les deux calculs ont convergé sur la même configuration.

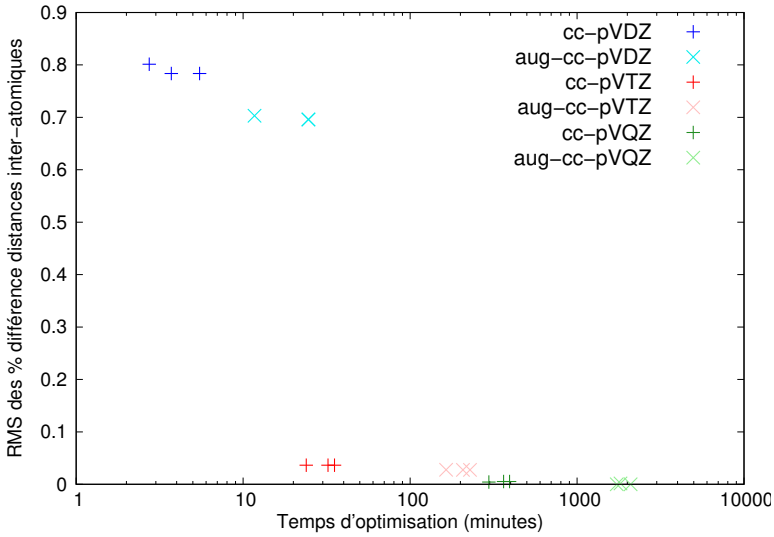


FIGURE 4.6 – RMS du pourcentage de différence relative dans les distances interatomiques du naphtalène optimisé avec différentes bases et critères de convergence en fonction du temps d'optimisation. Les trois points pour chaque base correspondent aux trois critères de convergence. Pour aug-cc-pVDZ *Tight* et *VeryTight* sont confondus. La géométrie de référence choisie est obtenue avec aug-cc-pVQZ et un critère *VeryTight*.

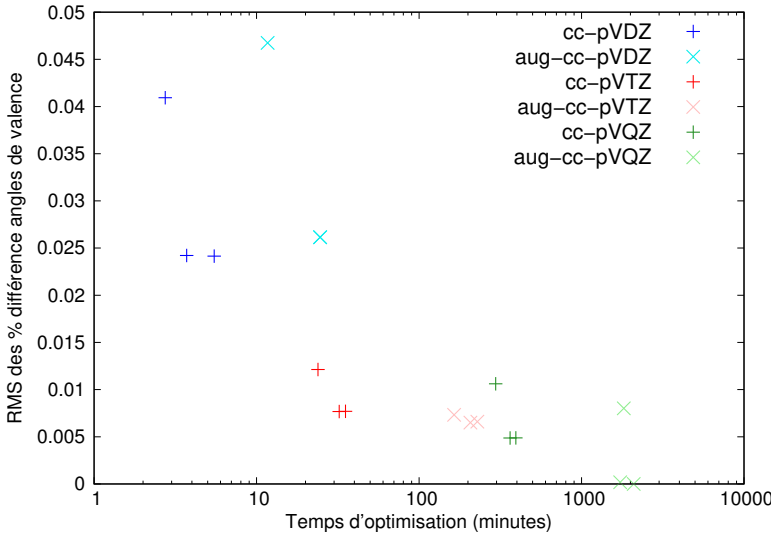


FIGURE 4.7 – RMS du pourcentage de différence relative dans les angles de valence du naphthalène optimisé avec différente bases et critères de convergence en fonction du temps d'optimisation. La géométrie de référence choisie est obtenue avec aug-cc-pVQZ et un critère *Very Tight*.

Commençons par évoquer les temps d'optimisation, en faisant attention à l'échelle logarithmique utilisée pour représenter les résultats. Il faut d'abord préciser que ces temps correspondent au temps CPU, c'est-à-dire le temps que prendrait le calcul s'il tournait sur un seul cœur, dans la pratique les calculs sont

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

bien plus rapides, mais le temps CPU est bien plus pratique pour comparer plusieurs calculs. Les calculs avec la base cc-pVDZ mettent de 3 à 5 minutes en fonction du critère de convergence, le passage à une base cc-pVTZ augmente le temps de calcul de l'ordre de 7 fois (entre 20 et 35 minutes) et le passage à cc-pVQZ l'augmente encore de plus de 10 fois (entre 290 et 400 minutes). L'ajout de fonctions diffuses à chaque base à une base donnée multiplie le temps de calcul par un facteur légèrement supérieur à 5, ce qui donne entre 10 et 25 minutes pour aug-cc-pVDZ, entre 150 et 230 minutes pour aug-cc-pVTZ et entre 1800 et 2100 minutes pour aug-cc-pVQZ. Logiquement, le changement du critère de convergence, qui se contente de rajouter quelques étapes en plus dans la convergence et non de rendre chaque étape plus longue, a moins d'impact sur le temps de calcul. En général, il fait moins que doubler le temps de calcul. Ces considérations ne sont pas absolues et dépendent de beaucoup de paramètres mais elles montrent bien le coût à payer pour ajouter des fonctions supplémentaires dans notre base et que le choix d'une base optimisée pour nos calculs est crucial pour économiser du temps de calcul, surtout dans le cas de calcul plus coûteux que des optimisations géométriques.

Si l'on s'intéresse aux résultats des optimisations maintenant, on peut faire des remarques sur les effets de trois paramètres distincts, la taille de la base employée (DZ,TZ,QZ), la présence ou non de fonctions diffuses (aug-) et le critère de convergence. La taille de la base a clairement, sans surprises, un effet important sur les résultats obtenus. Il est intéressant de noter que le changement est bien plus important entre la base cc-pVDZ et la base cc-pVTZ qu'entre la base cc-pVTZ et la base cc-pVQZ. C'est plus clair pour les distances où l'on diminue d'un ordre de grandeur à chaque changement de base, $\sim 0,8\%$ pour cc-pVDZ, $\sim 0,03\%$ pour cc-pVTZ et $\sim 0,004\%$ pour cc-pVQZ, mais cela se vérifie aussi pour les angles. L'ajout de fonctions diffuses dans les bases semble avoir un effet minime sur les distances interatomiques obtenues, par contre l'effet est beaucoup plus sensible au niveau des angles. Ce qui est également le cas pour le changement de critère de convergence. Sur ce dernier on peut noter que si l'utilisation du critère *Tight* par rapport au critère par défaut amène une vraie différence, le critère *Very Tight* ne semble pas nécessaire à ce stade, car il donne des résultats pratiquement identiques au critère *Tight*. Les tendances observées sont moins claires sur les angles de valence que sur les distances interatomiques, mais cela peut s'expliquer par le fait que de base l'erreur relative est à peu près 10 fois moindre.

4.4.2 Analyse de l'impact du niveau de théorie sur le spectre infrarouge harmonique

Le but de notre étude étant principalement de s'intéresser au problème de l'intensité de la bande de *stretching* CH dans les spectres infrarouges des HAP, nous avons poursuivi nos benchmarks sur les calculs de spectres infrarouges harmoniques. Les calculs de structure électronique ne nous permettent d'obtenir que les valeurs de fréquence et d'intensité pour chaque mode. Pour reconstruire un spectre semblable à ceux que l'on peut observer expérimentalement à partir des valeurs discrètes obtenues à partir de l'analyse harmonique, il nous faut procéder à une convolution. Nous avons choisi de représenter les résultats obtenus sous la forme de spectres de lorentziennes avec une largeur à mi-hauteur (FWHM) de $18\,\mathrm{cm}^{-1}$, suivant le mode opératoire de Mackie *et al.* [100]. En récupérant la fréquence ν et l'intensité I dans nos calculs, on construit donc le spectre en additionnant des fonctions de la forme de l'équation 4.11.

$$L(x) = \frac{I}{1 + \left(\frac{2(\nu - x)}{FWHM}\right)^2} \tag{4.11}$$

Comme nous avons besoin de comparer les spectres entre eux et notamment les intensités, tous les spectres du naphtalène présentés ici ont leurs intensités normalisées (sauf mention contraire) à celle de la bande de *H-C-C out of plane bending* aux alentours de $800\,\mathrm{cm}^{-1}$ (voir tableau 4.4). Pour des raisons de lisibilité les spectres seront également zoomé uniquement sur la zone de *stretching* CH aux alentours de $3000\,\mathrm{cm}^{-1}$ de manière récurrente, car c'est la zone qui nous intéresse le plus.

Bases électroniques

Pour cela nous procédons donc à des calculs de fréquence pour le naphtalène avec la fonctionnelle B3LYP et les bases cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ et leurs équivalents contenant des fonctions diffuses.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Sauf indication contraire les calculs sont effectués dans une géométrie optimisée avec le même niveau de théorie (méthode et base) avec un critère de convergence *Tight*. Les résultats non normalisés sont visibles dans le tableau 4.7 et sur la figure 4.8.

Tableau 4.7 – Fréquences en cm^{-1} et intensités en $km\,mol^{-1}$ des modes actifs de *bending* CH et de *stretching* CH du naphtalène obtenus pour des calculs B3LYP avec différentes bases.

	Fréquence (cm^{-1})					Intensité ($km\,mol^{-1}$)				
Mode	14	42	43	46	47	14	42	43	46	47
cc-pVDZ	805	3166	3168	3184	3196	77.28	5.92	1.05	58.68	44.11
aug-cc-pVDZ	797	3166	3168	3183	3195	111.27	5.62	0.98	51.66	37.62
cc-pVTZ	803	3158	3161	3176	3188	107.54	5.95	0.81	57.09	43.39
aug-cc-pVTZ	807	3158	3161	3176	3187	112.49	5.70	0.78	50.29	37.40
cc-pVQZ	802	3157	3159	3174	3186	107.21	5.66	0.76	52.87	39.61

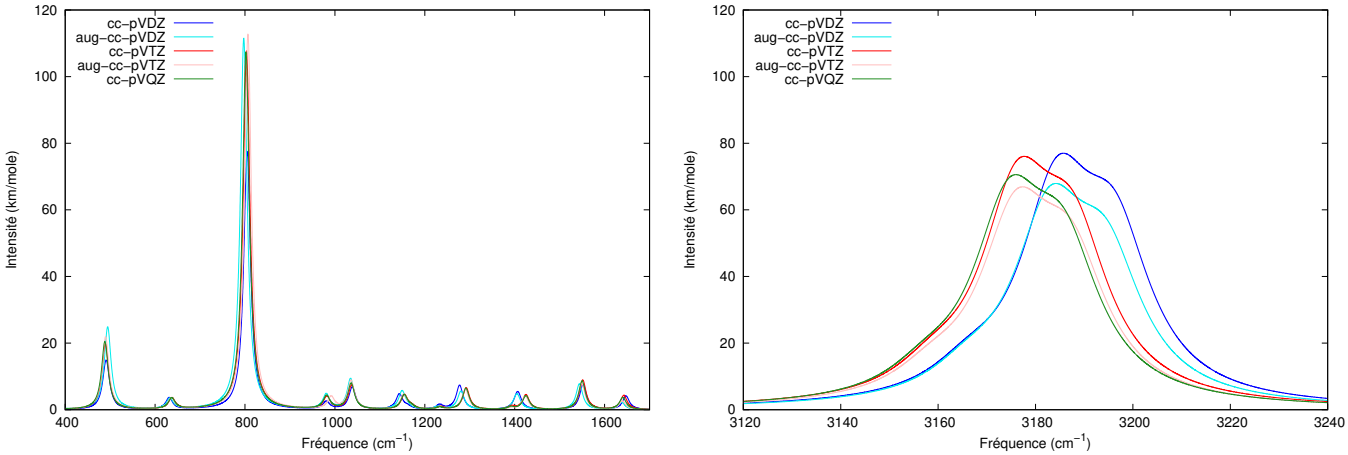


FIGURE 4.8 – Deux zones du spectre infrarouge harmonique non normalisé du naphtalène obtenu avec la fonctionnelle B3LYP et différentes bases. Attention, les échelles en abscisse sur les deux graphiques sont différentes.

Même si notre étude porte sur l'intensité commençons par quelques commentaires sur les fréquences obtenues. La présence ou non de fonctions diffuses ne semble pas beaucoup affecter les valeurs de fréquences obtenues, mais on observe un écart entre 5 et $10\,cm^{-1}$ entre les fréquences obtenues avec des bases double-zeta et celles obtenues avec des bases plus grandes. Le choix de la base a par contre un effet très important sur les intensités obtenues. Nous détaillons dans le tableau 4.7 les modes actifs de *stretching* CH 42, 43, 46 et 47, qui sont ceux qui vont nous intéresser dans notre étude (surtout le 46 et le 47), mais également le mode de *bending* CH 14, car c'est celui dont on va se servir pour normaliser les spectres. Nous pouvons observer que l'augmentation de la taille de la base a un effet sur toutes les zones du spectre, on remarque notamment une très importante augmentation de l'intensité du mode 14, on passe de $77{,}28\,km\,mol^{-1}$ avec une base cc-pVDZ à $112{,}49\,km\,mol^{-1}$ avec une base aug-cc-pVTZ, c'est-à-dire une augmentation de 31%. Dans le même temps on observe une baisse de l'intensité pour les modes de *stretching* CH mais globalement de moindre ampleur : de l'ordre de 15% pour les modes 46 et 47, seulement 4% pour le mode 42 et 28% pour le mode 43 mais dont l'intensité absolue est très faible. Ainsi quand on procède à la normalisation cette baisse de l'intensité dans la région de *stretching* CH est largement accentuée par la hausse de l'intensité de la bande de *bending* CH, comme on peut le voir sur la figure 4.9.

En considérant ces résultats normalisés on remarque clairement qu'une base trop petite donne une intensité très forte, comme on le voit avec la base cc-pVDZ. Les résultats des autres bases sont plus cohérents les uns avec les autres même si on observe toujours une évolution à la baisse avec la taille de la

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

base. On voit également que la présence de fonctions diffuses dans la base a un fort impact sur l'intensité du pic de *stretching* CH obtenue. Pour la base double-zeta, l'ajout de fonctions diffuses occasionne une différence dans les intensités relatives des différents modes qui va jusqu'à 0,3, sur le spectre on passe donc d'une intensité relative totale pour le pic de 1 à 0,61. Pour la base triple-zeta la plus grande différence individuelle est de l'ordre de 0,09 et l'intensité relative totale du pic chute de 0,71 à 0,6. Cela devient encore plus clair si l'on représente l'intensité relative de cette bande en fonction de nombre de fonctions de base pour les bases sans fonctions diffuses d'un côté et pour les bases avec de l'autre (figure 4.10).

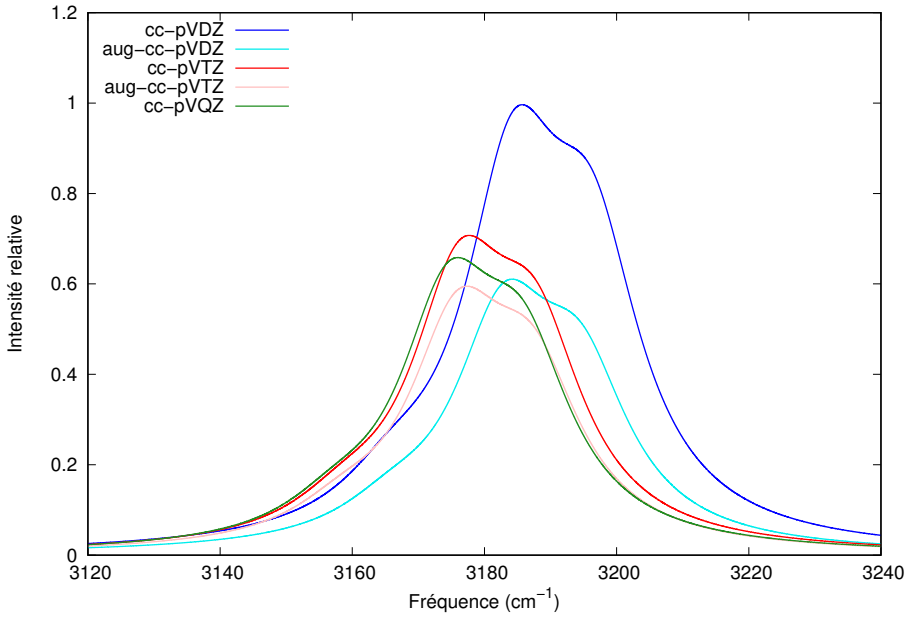


FIGURE 4.9 – Zone de *CH stretching* du spectre harmonique infrarouge normalisé du naphtalène obtenu avec la fonctionnelle B3LYP et différentes bases.

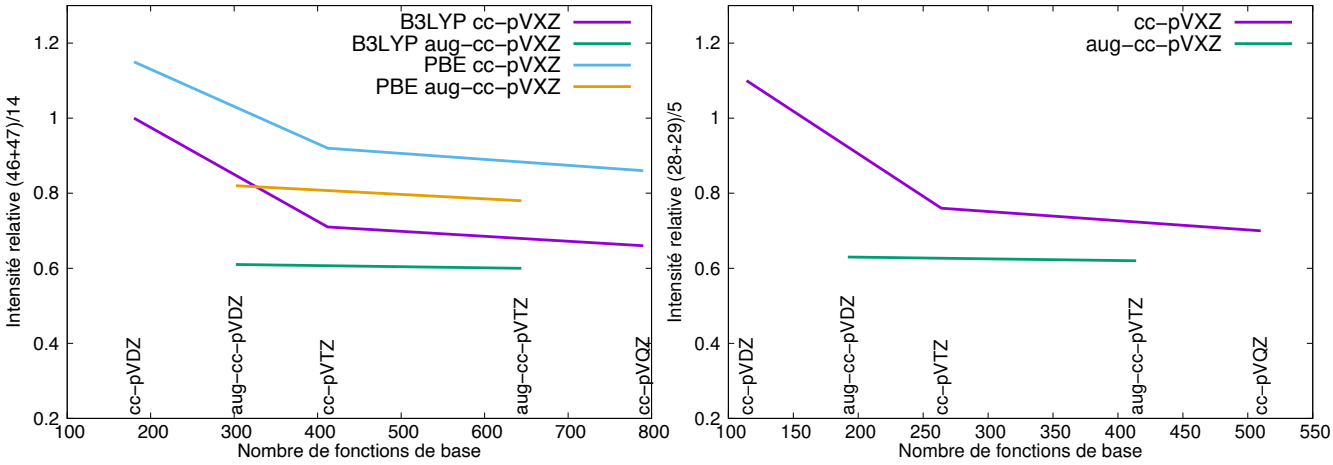


FIGURE 4.10 – Évolution de l'intensité relative du pic de *stretching* CH du naphtalène avec les fonctionnelles B3LYP et PBE (gauche) et du benzène avec la fonctionnelle B3LYP (droite) en fonction de la taille de la base. X = {D,T,Q}

L'intensité obtenue avec les bases contenant des fonctions diffuses ne change presque pas avec le nombre de fonctions de base, les résultats sont déjà presque convergé avec une base double zeta. Pour les bases sans fonctions diffuses, au contraire, la valeur de l'intensité change fortement avec la taille de la base et elle semble converger vers la valeur obtenue avec les bases contenant des fonctions diffuses. Nous

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

avons également souhaité vérifier la validité de nos conclusions avec une autre fonctionnelle (PBE) sur le naphtalène et B3LYP sur un autre système, le benzène (C_6H_6), dont la structure est très semblable à celle du naphtalène. Les résultats présentant exactement la même tendance dans tous les cas nous confortent dans l'idée que nos résultats sont bien significatifs d'un comportement propre aux bases contenant des fonctions diffuses.

Ainsi, l'utilisation de ces bases, qui avait un effet que l'on a qualifié de minime sur les optimisations géométriques, se révèle extrêment utile pour des calculs de spectres infrarouges pour peu que l'on s'intéresse à l'intensité, du moins dans le cas des HAP. Or les deux calculs, optimisation géométrique et fréquences, doivent être effectués avec le même niveau de théorie. En effet les calculs de fréquences qui sont des calculs des fréquences de vibration fondamentale d'un oscillateur harmonique n'ont de sens qu'en certains points particuliers de la surface d'énergie potentielle, notamment les minima. Or la position de ces points particuliers dans l'espace des configurations dépend de la base utilisée. Pour illustrer ce problème nous avons procédé à des calculs avec des bases cc-pVDZ et cc-pVTZ en utilisant une base différente pour l'optimisation géométrique et pour le calcul de fréquence et nous les avons comparé à des calculs effectués à un niveau de théorie constant.

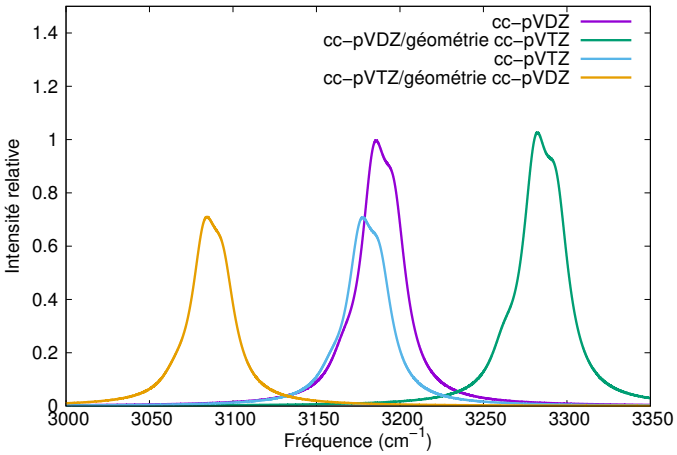


FIGURE 4.11 – Zone de *stretching* CH du spectre infrarouge harmonique normalisé du naphtalène obtenu avec la fonctionnelle B3LYP et différentes bases. Dans certains cas, une base différente de celle du calcul a été employée pour optimiser la géométrie utilisée pour le calcul.

Nous voyons sur la figure 4.11 qu'effectuer un calcul de fréquences avec une base différente de celle utilisée pour l'optimisation n'a que peu d'effet sur l'intensité obtenue mais décale les bandes de plusieurs centaines de cm^{-1}. Même si ici l'impact sur l'intensité est faible, dans un souci de cohérence physique et pour éviter d'autres problèmes qui pourraient survenir tous les calculs de fréquences présentés dans la suite de notre auront été optimisés dans le même niveau de théorie.

Critère de convergence de l'optimisation géométrique

L'optimisation géométrique ayant directement un impact sur les résultats du calcul de fréquence, nous nous sommes également intéressés aux effets du critère de convergence sur les résultats obtenus pour le spectre infrarouge. Nous avons donc effectué des calculs de fréquences en B3LYP/aug-cc-pVDZ dans des géométries optimisées avec le même niveau de théorie et un critère de convergence par défaut et *tight*. Le critère *VeryTight* n'est pas utilisé, car il donne exactement la même géométrie que le critère *Tight* pour la base aug-cc-pVDZ. Les résultats sont donnés pour les modes actifs de *stretching* CH dans le tableau 4.8 et les spectres correspondants sont visibles sur la figure 4.12.

Nous observons bien une différence niveau fréquences et intensités dans le pic de *stretching* CH entre les deux cas. L'intensité relative change de $\sim 0{,}025$ pour le mode 46 et $\sim 0{,}004$ pour le mode 47, le décalage en fréquence lui est de l'ordre de quelques cm^{-1}. L'impact reste relativement faible mais dans la suite nous

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Tableau 4.8 – Fréquences en cm^{-1} et intensités relatives des modes actifs de *stretching* CH du naphtalène obtenus pour des calculs B3LYP/aug-cc-pVDZ avec différents critères de convergence pour l'optimisation géométrique.

	Fréquence (cm^{-1})				Intensité relative			
Mode	42	43	46	47	42	43	46	47
Défaut	3163	3165	3181	3193	0.0766	0.0056	0.4392	0.3422
Tight	3166	3168	3183	3195	0.0505	0.0088	0.4643	0.3381

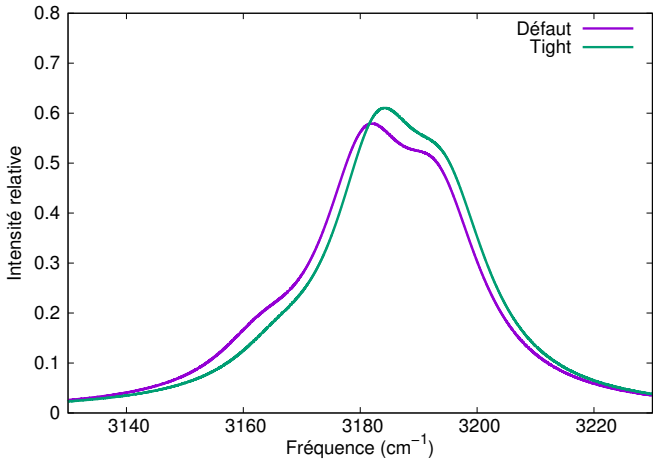


FIGURE 4.12 – Zone de *stretching* CH du spectre infrarouge harmonique normalisé du naphtalène obtenu avec la fonctionnelle B3LYP et une base aug-cc-pVDZ pour des géométries obtenues avec le critère de convergence par défaut et *Tight*.

utiliserons par défaut le critère de convergence *Tight* pour s'assurer d'avoir des résultats bien convergé.

Taile de la grille d'intégration DFT

Nous avons également étudié l'impact de la taille de la grille d'intégration de la DFT sur les résultats obtenus dans le cadre de calcul de spectre harmonique. Nous avons donc une nouvelle fois procédé à différents calculs de fréquence en B3LYP/aug-cc-pVDZ pour les différentes tailles de la grille d'intégration de la DFT détaillées dans la partie 3.4.8. On voit sur la figure 4.13 que dans le cadre de calculs harmoniques la taille de cette grille n'a qu'un impact limité sur les résultats. Pour les 3 plus grandes grilles on obtient des résultats pratiquement identiques, pour la plus petite, *Fine*, on observe une différence d'intensité relative maximale de l'ordre de 0,002 et une différence de fréquence de l'ordre de $1\,cm^{-1}$.

Tous ces benchmarks nous ont permis d'évaluer l'impact des différents paramètres (base électronique, critère de convergence, taille de la grille) sur les optimisations géométries et les calculs de fréquence harmonique. Cela nous permet de conclure que ce type de calculs doivent préféremment être effectués à l'aide d'une base possédant des fonctions diffuses, un critère de convergence *Tight* sur l'optimisation géométrique et avec une grille d'intégration *Ultra Fine* ou plus grande.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Tableau 4.9 – Fréquences en cm^{-1} et intensités relatives des modes actifs de *stretching* CH du naphtalène obtenues pour des calculs B3LYP/aug-cc-pVDZ avec différents critères de convergence pour l'optimisation géométrique.

	Fréquence (cm^{-1})				Intensité relative			
Mode	42	43	46	47	42	43	46	47
Fine	3164	3166	3182	3194	0.0750	0.0059	0.4411	0.3425
UltraFine	3163	3165	3181	3193	0.0767	0.0056	0.4392	0.3422
SuperFine	3163	3165	3181	3193	0.0756	0.0057	0.4399	0.3420
Barone	3163	3165	3181	3193	0.0756	0.0057	0.4399	0.3421

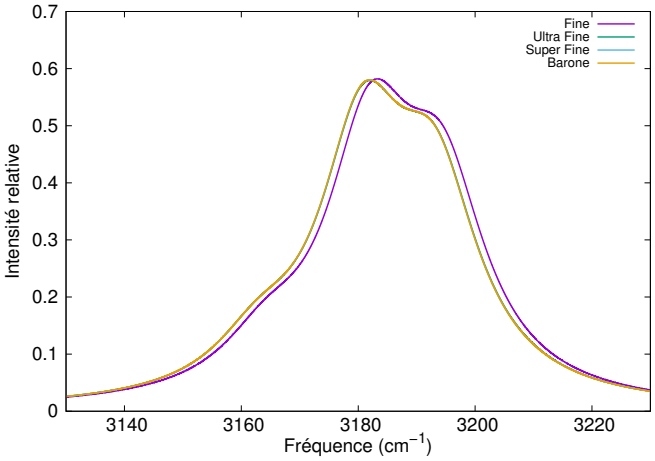


FIGURE 4.13 – Zone de *stretching* CH du spectre infrarouge harmonique normalisé du naphtalène obtenu avec la fonctionnelle B3LYP, une base aug-cc-pVDZ et différentes tailles de grille d'intégration pour la DFT dont celle utilisée par Barone. [49]

4.4.3 Analyse de l'impact du niveau de théorie sur le spectre infrarouge anharmonique

Comme pour les calculs harmoniques, nous effectuons toute une série de benchmarks sur les différents paramètres de nos calculs anharmoniques. Cette étape est presque plus cruciale que dans le cas harmonique, car les calculs anharmoniques sont plus compliqués et plus sensibles aux perturbations des paramètres extérieurs. [68]

Bases électroniques

Nous commençons à nouveau par étudier l'impact des bases sur nos calculs, on ne peut se contenter de reprendre les résultats obtenus pour les calculs harmoniques, car les temps de calcul sont beaucoup plus longs et il n'est pas possible d'utiliser toutes les bases que nous avons employées pour nos calculs harmoniques. En plus des bases de Dunning nous avons donc également utilisé des bases de Pople (4-31G, 6-31G et 6-31++G) plus petites.

Nous voyons sur la figure 4.14 que, logiquement, comme pour les calculs harmoniques, l'intensité est très dépendante de la base utilisée. On note cependant que l'effet est ici décuplé en raison du nombre important de bandes dans cette région. Aux fondamentaux du spectre harmoniques se rajoutent en effet des bandes de combinaison. En plus des changements importants d'intensité, on obtient des profils de spectre différents pour certaines bases en raison des changements de fréquence des différentes bandes. Ainsi, avec la base 4-31G, on distingue 3 pics différents alors qu'avec d'autres bases on en voit seulement 2 dont un pic principal

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

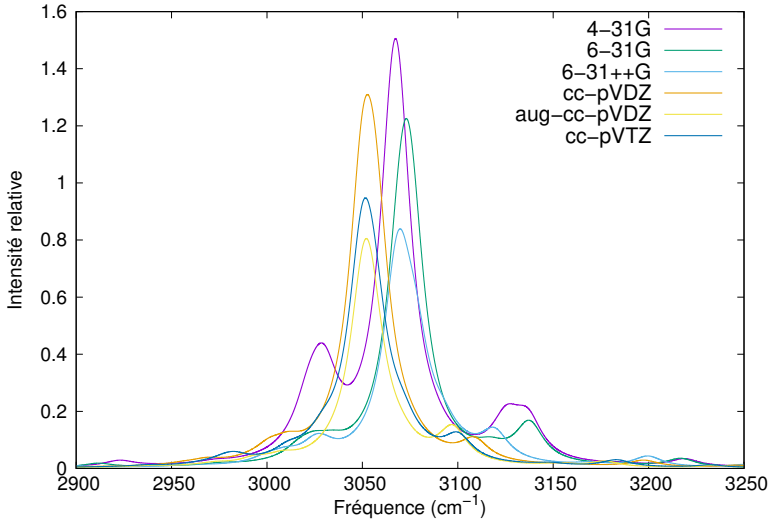


FIGURE 4.14 – Zone de *CH stretching* du spectre infrarouge anharmonique normalisé du naphtalène obtenu avec la fonctionnelle B3LYP et différentes bases.

élargi à la base. On retrouve en revanche presque à l'identique l'effet des bases comprenant des fonctions diffuses qui font converger les valeurs d'intensités à la baisse avec moins de fonctions de base. Le problème est qu'en augmentant la taille de la base on arrive vite à des temps de calcul très importants. Les temps de calcul pour l'optimisation de la géométrie suivie du calcul de fréquences anharmoniques sont visibles dans le tableau 4.10

Tableau 4.10 – Temps CPU de calcul pour l'optimisation géométrie et le calcul de fréquence anharmonique du naphtalène avec la fonctionnelle B3LYP et différentes bases.

Bases	Temps CPU de calcul (min)
4-31G	3616
6-31G	2812
6-31++G	8251
cc-pVDZ	10946
aug-cc-pVDZ	36984
cc-pVTZ	52128

Sur la base de ces résultats, il semble utile d'utiliser des bases contenants des fonctions diffuses, la base 6-31++G parait donner le meilleur ratio entre temps de calcul et convergence des résultats obtenus. Nous allons cependant voir par la suite que d'autres éléments viennent remettre cette conclusion en cause, c'est pourquoi dans la suite de nos benchmarks nous utiliserons principalement la base cc-pVDZ.

Critère de convergence de l'optimisation géométrique

Nous avons également renouvelé notre benchmark sur les critères de convergence dans le cas anharmonique avec des calculs B3LYP/cc-pVDZ dont les résultats sont visibles sur la figure 4.15 et dans les tables 4.11 et 4.12. Nous avons cette fois-ci testé les trois critères de convergence, car les calculs de spectre anharmoniques sont plus sensibles à la géométrie dans laquelle ils sont effectués en raison de toutes les dérivées nécessaires pour les calculs. Nous observons une différence non négligeable entre les calculs avec le critère par défaut et *Tight*, jusqu'à 3 cm^{-1} pour les fréquences et 0,02 pour l'intensité relative, on voit d'ailleurs une différence bien visible sur les spectres obtenus. En revanche, la différence est très mince

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

entre les critères de convergence *Tight* et *VeryTight*. Nous concluons que l'emploi du critère *Tight* est à conseiller, celle du critère *VeryTight* pouvant être choisie par précaution si le temps de calcul le permet, mais ne semble pas indispensable.

Tableau 4.11 – Fréquences en cm^{-1} des modes d'intérêt (fondamentaux et bandes de combinaison) du naphtalène obtenus pour des calculs de fréquences anharmoniques avec B3LYP/cc-pVDZ avec différentes grilles d'intégration.

Mode	14	42	40+32	46	47	35+39	37+38
Défaut	781	3007	3002	3046	3053	3059	3109
Tight	780	3009	3001	3049	3054	3058	3108
VeryTight	780	3009	3000	3049	3054	3058	3108

Tableau 4.12 – Intensités relatives des modes d'intérêt (fondamentaux et bandes de combinaison) du naphtalène obtenues pour des calculs de fréquences anharmoniques avec B3LYP/cc-pVDZ avec différentes grilles d'intégration.

Mode	42	40+32	46	47	35+39	37+38
Défaut	0.0483	0.0477	0.8152	0.6086	0.0508	0.0626
Tight	0.0283	0.0406	0.8394	0.5884	0.0442	0.0677
VeryTight	0.0281	0.0406	0.8348	0.5883	0.0443	0.0677

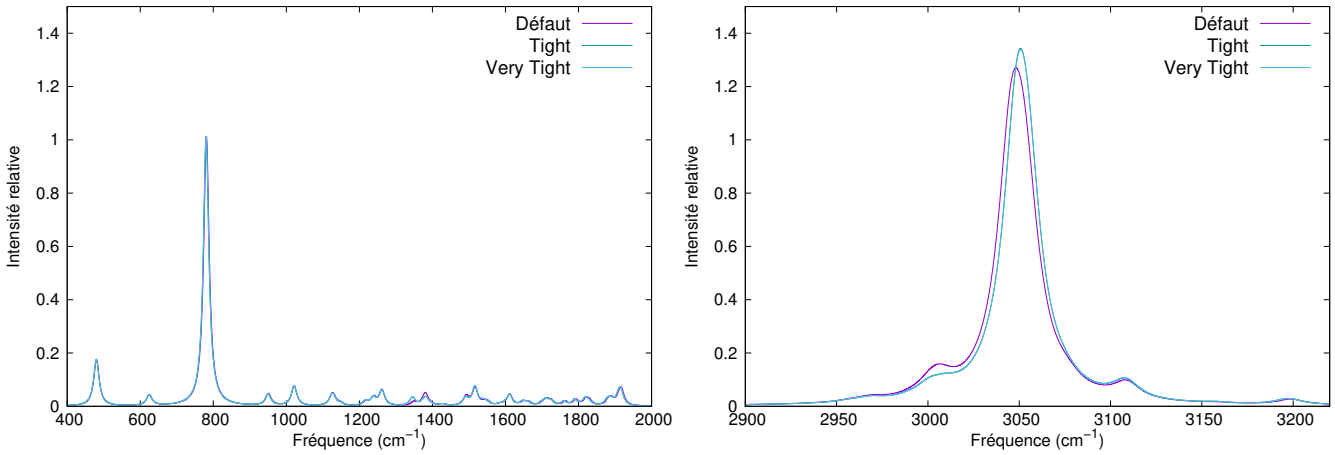


FIGURE 4.15 – Deux zones du spectre infrarouge anharmonique normalisé du naphtalène obtenu avec B3LYP/cc-pVDZ dans des géométries optimisées avec différents critères de convergence. Attention, les échelles en abscisse sur les deux graphiques sont différentes.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Taille de la grille d'intégration DFT

Comme pour les calculs harmoniques nous avons testé l'effet de la taille de la grille d'intégration de la DFT sur les calculs. Pour chaque taille de grille, nous avons donc effectué une optimisation géométrique suivie d'un calcul de spectre infrarouge anharmonique. Les tailles des différentes grilles ainsi que les temps CPU de calcul sont donnés dans le tableau 4.13. Les spectres obtenus sont visibles sur la figure 4.16 et les fréquences et intensités relatives pour les modes qui nous intéressent le plus sont données dans les tables 4.16 et 4.17.

Tableau 4.13 – Taille des grilles d'intégration et temps CPU pour une optimisation géométrique suivi d'un calcul de fréquences anharmoniques.

Nom	Enveloppes radiales	Points angulaire par enveloppe	Temps CPU de calcul (min)
Fine	75	302	2065
Ultra Fine	99	590	3307
Super Fine	175	974	6417
Barone	200	974	14179

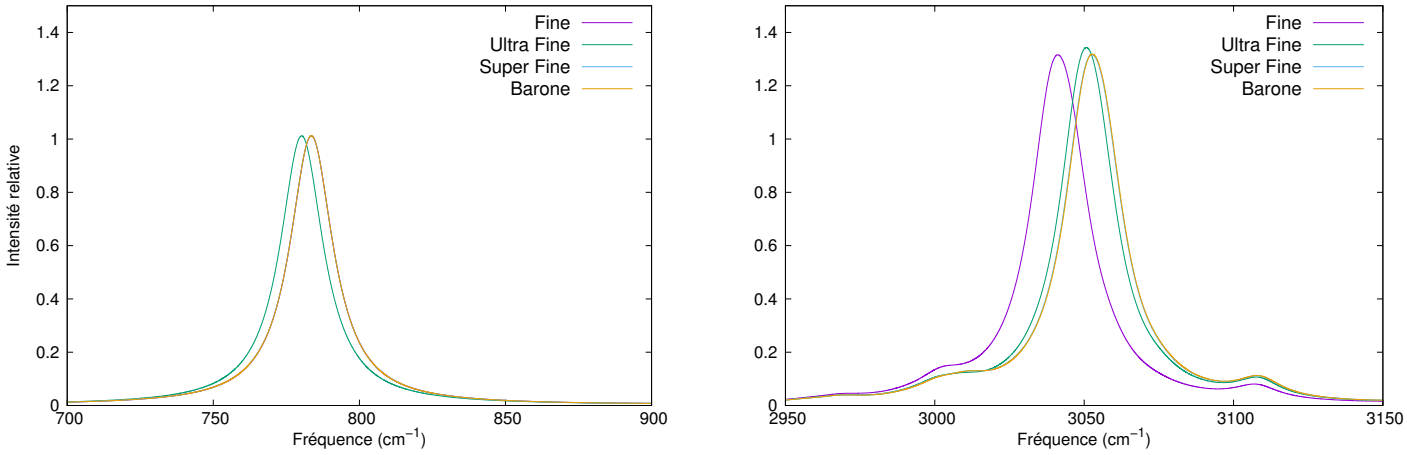


FIGURE 4.16 – Zones de *bending* CH et *stretching* CH du spectre infrarouge anharmonique normalisé du naphtalène obtenue avec B3LYP/cc-pVDZ pour différentes tailles de grille d'intégration pour la DFT dont celle utilisée par Barone. [49]

Tableau 4.14 – Fréquences en cm^{-1} des modes d'intérêt (fondamentaux et bandes de combinaison) du naphtalène obtenues pour des calculs de fréquences anharmoniques avec B3LYP/cc-pVDZ avec différentes grilles d'intégration.

Mode	14	42	40+32	46	47	35+39	37+38
Fine	784	3001	3003	3039	3045	3058	3108
UltraFine	780	3009	3001	3049	3054	3058	3108
SuperFine	784	3011	3001	3050	3057	3058	3109
Barone	784	3011	3001	3050	3057	3058	3109

Dans la région de *stretching* CH on voit que les résultats avec la grille *Fine* ne semblent pas convergées, ceux obtenus avec les trois autres grilles sont assez proches, comme nous l'avions déjà remarqué pour les calculs harmoniques. On note tout de même une plus grande différence entre les résultats entre *UltraFine*

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Tableau 4.15 – Intensités relatives des modes d'intérêt (fondamentaux et bandes de combinaison) du naphtalène obtenues pour des calculs de fréquences anharmoniques avec B3LYP/cc-pVDZ avec différentes grilles d'intégration.

Mode	42	40+32	46	47	35+39	37+38
Fine	0.0246	0.0390	0.8503	0.6070	0.0429	0.0504
UltraFine	0.0283	0.0406	0.8394	0.5884	0.0442	0.0677
SuperFine	0.0390	0.0405	0.8342	0.5924	0.0445	0.0710
Barone	0.0388	0.0405	0.8343	0.5913	0.0445	0.0713

par rapport à *SuperFine* et la grille utilisée par Barone [49], qui donnent toutes les deux des résultats très proches. On retrouve également des changements plus importants au niveau des fréquences que des intensités relatives, avec des changements pouvant aller jusqu'à $10\,\mathrm{cm}^{-1}$. Tout cela nous amène à conclure que l'utilisation de la grille *Fine* est à déconseiller et que si le temps de calcul le permet la grille *SuperFine* est à préférer, le temps de calcul étant beaucoup plus important avec la grille de Barone.

Pas pour la différenciation numérique

Dans le cadre des calculs VPT2, il nous faut calculer le potentiel sous la forme d'un QFF explicitée dans l'équation 4.12.

$$V = V^{(0)} + \frac{1}{2!}\sum_i \frac{\partial^2 V}{\partial Q_i^2} Q_i^2 + \frac{1}{3!}\sum_{i,j,k} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_i \partial Q_j \partial Q_k} Q_i Q_j Q_k + \frac{1}{4!}\sum_{i,j,k,l} \frac{\partial^4 V}{\partial Q_i \partial Q_j \partial Q_k \partial Q_l} Q_i Q_j Q_k Q_l \quad (4.12)$$

Il faut par conséquent calculer numériquement des dérivées partielles à l'aide d'une différenciation numérique et donc définir un pas pour cette différenciation. Gaussian16 laisse la possibilité de choisir une valeur N pour ce pas, qui vaudra alors $N \times 10^{-4}$ Å, la valeur par défaut pour les calculs VPT2 étant $N = 250$, donc 0,025 Å. Nous avons effectué des calculs de spectre infrarouge pour différentes valeurs de N, les résultats pour la région de *stretching* CH sont visibles sur la figure 4.17.

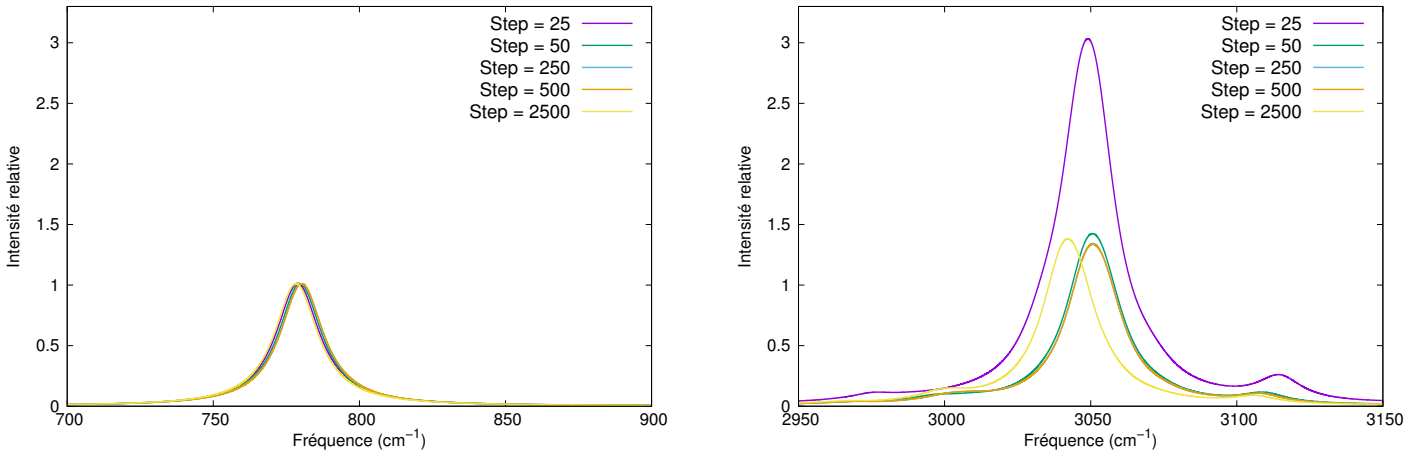


FIGURE 4.17 – Zones de *bending* CH et *stretching* CH du spectre anharmonique normalisé du naphtalène obtenu avec la fonctionnelle B3LYP, une base cc-pVDZ et une grille *Ultra Fine* pour différentes valeurs du pas d'intégration des dérivées numériques N.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Tableau 4.16 – Fréquences en cm^{-1} des modes (fondamentaux et bandes de combinaisons) d'intérêt du naphtalène obtenues pour des calculs de fréquences anharmoniques avec B3LYP/cc-pVDZ avec différents pas d'intégration.

Mode	14	42	40+32	46	47	35+39	37+38
25	779	3003	2975	3046	3052	3072	3115
50	780	3008	2997	3048	3054	3060	3110
250	780	3009	3001	3049	3054	3058	3108
500	780	3009	3001	3048	3054	3058	3108
2500	778	3001	2998	3040	3045	3056	3106

Tableau 4.17 – Intensités relatives des modes (fondamentaux et bandes de combinaisons) d'intérêt du naphtalène obtenus pour des calculs de fréquences anharmoniques avec B3LYP/cc-pVDZ avec différents pas d'intégrations.

Mode	42	40+32	46	47	35+39	37+38
25	0.0085	0.0507	1.4878	1.7132	0.0559	0.1922
50	0.0185	0.0410	0.8608	0.6605	0.0447	0.0770
250	0.0283	0.0406	0.8394	0.5884	0.0442	0.0677
500	0.0295	0.0407	0.8390	0.5889	0.0444	0.0680
2500	0.0364	0.0428	0.8580	0.6111	0.0496	0.0581

Nous observons que le pas d'intégration des dérivées numériques peut avoir un effet très important sur le résultats de nos calculs de fréquences anharmoniques avec des fréquences qui peuvent varier de près d'une dizaine de cm^{-1} et des intensités relatives qui peuvent être multipliées par un facteur 3 dans le cas d'un pas trop grand ou trop petit. Les résultats semblent convergé pour des valeurs de pas entre 250 et 500, 250 étant la valeur par défaut. Nous conseillons donc d'effectuer les calculs avec cette valeur par défaut et de faire des tests préalables si pour une raison quelconque le pas d'intégration doit être modifié.

Problèmes dans le calcul des dérivées partielles

Afin de définir plus précisément les valeurs idéales pour ces paramètres, nous nous sommes intéressés à leur impact sur un problème bien connu quand il s'agit de calculer des dérivées partielles. Certains algorithmes donnent des résultats différents pour un élément F_{ijk} (dérivé par rapport à la coordonnée i, puis la coordonnée j, puis la coordonnée k) et un élément F_{jik} (dérivé par rapport à la coordonnée j, puis la coordonnée i, puis la coordonnée k) alors que ces deux éléments sont théoriquement égaux. Dans Gaussian16, une ligne qui comporte un *WARNING* est alors affichée dans l'output. En comptant le nombre de ces avertissements en fonction de la taille de la grille et du pas d'intégration et essayant de minimiser ce nombre nous avons pu établir les valeurs idéales pour ces deux paramètres dans ce type de calcul. Les résultats sont visibles dans le tableau 4.18. On remarque clairement que, parmi celles que nous avons testées, la taille de pas optimale pour limiter le nombre de ces *WARNING* est 250. L'influence de la grille semble moins importante sur ce problème, même si on constate encore une fois que la grille *Fine* est sans doute trop petite et donne des résultats de moins bonne qualité. Au dessus de cela, on n'observe pas de diminution systématique avec l'augmentation de la taille de la grille.

Ces résultats nous confortent dans notre choix d'une grille *Ultra Fine* ou *Super Fine* et d'un pas d'intégration de 250. En analysant la liste des modes impliqués dans les calculs des constantes de force donnant des *WARNING* pour les calculs avec ce pas d'intégration et ces deux grilles on ne trouve aucun des trois modes les plus importants pour notre étude, les modes de *stretching* CH 46 et 47 et le mode de *bending* CH 14. Pour les calculs avec la grille *Super Fine* un des *WARNING* implique le mode 42,

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Tableau 4.18 – Nombre de *WARNING* pour un calcul VPT2 de fréquences anharmoniques du naphtalène en fonction de la taille de la grille et du pas de différenciation numérique

N \ Grille	Fine	Ultra Fine	Super Fine	Barone
25	32	39	34	33
50	54	32	50	50
250	8	4	5	6
500	15	11	10	10
2500	851	836	841	841

un mode actif de *stretching* CH mais on peut voir dans les tables 4.16 et 4.17 que si les résultats pour ce mode différent entre la grille *Ultra Fine* et *Super Fine* le changement est du même ordre de grandeur que celui des autres modes. Nous concluons donc que, même si ce problème de *WARNING* ne doit pas être totalement ignoré, avec les paramètres que nous avons choisis il n'affecte pas nos calculs de manière significative.

4.5 Influence de la correction longue portée

Une fois ces benchmarks effectués, nous avons procédé à notre étude en utilisant les paramètres optimaux déterminés. Dans un premier temps, nous nous sommes concentrés sur le spectre harmonique. En effet même si pour reproduire avec la plus grande exactitude possible un spectre expérimental, il est indispensable de sortir de l'approximation harmonique et d'y apporter des corrections anharmoniques,ces calculs sont beaucoup plus coûteux, il devient rapidement très compliqué de les mettre en œuvre quand la taille du système ou de la base que l'on souhaite employer augmente. C'est pourquoi il reste nécessaire de pouvoir obtenir des résultats harmoniques de la meilleure qualité possible. Cette première approche nous a permis de nous rendre compte de l'effet sur les intensités obtenues dans la zone de *stretching* CH d'un élément de la DFT, la correction longue portée.

4.5.1 Comparaison de fonctionnelles

Nous avons d'abord procédé à une série de calculs de spectres infrarouges harmoniques du naphtalène avec les fonctionnelles SVWN, PBE, LC-PBE, BLYP, LC-BLYP, B3LYP, CAM-B3LYP, B3LYPD3, B971, M06HF, ωB97XD, TPSSh et B2PLYPD3. Nous avons choisi d'utiliser une base aug-cc-pVTZ, un critère de convergence *Tight* pour l'optimisation géométrique et une grille d'intégration *Ultra Fine*. Les résultats pour la zone de *stretching* CH sont visibles sur la figure 4.18 et les valeurs pour les deux modes les plus intenses (46 et 47) sont présentées dans le tableau 4.19. Nous avons choisi de laisser de côté les deux autres modes actifs de *stretching* CH (41 et 42), car leur intensité est négligeable devant celles des modes 46 et 47.

On s'aperçoit qu'on obtient des résultats très différents d'une fonctionnelle à l'autre. Les fréquences obtenues s'étalent sur près de $200\,\mathrm{cm}^{-1}$, entre $\sim 3095\,\mathrm{cm}^{-1}$ et $\sim 3275\,\mathrm{cm}^{-1}$ et surtout les intensités relatives, la donnée qui nous intéresse, varient grandement. Pour le mode 46 cela s'étend de 0,0731 à 0,5655 et pour le mode 47 de 0,0795 à 0,4376. Sur le spectre on a donc une intensité de la bande qui varient globalement entre 0,1 et 0,8. Nous en revenons ici à la richesse, mais aussi la complexité, de la DFT, nous disposons d'une grande quantité de fonctionnelles qui peuvent donner des résultats très différents, il doit donc être possible d'en trouver une qui convient pour notre étude. Le problème est qu'il est très difficile de savoir quelle est la meilleure fonctionnelle car il n'y a pas d'améliorations systématiques [58]. On peut imaginer que certaines fonctionnelles récentes doivent donner de meilleurs résultats que les plus anciennes, on peut notamment écarter les LSDA et les GGA, mais il est difficile de s'avancer plus que cela à ce stade. Même si une fonctionnelle donne un résultat reproduisant avec fidélité les données expérimentales,

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Tableau 4.19 – Fréquences en cm^{-1} et intensités relatives des deux modes actifs les plus intenses de *stretching* CH du naphtalène (46 et 47) obtenues pour des calculs avec différentes fonctionnelles et une base aug-cc-pVTZ.

	Fréquence (cm^{-1})		Intensité relative	
Mode	46	47	46	47
SVWN	3107	3120	0.1822	0.1270
PBE	3106	3118	0.4399	0.3367
LC-PBE	3238	3120	0.1473	0.0839
BLYP	3096	3107	0.5655	0.4376
LC-BLYP	3231	3242	0.1854	0.1121
B3LYP	3176	3187	0.4470	0.3325
CAM-B3LYP	3200	3211	0.3446	0.2434
B3LYPD3	3175	3187	0.4482	0.3325
B971	3169	3181	0.3959	0.2998
M06HF	3275	3286	0.0731	0.0795
ωB97XD	3096	3107	0.3890	0.3027
TPSSh	3170	3182	0.5318	0.4083
B2PLYPD3	3197	3210	0.3926	0.3137

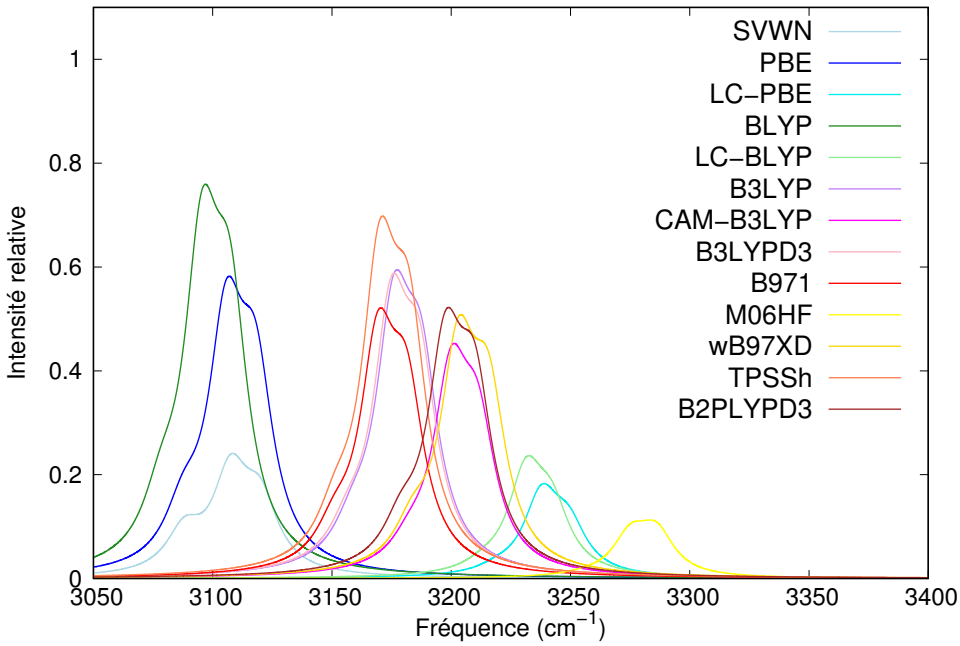


FIGURE 4.18 – Zone de *stretching* CH du spectre infrarouge harmonique du naphtalène pour différentes fonctionnelles avec une base aug-cc-pVTZ.

cela peut être dû à des artifices mathématiques ou à des compensations d'erreurs et cela n'implique pas forcément que cette fonctionnelle sera la plus à même de décrire correctement la physique de notre système. De plus, comme nous l'avons vu précédemment, on ne peut se satisfaire d'essayer de reproduire des données expérimentales à l'aide de spectre harmonique puisque les spectres expérimentaux sont anharmoniques.

À ce stade de notre étude ce qui doit nous guider n'est donc pas d'obtenir la bonne intensité, mais plutôt de comprendre l'impact des différents « ingrédients » inclus dans les fonctionnelles sur l'intensité relative du pic de *stretching* CH et lesquels sont utiles à une description fidèle de la physique du système.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Dans ce cadre, l'un de ses « ingrédients » a retenu notre attention, la correction à longue portée. Si l'on garde uniquement les fonctionnelles corrigées à longue portée et leurs équivalents non corrigés (figure 4.19), on voit clairement que la correction à longue portée a pour effet de diminuer l'intensité relative du pic de *stretching CH*.

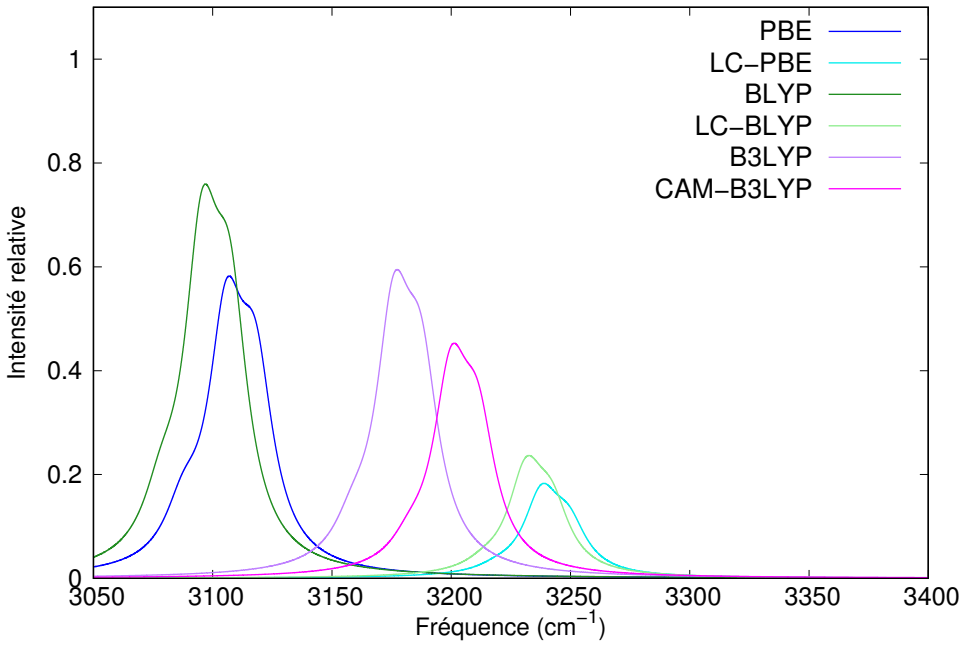


FIGURE 4.19 – Zone de *stretching* CH du spectre infrarouge harmonique normalisé du naphtalène pour des fonctionnelles corrigées à longue portée et leurs équivalents non corrigés avec une base aug-cc-pVTZ.

C'est particulièrement flagrant quand on applique la correction longue portée LC à des fonctionnelles GGA comme PBE ou BLYP, si on se réfère au tableau 4.19 on constate une diminution de l'intensité relative de l'ordre de 66% de la valeur sans LC pour le mode 46 et $\sim$ 75% pour le mode 47. Dans le cas de fonctionnelles hybrides, comme B3LYP et sa version modifiée contenant la correction longue portée, CAM-B3LYP, la diminution est moindre, mais également présente, de l'ordre de $\sim$ 25% de l'intensité B3LYP pour les modes 46 et 47. Nous souhaitons vérifier quelle zone du spectre est la plus affectée par cette correction longue portée, pour cela nous présentons les spectres non normalisés sur la figure 4.20 et les intensités dans le tableau 4.20. Nous voyons ici que l'intensité de la bande de *bending* CH (mode 14) est ici moins affectée par la correction longue portée que celles des bandes de *stretching* CH (mode 46 et 47). Contrairement au cas des bases électroniques de la figure 4.8 où nous avions une forte augmentation de l'intensité du mode 14 qui accentuait, après normalisation, la diminution de l'intensité relative obtenue pour les modes de *stretching* CH, ici l'effet le plus important est bien dans la zone de *stretching* CH. En effet, la correction LC appliquée à PBE et BLYP fait baisser l'intensité du mode 46 de $\sim$ 63% et du mode 47 de $\sim$ 71% alors qu'elle n'augmente l'intensité du mode 14 que de $\sim$ 11%. De B3LYP à CAM-B3LYP nous avons une diminution de l'intensité du mode 46 de 21% et du mode 47 de 25% et une augmentation du mode 14 de seulement 3%. Nous en déduisons donc que la correction longue portée a principalement un effet sur les modes de *stretching* CH.

Ces résultats nous poussent à dire que la correction longue portée pourrait aider à fournir des résultats de meilleure qualité pour les spectres infrarouges des HAP. Pour s'en assurer, il nous faut vérifier que la diminution de l'intensité provient d'une meilleure description de la physique du système. Il nous faut donc étudier pourquoi l'intensité diminue de cette façon et en quoi la correction à longue portée est responsable de cette diminution.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Tableau 4.20 – Intensité en km mol^{-1} des modes 14, 46 et 47 obtenus pour des calculs avec différentes fonctionnelles et une base aug-cc-pVTZ.

	Intensité (km mol^{-1})		
Mode	14	46	47
PBE	107.38	47.23	36.15
LC-PBE	119.66	17.63	10.04
BLYP	105.70	59.78	46.25
LC-BLYP	118.14	21.90	13.24
B3LYP	112.49	50.28	37.41
CAM-B3LYP	115.63	39.84	28.14

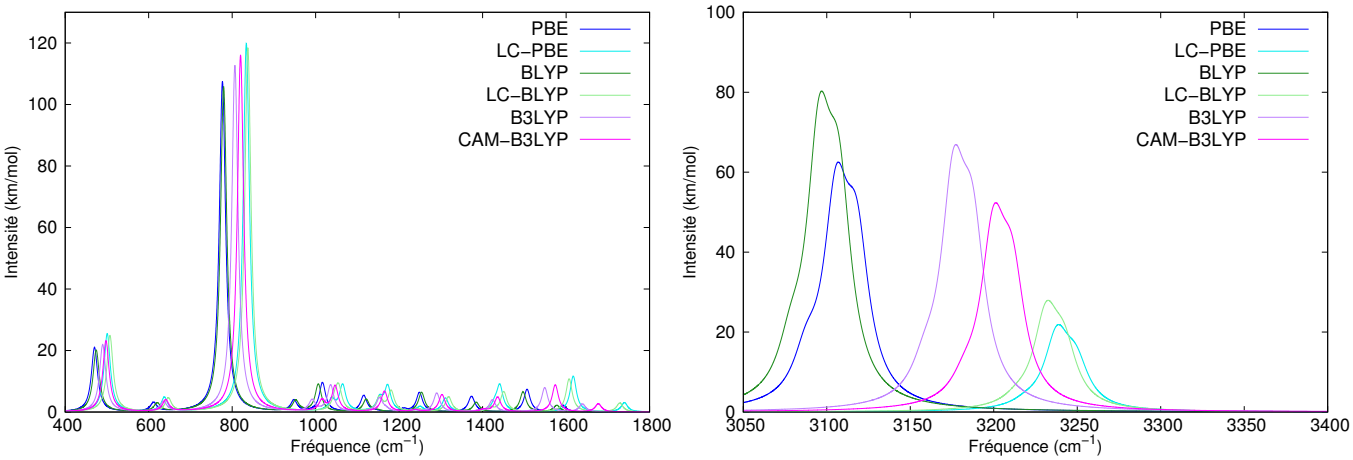


FIGURE 4.20 – Deux zones du spectre infrarouge harmonique non normalisé du naphtalène obtenu pour des fonctionnelles corriées à longue portée et leurs équivalents non corrigés avec une base aug-cc-pVTZ. Attention, les échelles en abscisse sur les deux graphiques sont différentes.

4.5.2 Évolution du moment dipolaire électrique

Pour cela, nous commençons par chercher plus précisément l'origine de cette diminution dans la description de notre système, nous avons vu dans la section 2.4 que l'intensité d'une bande infrarouge est liée à la variation de moment dipolaire le long de la coordonnée normale associée au mode de vibration de la bande infrarouge. En première approximation, l'intensité d'un mode n s'exprime en fonction du carré de la dérivée du moment dipolaire μ par rapport à la coordonnée normale Q_n :

$$I_n \propto \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_n}\right)^2 \frac{1}{m_n} \tag{4.13}$$

avec m_n la masse réduite associée au mode n. Nous avons donc commencé par vérifier que la diminution de l'intensité se traduisait bien par une moindre variation du moment dipolaire lors du mouvement de vibration associé aux modes actifs de *stretching* CH. Les deux modes les plus actifs de *stretching* CH du naphtalène sont les modes 46 et 47 en notation par fréquence (17 et 29 en notation par symétrie, voir tableau 4.4), les vecteurs de déplacement représentant les mouvements de vibration associés à ces deux modes sont visibles sur la figure 4.21.

Pour étudier la variation du moment dipolaire durant ces mouvements de vibration nous avons donc généré des géométries du naphtalène déplacées selon ces vecteurs à l'aide la formule 4.14. [119]

$$\vec{R}_i = \vec{R}_{eq} + f_i \times u_i \times \Delta\vec{R}_i \tag{4.14}$$

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

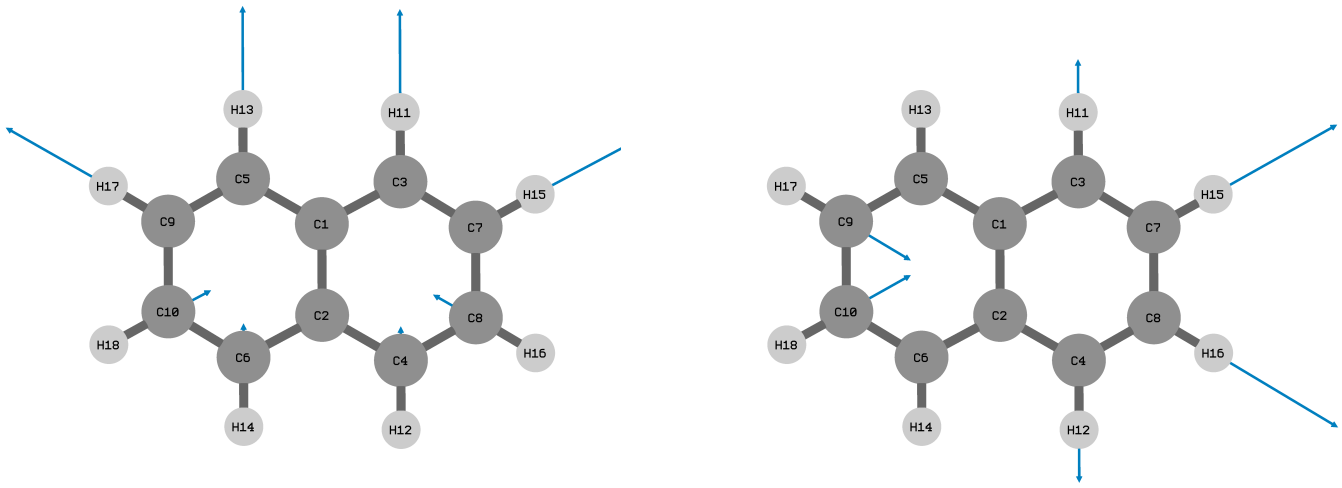


FIGURE 4.21 – Vecteurs de déplacement associés aux vibrations des modes 46 (gauche) et 47 (droite) du naphtalène.

Nous partons de la géométrie d'équilibre $\vec{R}_{eq}$ qui est la géométrie dans laquelle nous avons effectué le calcul de fréquence. Nous appliquons ensuite une déformation avec un facteur f_i que l'on fait varier pour obtenir une série de géométries de plus en plus déplacées, nous utilisons un facteur de normalisation u_i qui permet d'obtenir des déplacements sensiblement uniformes en prenant en compte la fréquence et la masse réduite, il s'exprime :

$$u_i = \frac{1}{a_0}\sqrt{\frac{10 \times \hbar \mathcal{N}_A}{2\pi c m_i \nu_i}} \tag{4.15}$$

où m_i et ν_i sont la masse réduite et la fréquence associées au mode de vibration i et $\mathcal{N}_A$ le nombre d'Avogadro. Nous avons choisi d'utiliser les masses réduites et les fréquences obtenues avec B3LYP/aug-cc-pVTZ pour générer nos géométries.

Nous avons ainsi généré 5 géométries déplacées par mode et effectué un simple calcul ponctuel pour chacune de ces géométries en reprenant les fonctionnelles corrigées longue portée et leurs équivalents non corrigés avec une base aug-cc-pVTZ. Tous les calculs sont faits sur des géométries identiques pour faciliter la comparaison. Cela nous permet de visualiser l'évolution du moment dipolaire de la molécule selon la coordonnée normale associée au mode et donc d'estimer $\frac{\partial \mu}{\partial Q}$. Les résultats de ces calculs pour les modes 46 et 47 sont visibles sur la figure 4.22 et pour le mode 14, le mode de *bending* CH qui sert à normaliser le spectre, sur la figure 4.23

Nous retrouvons exactement le comportement auquel on s'attendait. La variation est plus importante, dans le cas des modes de *stretching* CH, pour les fonctionnelles non corrigées, qui présentent une plus grande intensité, et moins importante pour les fonctionnelles corrigées à longue portée. Comme nous regardons les intensités relatives, nous vérifions également le comportement du mode 14, les écarts entre les fonctionnelles sont bien moindres que pour les modes 46 et 47 et on a un comportement inverse avec les fonctionnelles corrigées à longue portée qui occasionnent une variation légèrement plus importante. Pour visualiser cela, nous avons calculé la pente des courbes d'évolution du moment dipolaire, ce qui nous donne une approximation de $\frac{\partial \mu}{\partial R}$. Nous avons comparé le carré de cette valeur pour les différentes fonctionnelles en prenant comme référence B3LYP (équation 4.16) et nous avons fait la même chose pour les intensités des pics de *stretching* CH (équation 4.17). Nous additionnons les résultats pour les modes 46 et 47 car ils sont très proches en fréquence et apparaissent donc dans le même pic sur les spectres, ces résultats sont visibles sur la figure 4.24, on observe bien des rapports très semblables pour toutes les fonctionnelles.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

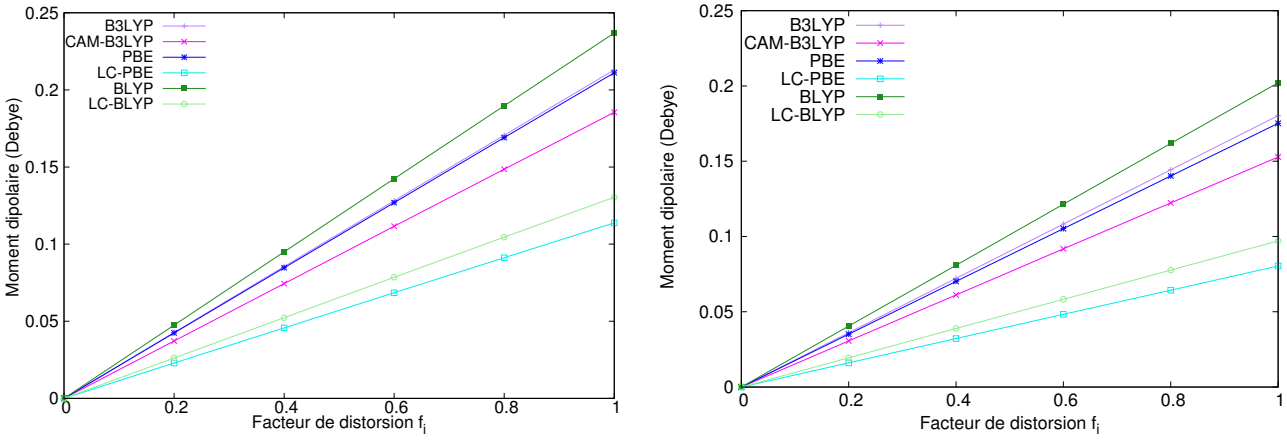


FIGURE 4.22 – Évolution du moment dipolaire du naphtalène lors de la vibration associée au mode 46 (gauche) et 47 (droite) pour différentes fonctionnelles.

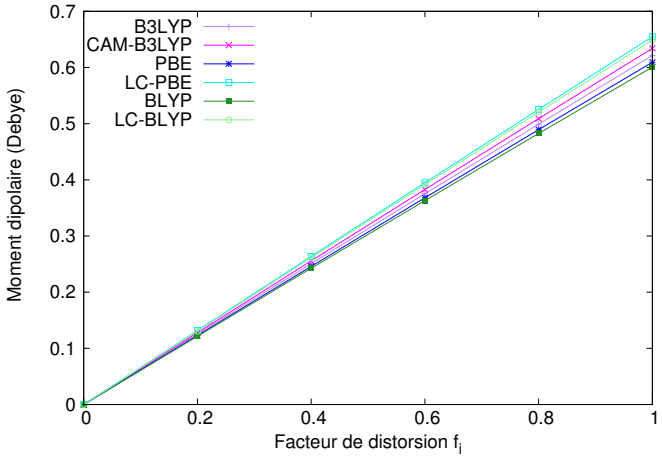


FIGURE 4.23 – Évolution du moment dipolaire du naphtalène lors de la vibration associée au mode 14 pour différentes fonctionnelles.

$$\frac{\left(\frac{\partial\mu}{\partial Q_{46}}^2+\frac{\partial\mu}{\partial Q_{47}}^2\right)_{fct}}{\left(\frac{\partial\mu}{\partial Q_{46}}^2+\frac{\partial\mu}{\partial Q_{47}}^2\right)_{B3LYP}} \tag{4.16}$$

$$\frac{(I_{46}+I_{47})_{fct}}{(I_{46}+I_{47})_{B3LYP}} \tag{4.17}$$

Au final, nous constatons bien que les différences d'intensités observées proviennent de changement dans la variation du moment dipolaire de la molécule lors des mouvements de vibration. Nous observons également que la correction longue portée a un effet bien plus important pour les mouvements de *stretching* CH que pour le mouvement de *bending* CH du mode 14 que nous utilisons pour normaliser le spectre.

4.5.3 Évolution des charges électrostatiques

L'étape suivante est de comprendre pourquoi l'évolution du moment dipolaire est différente d'une fonctionnelle à l'autre, le moment dipolaire total du naphtalène est nul quand la molécule est à l'équilibre en raison de sa symétrie, mais lors des mouvements de vibrations associées aux modes normaux elle peut en acquérir un selon un ou plusieurs axes cartésiens. Le moment dipolaire total d'une molécule $\vec{\mu}$ est

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

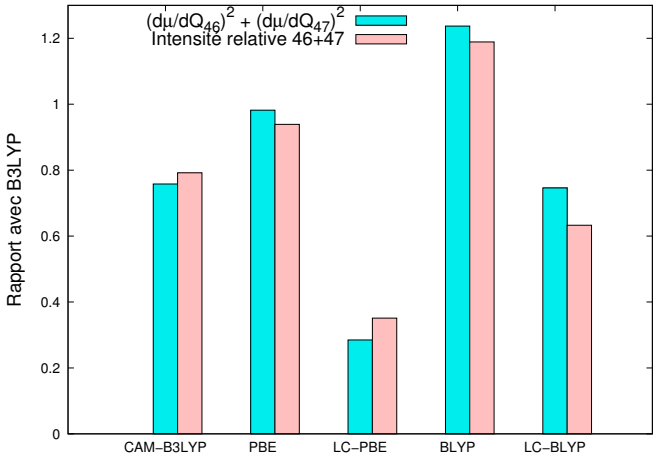


FIGURE 4.24 – Rapport des valeurs de $(\frac{\partial \mu}{\partial Q})^2$ et des intensités IR additionnés pour les mode 46 et 47 entre les différentes fonctionnelles utilisées et la fonctionnelle B3LYP.

calculé comme le produit de la charge q qui correspond à la valeur absolue de la charge électronique (ou des noyaux comme nous sommes dans une molécule neutre) de la molécule et du vecteur $\vec{d}$ orienté du barycentre des charges négatives au barycentre des charges positives.

$$\vec{\mu} = q\vec{d} \tag{4.18}$$

À l'équilibre, les deux barycentres sont confondus, mais lors du mouvement de vibration la répartition des charges est modifiée et peut donc induire un moment dipolaire. C'est donc à cette répartition de charges et à son évolution pendant les mouvements de vibrations que nous allons nous intéresser. Pour cela nous reprenons donc le même principe que pour les calculs du moment dipolaire en générant des géométries déformées selon les vecteurs des modes normaux de *stretching* CH, mais cette fois-ci nous suivons les charges électrostatiques partielles sur les différents atomes de la molécule. Avant de commencer notre discussion, précisons le vocabulaire que nous allons employer, dans une molécule c'est la charge électronique qui peut être modifiée lors des mouvements, c'est-à-dire une charge négative. Ainsi un atome qui « gagne des électrons » verra sa charge diminuer, pour mieux coller à la physique nous parlerons ici de « gagner de la charge électronique » quand la charge d'un atome diminue et d'en perdre quand sa charge augmente.

Il existe différentes méthodes pour calculer les charges électrostatiques atomiques dans les calculs de structure électronique, il est possible d'utiliser directement les charges dites de Mulliken issues des coefficients de la LCAO (voir section 3.2.4). Cette méthode a cependant plusieurs inconvénients, notamment sa grande dépendance à la base utilisée. C'est pourquoi nous privilégions une autre méthode qui consiste à ajuster le potentiel moléculaire électrostatique calculée à partir des charges atomiques sur celui obtenu dans le calcul de structure électronique. Les charges atomiques servent alors de paramètres d'ajustement, on appelle ces méthodes ESP (*ElectroStatic Potential*). Il existe plusieurs façons de procéder à cet ajustement, nous en avons utilisé deux. La plus « classique », celle de Merz-Singh-Kollman [120] obtenue dans Gaussian 16 avec le mot clef pop=MK et une plus récente de Hu, Lu et Yang [121] obtenue avec pop=HLY. La principale différence entre les deux façons de procéder est que HLY définit la fonction qui va servir à l'ajustement sur l'espace entier de la molécule et non simplement sur une grille de points, ce qui rend les résultats bien plus stables vis-à-vis des rotations et des changements de géométries.

On peut voir sur la figure 4.25 une comparaison entre ces deux méthodes, on observe bien la plus grande stabilité de la méthode HLY qui donne des résultats qui évoluent de manière linéaire avec la déformation de la géométrie contrairement à la méthode MK dont le comportement est moins systématique. Cependant, on observe également un certain nombre de géométries pour lesquelles les résultats ne sont pas du tout cohérents avec ceux des géométries voisines. On peut attribuer ces résultats a des problèmes de convergence

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

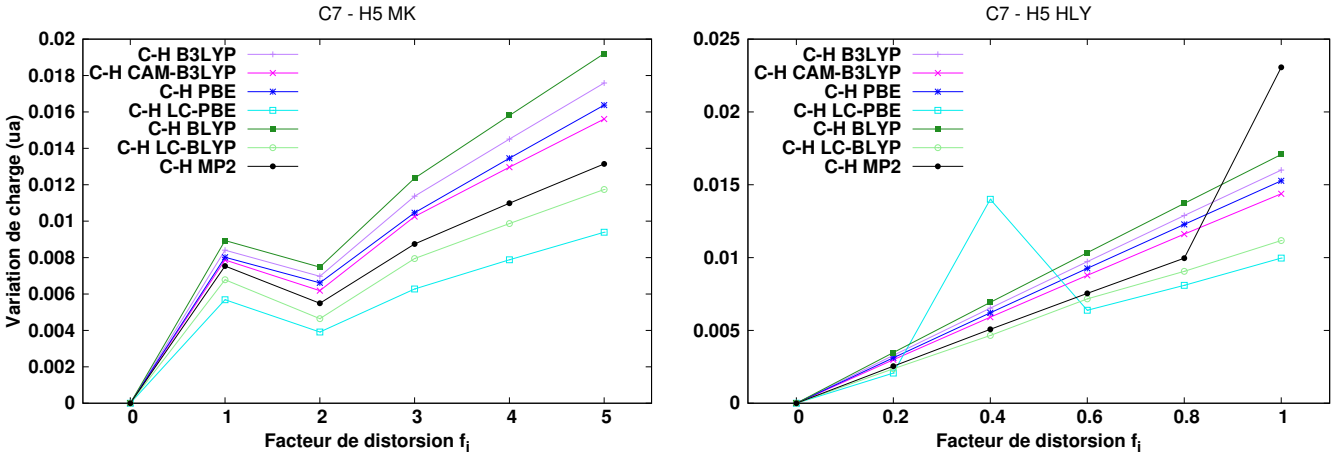


FIGURE 4.25 – Comparaison entre les charges obtenus avec la méthode MK (gauche) et (HLY) droite.

de l'ajustement effectué. Nous choisissons tout de même d'utiliser la méthode HLY pour nos calculs en ignorant ces points problématiques par une méthode qui sera détaillée par la suite.

Nous avons vu que, à l'équilibre, le moment dipolaire du naphtalène est nul, mais cela ne veut pas dire que les charges sont réparties de manière totalement uniforme dans la molécule, la répartition en question est visible sur la figure 4.26.

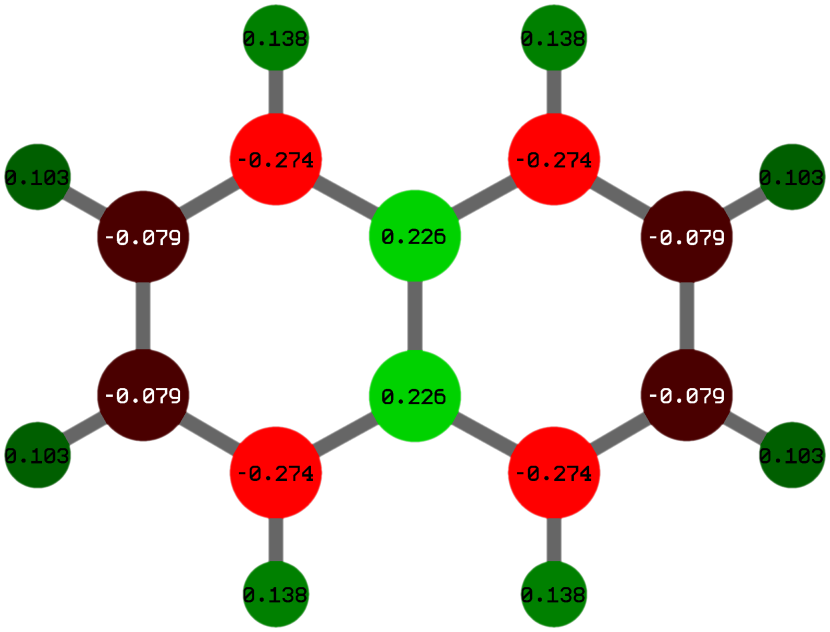


FIGURE 4.26 – Répartition des charges HLY (e) au sein du naphtalène dans sa géométrie d'équilibre calculées en B3LYP/aug-cc-pVTZ. La couleur indique la charge de chaque noyau, vert pour une charge positive et rouge pour une charge négative.

Les atomes de carbones centraux C1 et C2 sont largement chargés positivement de 0,226 e (donc dépeuplés en électrons) alors que les autres sont chargés négativement, soit fortement, $-0{,}274\,e$ pour C3, C4, C5 et C6, soit plus légèrement, $-0{,}079\,e$ pour C7, C8, C9 et C10. Tous les hydrogènes sont chargés positivement dans des proportions semblables, ceux aux « extremités » (H15, H16, H17, H18) de 0,138 e et les autres (H11, H12, H13, H14) de 0,103 e. En regardant comment ces charges évoluent entre l'équilibre ($f_i = 0$) et la géométrie la plus déformée pour les modes 46 et 47 ($f_i = 1$) (figure 4.27) on observe des phénomènes semblables. Prenons l'exemple du mode 46, dans la partie gauche de la molécule les

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

hydrogènes perdent de la charge électronique au profit des carbones dont ils se rapprochent alors que l'inverse se produit dans la partie droite où les hydrogènes s'éloignent des carbones. Les carbones centraux eux ne subissent presque aucune modification de leur charge. Mais les paires carbone - hydrogène ne fonctionnent pas en circuit fermé, la charge électronique perdue par un des atomes au sein de ces paires n'est pas égale à celle récupérée par l'autre atome. Si on regarde plus globalement avec les valeurs arrondies de la figure 4.27, à gauche les hydrogènes perdent 0,040 e et les carbones gagnent $-0{,}038\,e$ et à droite les hydrogènes gagnent $-0{,}038\,e$ et les carbones perdent 0,036 e. Si on fait les comptes, la partie gauche de la molécule à subit une modification de sa charge de $0{,}002\,e$ et la partie droite de $-0{,}002\,e$, on a donc bien apparition d'un dipôle. Pour le mode 46 on retrouve un comportement similaire, mais en séparant la molécule de manière horizontale en une partie haute et une partie basse.

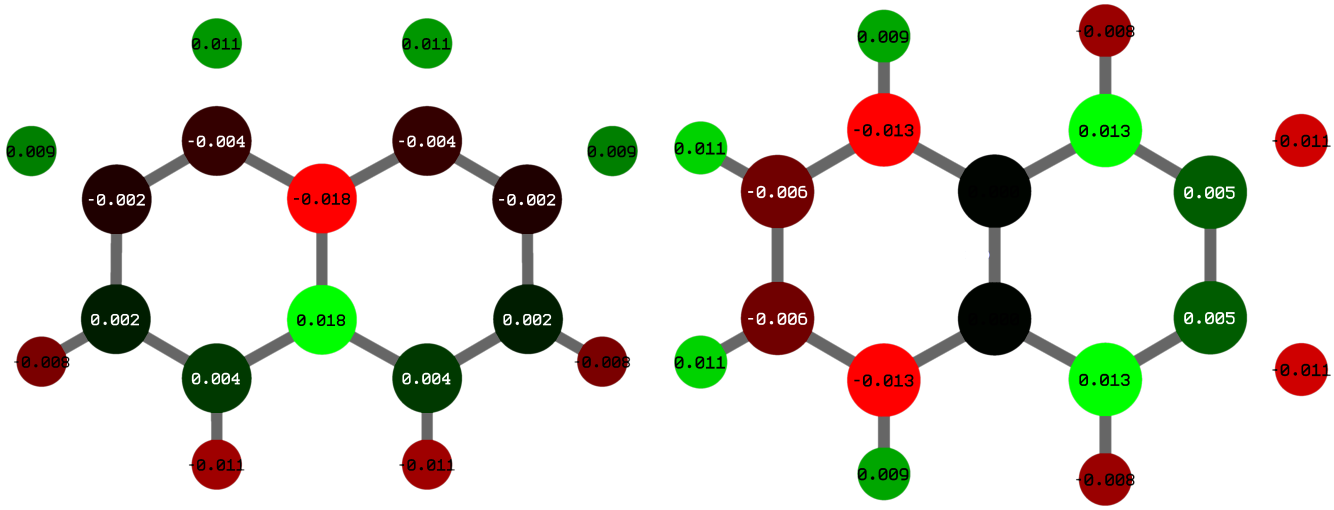


FIGURE 4.27 – Variation des charges atomiques (e) du naphtalène lors du mouvement de vibration associé au mode 46 (droite) et 47 (gauche) calculées avec B3LYP/aug-cc-pVTZ. La couleur indique la charge de chaque noyau, vert pour une charge positive et rouge pour une charge négative.

Comme nous nous intéressons particulièrement aux modes de *stretching* CH, nous décidons de regarder plus en détail la répartition des charges dans les couples C-H et notamment la différence de charge entre les deux atomes. Nous avons vu que ces systèmes ne fonctionnent pas en circuit fermé et les étudier séparément peut donc s'avérer trompeur. Mais les modes qui nous intéressent sont composés de mouvement de *stretching* au sein de ces paires, il est donc important de comprendre ce qu'il s'y passe. Le naphtalène est composé de 18 atomes, ce qui fait beaucoup de charges à suivre pour chaque géométrie, heureusement toutes ne vont pas nous intéresser pour notre étude. Nous négligeons ainsi les deux atomes centraux qui ne sont liés à aucun hydrogène, ils sont de toute façon pratiquement immobiles durant les mouvements de *stretching* CH. En regardant les mouvements de vibration de la figure 4.21 on devine que pour le mode 46 le moment dipolaire apparaitra selon l'axe vertical et pour le mode 47 selon l'axe horizontal. Il nous suffit donc de nous intéresser aux atomes dont le mouvement va contribuer à amener une différence dans la répartition des charges de la molécule selon l'axe le long duquel va apparaitre le moment dipolaire. De plus la symétrie des mouvements de vibration rend inutile l'étude de certains atomes du fait de leurs comportements équivalents à d'autres. Ainsi pour le mode 46 il nous suffit d'étudier les paires C3-H1 (équivalente aux paires C4-H2, C5-H3 et C6-H2) et C7-H5 (équivalente aux paires C8-H6, C9-H7 et C10-H8), mais on voit que la contribution de C3-H1 sera bien plus importante que celle de C7-H5 car sa composante verticale est plus grande. Pour le mode 47 on peut se contenter de la paire C7-H5.

Nous utilisons donc la méthode HLY pour obtenir les charges électrostatiques, afin de présenter des courbes cohérentes malgré les problèmes de convergence qui sont discutés précédemment, nous avons choisi d'effectuer plus de calculs (50 points) et de nous débarrasser des points incohérents. Pour éliminer les points, on utilise un script Python qui vérifie qu'un point est dans la continuité des deux précédents avec un certain seuil de tolérance que l'on fixe manuellement. Cette méthode ne nous assure pas parfaitement d'enlever uniquement des points erronés ni de tous les enlever, mais comme il s'agit au final d'obtenir des

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

courbes de tendances sur nombre important de points les résultats obtenus restent satisfaisants vis-à-vis de nos objectifs, comme on peut le voir sur la figure 4.28.

Sur la figure 4.29 on voit l'évolution de la différence de charge entre le carbone et l'hydrogène (la charge de l'hydrogène est soustraite à celle du carbone) pour le couple C3-H1 dans le cas du mode 46 et le couple C7-H5 dans le cas du mode 47. La valeur à l'équilibre est soustraite à toutes les valeurs pour que toutes les courbes commencent à zéro et soient ainsi plus faciles à comparer, en réalité la différence de charges n'est pas nulle à l'équilibre. Sur ces graphiques on retrouve exactement le même comportement que pour l'évolution du moment dipolaire au niveau de la différence entre les fonctionnelles, avec une variation moindre dans le cas des fonctionnelles corrigées à longue portée. La similarité entre la figure 4.22 et 4.29 est évidente. Nous avons également procédé à quelques calculs MP2 avec le mot clef Density=MP2 qui nous permet de calculer la densité électronique correspondant à nos énergies MP2, cette méthode étant dénuée du problème de *Self-Interaction Error* explicité dans la section 3.4.3, nous nous attendons à ce qu'elle donne une tendance plus correcte. Nous observons effectivement que les fonctionnelles corrigées à longue portée donnent des résultats s'approchant plus de ceux de MP2 que leurs homologues non corrigées.

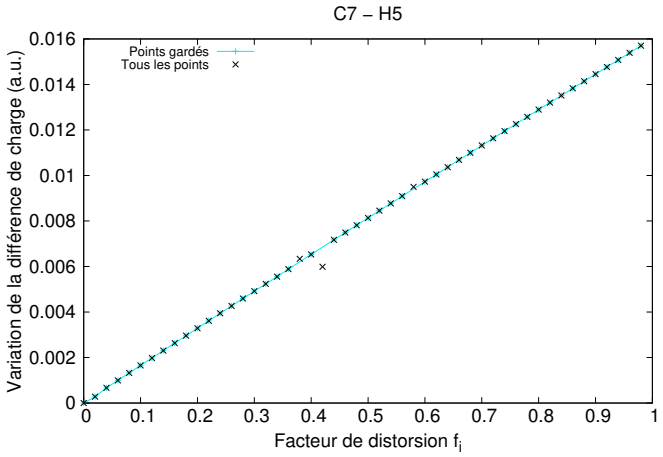


FIGURE 4.28 – Résultat du processus d'élimination des points hors tendance des courbes d'évolution de la différence de charges entre le carbone et l'hydrogène

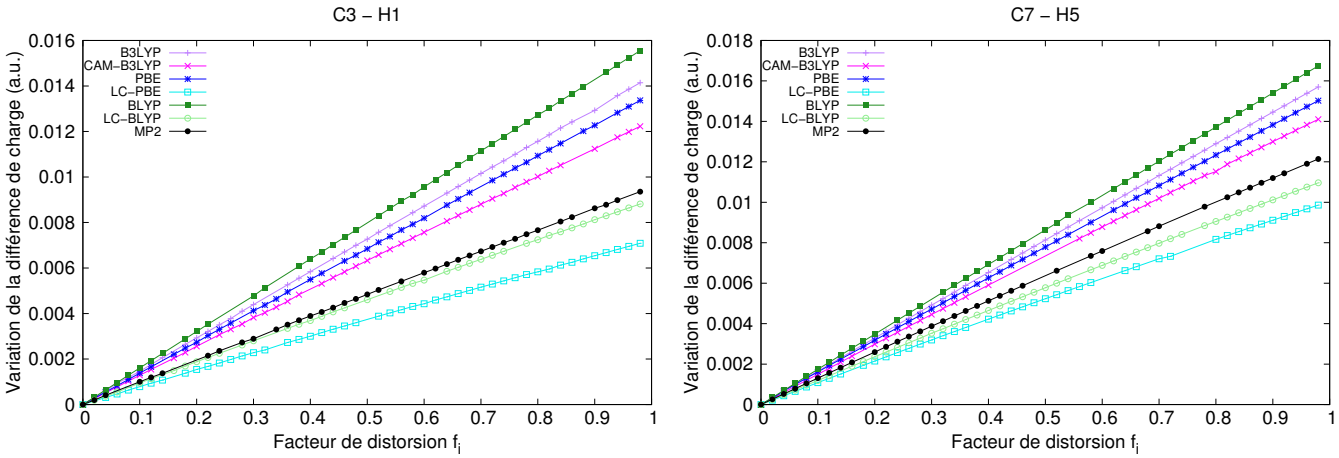


FIGURE 4.29 – Évolution de la différence de charges entre le carbone et l'hydrogène sur la paire C3-H1 lors du mouvement de vibration associé au mode 46 (gauche) et sur la paire C7-H5 lors du mouvement de vibration associé au mode 47 (droite)

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Nous pouvons donc conclure que c'est effectivement dans la description de la répartition de charges entre le carbone et l'hydrogène lors du mouvement de *stretching* CH que réside la différence entre les fonctionnelles corrigées et non corrigés, ce qui se répercute sur le calcul du moment dipolaire total et donc de l'intensité de la bande.

4.5.4 Parallèle avec les charges fractionnelles

Les effets de la correction longue portée sur certaines propriétés des molécules ou des atomes ont déjà été étudiés par le passé et nous pouvons nous appuyer sur des résultats cohérents avec les nôtres et pouvant nous apporter un éclairage. Nous allons ici mettre en avant une étude de Vydrov *et al.* [122] de 2007 sur les charges fractionnelles. Dans cet article, les auteurs présentent, entre autres, le cas d'un atome de carbone qui peut avoir un nombre fractionnel d'électrons. Il a été montré théoriquement que l'énergie de ce type de système évolue de manière linéaire entre les deux énergies pour un nombre d'électrons entier supérieur et inférieur, obtenues avec le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique [123].

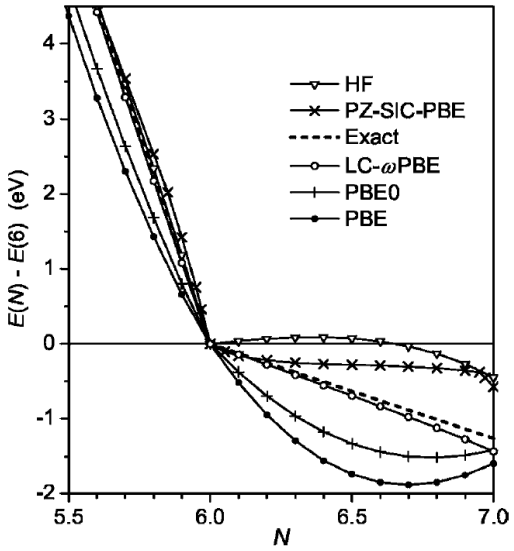


FIGURE 4.30 – Énergie d'un atome de carbone en fonction du nombre d'électrons N, les courbes exactes sont obtenues à partir du potentiel d'ionisation et de l'affinité électronique expérimentale. Graphique tiré de [122].

Mais les calculs effectués avec différentes méthodes donnent généralement des résultats très éloignés de ce qui est attendu. Les fonctionnelles PBE (GGA), PBE0 (hybride) ainsi que Hartree-Fock donnent tous des comportements non linéaires très éloignés de la variation d'énergie attendue entre 6 et 7 électrons. La fonctionnelle PZ-SIC-PBE, une version modifiée de PBE pour corriger la SIE, présente un comportement presque linéaire, mais éloigné de la courbe exacte, la fonctionnelle LC-ωPBE [124] par contre donne une variation linéaire avec des énergies très proches de ce qui est attendu. C'est une fonctionnelle hybride se basant sur PBE et corrigée à longue portée (contrairement à LC-PBE qui est juste une correction de la fonctionnelle GGA PBE), en termes d'intensité du pic de *stretching* CH elle donne des résultats intermédiaires entre PBE et LC-PBE comme on peut le voir sur la figure 4.31.

La correction longue portée, qui élimine en grande partie le problème la SIE et donne un comportement asymptotique correcte à grande distance, décrit donc bien mieux les variations d'énergie lors de l'ajout ou la perte d'un électron par un atome. On peut extrapoler en rapprochant cette situation de celles où deux atomes liés dans une molécule s'écartent ou se rapprochent (mouvement de *stretching*) et voient leurs charges modifiées. Il semble donc que la correction longue portée permette une meilleure description de la répartition des charges au sein de la molécule lors des mouvements de *stretching* CH, ce qui conduit à de meilleurs calculs de la variation du dipôle total et donc à des intensités plus proches des valeurs expérimentales pour les bandes infrarouges associées à ce type de mouvements.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

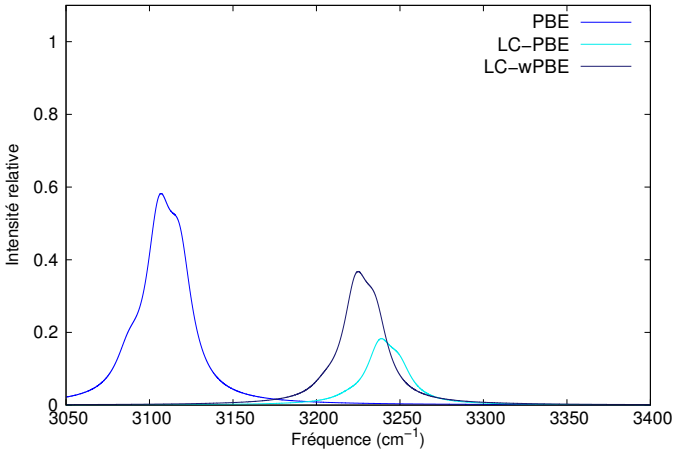


FIGURE 4.31 – Zone de *CH stretching* spectre infrarouge harmonique du naphtalène pour PBE, LC-PBE et LC-ωPBE

4.5.5 Influence du paramètre de mélange μ

Nous l'avons vu dans les sections 3.4.5 et 4.2.2, la correction longue portée du potentiel de Coulomb consiste à mélanger les résultats DFT à courte portée et WFT à longue portée. Dans le cas de la correction LC qu'on a utilisée appliquée aux fonctionnelles PBE et BLYP, la fonction utilisée pour le mélange est :

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - \mathrm{erf}\,(\mu r_{12})}{r_{12}} + \frac{\mathrm{erf}\,(\mu r_{12})}{r_{12}} \tag{4.19}$$

Le paramètre μ va contrôler ce mélange, il est possible de le faire varier dans Gaussian 16. Par défaut sa valeur est de 0.47, nous avons effectué des calculs de spectres infrarouges harmoniques pour différentes valeurs de μ. L'effet des variations de μ sur le mélange est illustré sur la figure 4.32.

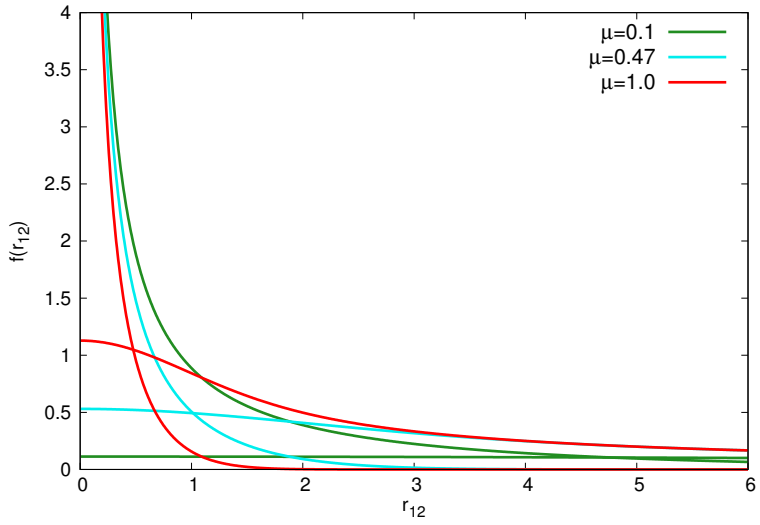


FIGURE 4.32 – Fonctions utilisées pour le mélange dans la correction longue portée LC tracées avec différents paramètres μ.

Nous choisissons cette fois-ci de ne pas normaliser les spectres infrarouges afin de pouvoir déterminer si les effets de la variation de μ sont identiques dans les différentes zones du spectre ou si certaines sont plus affectées que d'autres. Comme les calculs sont effectués avec la même base et la même fonctionnelle on

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

peut s'attendre à obtenir des résultats proches nous permettant une comparaison directe sans recourir à la normalisation. Les valeurs de fréquences et d'intensités des modes qui nous intéressent pour les différents calculs sont données dans le tableau 4.21 et les spectres correspondant à certains de ces calculs sont visibles sur la figure 4.33.

Tableau 4.21 – Fréquences en cm^{-1} et intensités en $km\,mol^{-1}$ des modes d'intérêt du naphtalène obtenues pour des calculs LC-PBE/aug-cc-pVDZ avec différentes valeur de μ.

	Fréquence (cm^{-1})			Intensité ($km\,mol^{-1}$)		
Mode	14	46	47	14	46	47
PBE	777	3106	3118	107.38	47.23	36.15
$\mu = 0.001$	777	3106	3118	107.38	47.21	36.14
$\mu = 0.1$	778	3115	3128	110.96	33.54	26.54
$\mu = 0.2$	786	3124	3137	113.92	28.01	20.11
$\mu = 0.4$	821	3203	3214	117.95	19.35	11.41
$\mu = 0.47$	834	3238	3249	119.66	17.62	10.04
$\mu = 0.6$	854	3298	3309	123.02	16.29	9.12
$\mu = 0.8$	875	3362	3373	127.51	17.17	10.01
$\mu = 1.0$	886	3397	3408	130.54	19.46	11.96
$\mu = 1.4$	893	3420	3431	133.30	23.72	15.58
$\mu = 2.0$	894	3424	3435	134.26	26.94	18.35

Nous observons bien une influence du paramètre μ sur toutes les régions du spectre, l'effet n'est cependant pas le même partout. Au niveau de la zone de *stretching* CH on observe d'abord une diminution de l'intensité des deux modes les plus intenses (46 et 47) avec l'augmentation de μ jusqu'à un minimum vers $\mu = 0.6$, ensuite l'intensité augmente à nouveau. Pour le mode de *bending* CH 14, le plus intense du spectre, on a uniquement une augmentation de l'intensité avec l'augmentation de μ. Les proportions de ces variations sont également différentes, entre $\mu = 0.2$ et $\mu = 0.6$ on a une diminution de l'intensité des modes 46 et 47 de l'ordre de 50% alors que l'augmentation de l'intensité du mode 14 n'est que 8%. Pour ce qui est des fréquences on observe une augmentation globale dans toutes les zones du spectre avec l'augmentation de μ. Cette augmentation est globalement proportionnelle à la valeur de la fréquence, entre le calcul PBE (qui correspond à $\mu = 0$) et $\mu = 2.0$ la fréquence du mode 14 augmente de 15% tandis que les fréquences des modes 46 et 47 augmentent de 10%.

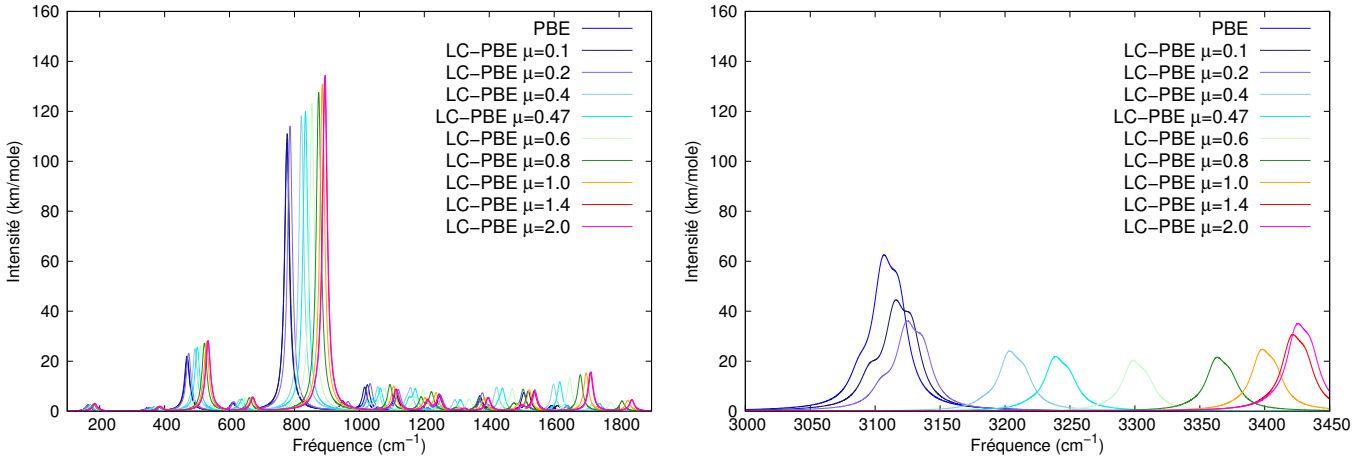


FIGURE 4.33 – Deux zones du spectre harmonique infrarouge non normalisé du naphtalène obtenu avec une base aug-cc-pVTZ et la fonctionnelle LC-PBE avec dffiérente valeurs du paramètre μ. Attention, les échelles en abscisse sur les deux graphiques sont différentes.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Pour mieux se rendre compte des tendances dans les changements d'intensité des différents modes, nous traçons directement les intensités en fonction de μ sur la figure 4.34. On observe bien l'augmentation de l'intensité du mode 14 d'un côté et la diminution puis l'augmentation de celles des modes 46 et 47. En traçant le rapport entre les deux on obtient une diminution très rapide pour les μ faibles, on observe bien le minimum autour de $\mu = 0.6$ puis une augmentation lente vers les grands μ. Ce comportement semble logique car quand μ est faible le passage de la méthode courte portée DFT à la méthode longue portée WFT se fait pour des distances courtes entre les particules, donc des zones où l'énergie et les autres grandeurs physiques varient fortement. Inversement pour un μ grand le passage se fera à de grandes distances où les variations d'énergie et des autres grandeurs physiques sont plus faibles.

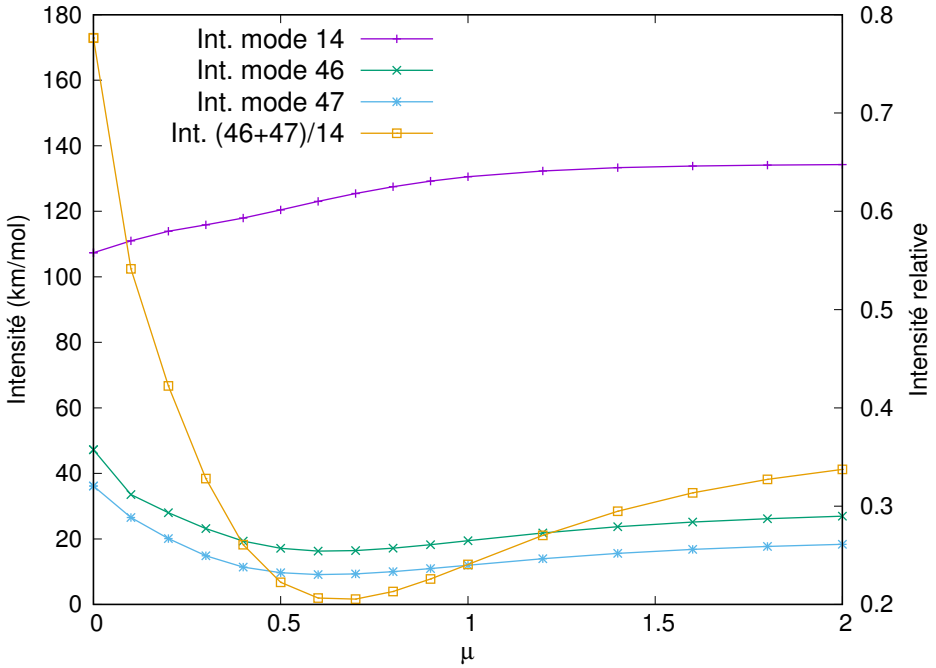


FIGURE 4.34 – Variation des intensités des modes 14, 46 et 47 du naphtalène obtenues en LC-PBE/aug-cc-pVTZ en fonction du paramètre μ de la correction longue portée

Dans notre étude nous avons montré l'utilité de la correction longue portée pour les calculs de spectres infrarouges des HAP, mais nous voyons ici que l'effet produit dépend de manière importante de la valeur du paramètre μ. Dans les différentes fonctionnelles ce paramètre dispose d'une valeur par défaut déterminée de manières différentes, souvent en ajustant sa valeur pour reproduire un certain ensemble de données expérimentales [125]. Dans le cas de l'étude d'un phénomène particulier sur un type de système particulier, les spectres infrarouges des HAP par exemple, il peut donc être utile d'optimiser à nouveau la valeur de ce paramètre pour reproduire ce qui nous intéresse. [126]

4.5.6 Spectres anharmoniques

Notre étude harmonique sur le problème de la surestimation de l'intensité de la bande de *stretching* CH du naphtalène nous a permis de mieux comprendre les raisons derrière ce phénomène et de mettre en évidence les effets de la correction longue portée des fonctionnelles de DFT et du paramètre μ dans ce cas de figure. Pour aller plus loin, nous avons décidé d'étudier ces phénomènes dans le cadre de calculs anharmoniques, car ceux-ci sont indispensables pour reproduire avec une plus grande exactitude les spectres expérimentaux, qui sont par essence anharmoniques. Ces calculs nous permettent de corriger les fréquences et intensités obtenues et également de prendre en compte les bandes de combinaison. Ces dernières sont désignées par un label $i+j$ avec i et j les deux modes combinés. Les études de spectres infrarouges de HAPs se basent donc de plus en plus sur des méthodes prenant en compte l'anharmonicité. Nous voulons par conséquent montrer que nos résultats sont également valables dans le cadre de ces calculs. Nous présentons

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

ici des résultats obtenus avec la base cc-pVDZ en évitant les bases contenant des fonctions diffuses pour des raisons explicitées dans la section 4.7. Nous utilisons 4 fonctionnelles, B3LYP, CAM-B3LYP, PBE et LC-PBE qui, d'après nos résultats précédents, devraient suffire à nous indiquer si l'on retrouve le même comportement. Sur la figure 4.35, qui présente la région de *stretching* CH, on observe bien les mêmes effets de diminution de l'intensité en présence de la correction à longue portée.

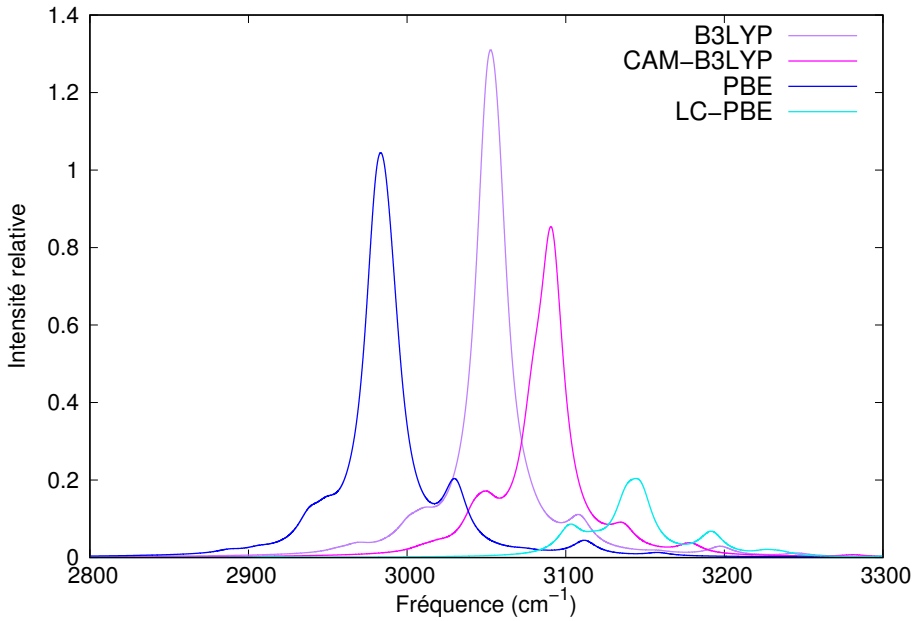


FIGURE 4.35 – Zone de *stretching* CH du spectre anharmonique infrarouge du naphtalène obtenu avec différentes fonctionnelles et une base cc-pVDZ

En regardant les résultats plus en détail pour les fréquences et intensités des bandes les plus intenses de la région de *stretching* CH dans les tables 4.22 et 4.23 on observe tout de même des différences de comportement avec le cas anharmonique. Les bandes de combinaisons qui se retrouvent dans la région de *stretching* CH ne présentent pas systématiquement une diminution de leur intensité avec la correction longue portée, ce comportement est logique puisque les modes qui la composent ne sont pas associés à des mouvements de *stretching* CH et nous avons vu que cette diminution était caractéristique de ce type de mouvements. On remarque également une instabilité beaucoup plus grande sur les fréquences obtenues entre les différentes fonctionnelles, la bande de combinaison $35 + 39$ par exemple n'a pas du tout la même position par rapport aux autres bandes d'un calcul à l'autre. Malgré cela, on retrouve bien la diminution de l'intensité sur les deux fondamentaux les plus intenses de *stretching* CH, les modes 46 et 47 avec l'introduction de la correction longue portée. Une diminution encore plus importante puisque de B3LYP à CAM-B3LYP on a une diminution de 25% pour le mode 46 et de 60% pour le mode 47 alors que de PBE à LC-PBE on observe des diminutions de respectivement 80% et 70%.

4.6 Généralisation des résultats

Afin d'établir le domaine de validité de nos résultats, nous avons ensuite décidé d'étendre notre étude à d'autres systèmes dans le but de voir si l'on retrouve les mêmes phénomènes dans les différents cas. Notre objectif étant d'étudier l'impact des méthodes, et particulièrement de la correction longue portée, sur l'étude des spectres infrarouges des HAP de manière générale il est logique de vérifier que les effets que nous avons constatés restent valables en dehors du cas particulier du naphtalène. Nous avons également choisi d'étudier des systèmes différents qui n'ont pas forcément un intérêt astrophysique direct contrairement aux HAP mais qui nous permettent de mieux comprendre les mécanismes entrant en compte dans le phénomène étudié.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Tableau 4.22 – Fréquences en cm^{-1} des bandes (fondamentaux et bandes de combinaisons) les plus intenses de la région de *stretching* CH du naphtalène obtenues pour des calculs de fréquences anharmoniques avec une base cc-pVDZ et différentes fonctionnelles.

Mode	40+32	42	46	47	35+39	37+38
B3LYP	3001	3011	3050	3057	3058	3109
CAM-B3LYP	3050	3050	3091	3079	3136	3179
PBE	2949	2938	2980	2986	2975	3030
LC-PBE	3192	3102	3138	3147	3236	3304

Tableau 4.23 – Intensités relatives des bandes (fondamentaux et bandes de combinaison) les plus intenses de la région de *stretching* CH du naphtalène obtenues pour des calculs de fréquences anharmoniques avec une base cc-pVDZ et différentes fonctionnelles.

Mode	40+32	42	46	47	35+39	37+38
B3LYP	0.0405	0.0388	0.8287	0.5895	0.0444	0.0706
CAM-B3LYP	0.0617	0.0135	0.6236	0.2295	0.0500	0.0253
PBE	0.0502	0.0596	0.5637	0.4499	0.0146	0.1562
LC-PBE	0.0560	0.0616	0.1119	0.1340	0.0080	0.0025

4.6.1 Méthane et benzène

Nous commençons par reproduire la même étude sur deux molécules qui ne sont pas des HAP mais qui possèdent également des liaisons C-H pour vérifier si l'on retrouve bien le même comportement à tous les niveaux (intensité, moment dipolaire, charges électrostatiques). Nous cherchons ainsi à savoir si ces comportements sont caractéristiques des liaisons C-H en elles-mêmes ou s'ils n'apparaissent que pour des structures plus particulières. Nous choisissons pour cela deux molécules de petite taille qui nous assurent des temps de calcul plus courts, le méthane (CH_4) qui est composé de 5 atomes et dont toutes les liaisons sont entre un carbone et un hydrogène et le benzène (C_6H_6) qui comporte 12 atomes et qui peut s'apparenter à un HAP avec un seul cycle (donc pas un HAP puisque le P signifie **poly**cyclique). La géométrie des deux molécules est visible sur la figure 4.43.

FIGURE 4.36 – Géométries d'équilibre du méthane (T_d, gauche) et du benzène (D_{6h}, droite)

Nous effectuons une étude similaire à celle du naphtalène, avec un calcul de spectre infrarouge harmonique, des calculs pour étudier la variation du moment dipolaire et la variation des charges partielles sur certains couples carbone - hydrogène. Nous utilisons la même base aug-cc-pVTZ. Nous commençons donc par calculer le spectre harmonique de ces deux molécules.

Les spectres de ces molécules, visibles sur la figure 4.37, présentent des similarités avec celui du naphtalène, on retrouve notamment les mêmes types de transition, même si les molécules plus petites possèdent

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

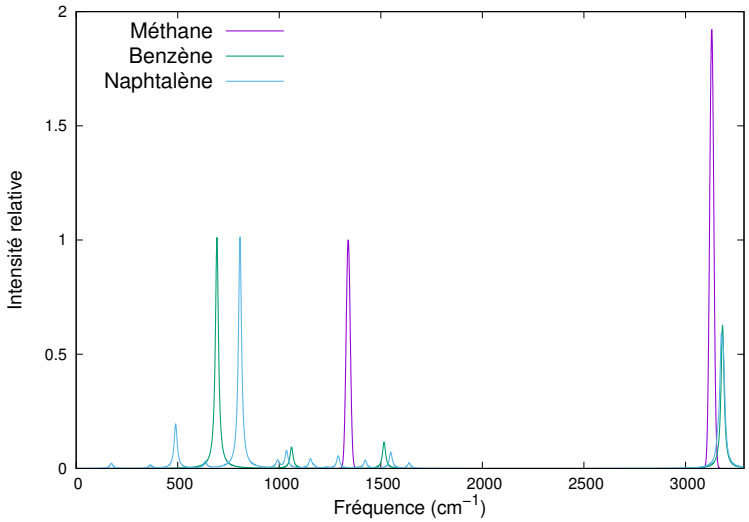


FIGURE 4.37 – Spectres infrarouges harmoniques normalisés du méthane, benzène et naphtalène obtenus avec B3LYP/aug-cc-pVTZ

moins de degrés de liberté et donc moins de modes normaux. Le méthane possède $3 \times 5 - 6 = 9$ modes normaux, dont 3 sont inactifs dans l'infrarouge, mais elle présente uniquement deux bandes au sein de son spectre qui sont chacune dégénérée 3 fois. Une des transitions correspond à des mouvements de *bending* CH et l'autre a des mouvements de *stretching* CH. Le benzène possède, lui, $3 \times 12 - 6 = 30$ modes normaux dont seulement 7 sont actifs dans l'infrarouge. Comme certaines bandes sont également dégénérées il n'y en a que 4 dont les 2 plus intenses sont également associées à des mouvements de *bending* CH et *stretching* CH. Sur les spectres, nous retrouvons bien à chaque fois les deux bandes les plus intenses dans les mêmes zones. Les fréquences de vibrations des modes de *bending* CH sont assez différentes d'une molécule à l'autre, mais sont tout de même identifiables et celles des modes de *stretching* CH sont presque identiques. Nous pouvons donc normaliser toutes les bandes à celle de *bending* CH pour comparer les résultats entre les molécules. Nous procédons comme pour le naphtalène en calculant le spectre harmonique infrarouge des deux molécules avec les différentes fonctionnelles.

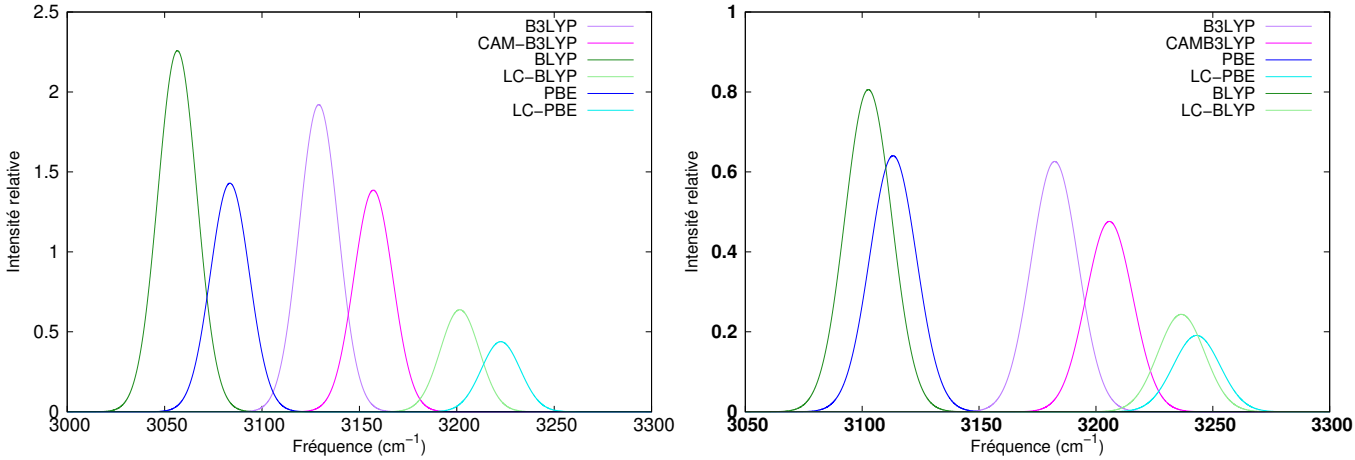


FIGURE 4.38 – Zone de *stretching* CH des spectres infrarouges harmoniques normalisés du méthane (gauche) et benzène (droite) obtenus avec une base aug-cc-pVTZ pour des fonctionnelles corrigées à longue portée et leurs équivalents non corrigés.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Tableau 4.24 – Fréquences en cm^{-1} et intensités relatives des modes actifs de *stretching* CH du méthane et du benzène obtenus pour des calculs avec différentes fonctionnelles et une base aug-cc-pVTZ.

Mode	Méthane 7		Benzène 28	
	Fréquence (cm^{-1})	Intensité relative	Fréquence (cm^{-1})	Intensité relative
B3LYP	3129	0.6403	3182	0.3131
CAM-B3LYP	3157	0.4620	3206	0.2380
BLYP	3057	0.7527	3103	0.4029
LC-BLYP	3202	0.2127	3237	0.1218
PBE	3084	0.4765	3113	0.3203
LC-PBE	3223	0.1461	3243	0.0955

Le résultat est visible sur la figure 4.38 et on observe clairement la diminution de l'intensité de la bande de *stretching* CH pour les fonctionnelles corrigées à longue portée. Pour le benzène, on retrouve des résultats extrêmement similaires à ceux du naphtalène en termes d'intensités des différentes fonctionnelles. Pour le méthane, on a de légères différences comme l'intensité de la fonctionnelle PBE qui est plus proche de celle de CAM-B3LYP que de celle de B3LYP. En regardant plus précisément les valeurs numériques données dans le tableau 4.24, on s'aperçoit qu'on retrouve des diminutions très proches de ce qu'on avait pour naphtalène. De B3LYP à CAM-B3LYP cela varie un peu avec une diminution de 28% pour le méthane et 24% pour le benzène, mais de PBE à LC-PBE et BLYP à LC-BLYP on retrouve systématiquement une diminution de l'intensité relative de 70%. Nous vérifions ensuite qu'on obtient également des résultats semblables pour l'évolution du moment dipolaire. Nous procédons de la même manière que pour le naphtalène en choisissant un mode de *stretching* CH, le 8 pour le méthane et le 28 pour le benzène, visibles sur la figure 4.39 et en déformant la molécule selon le vecteur de déplacement associé.

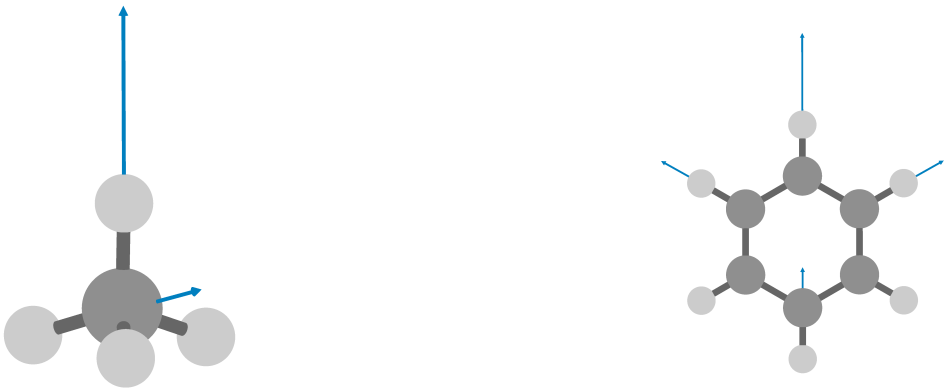


FIGURE 4.39 – Vecteurs de déplacement associés aux vibrations des modes 8 du méthane (gauche) et 28 du benzène (droite).

Les résultats sont présentés sur la figure 4.40. Encore une fois, dans le cas du benzène on observe un comportement exactement similaire à celui du naphtalène et parfaitement cohérent avec les intensités obtenues. On observe quelques différences pour le méthane, notamment pour la fonctionnelle PBE dont la variation est inférieure à celle de CAM-B3LYP et B3LYP alors qu'elle était plutôt au niveau de B3LYP pour le naphtalène et le benzène. Elle reste néanmoins supérieure à celle de LC-PBE.

Enfin nous procédons pour le benzène au calcul de la différence de charges entre les deux atomes d'une paire carbone - hydrogène choisie avec la même méthode que pour le naphtalène. Nous obtenons encore une fois des résultats cohérents avec les intensités et les variations de dipôle et semblables à ceux du naphtalène avec une variation moindre pour les fonctionnelles corrigées à longue portée. Nous n'avons pas procédé à ce type de calculs pour le méthane, car le carbone est relié à quatre hydrogènes et on ne peut

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

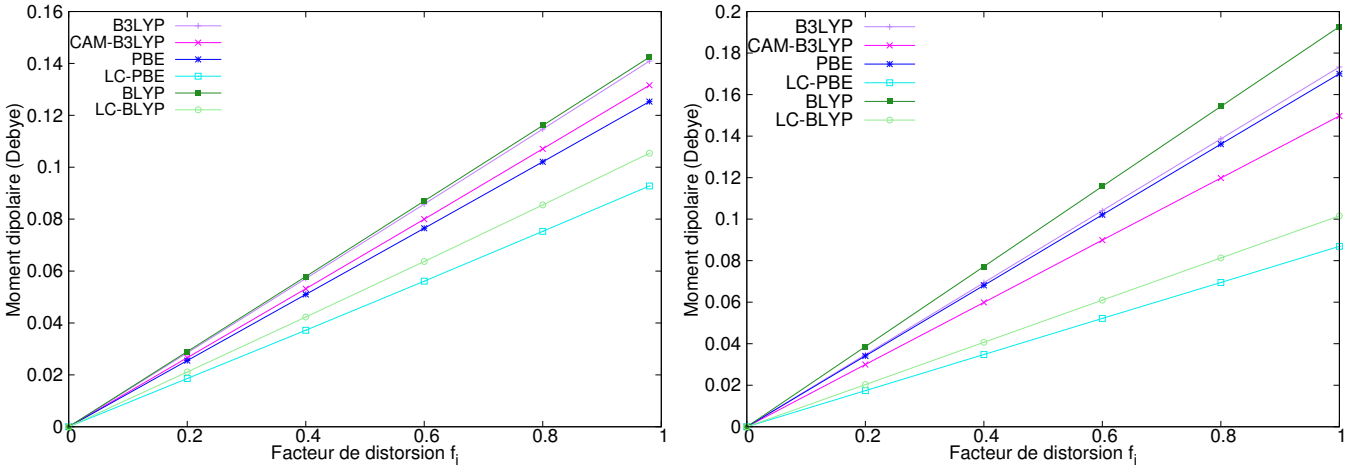


FIGURE 4.40 – Évolution du moment dipolaire du méthane lors de la vibration associée au mode 8 (gauche) et du benzène lors de la vibration associée au mode 28 (droite)

étudier les variations de charges entre le carbone et uniquement un seul de ces hydrogènes.

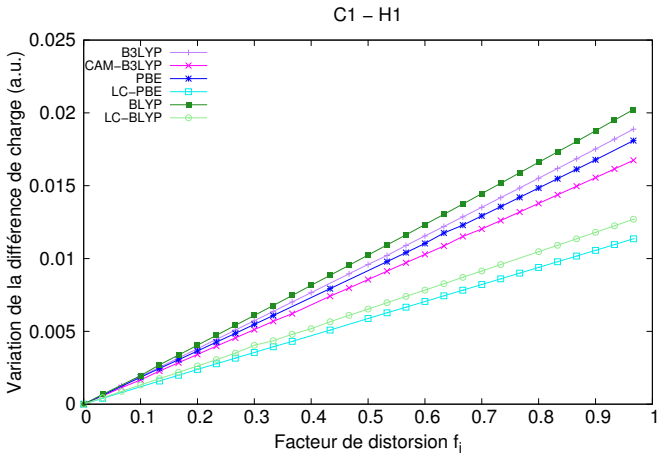


FIGURE 4.41 – Évolution de la différence de charges entre le carbone et l'hydrogène sur la paire C1-H1 lors du mouvement de vibration associé au mode 28 du benzène

Ces résultats nous permettent de conclure que nous observons donc un comportement très similaire à celui du naphtalène pour les deux molécules, logiquement plus pour le benzène que pour le méthane, dans les trois cas que nous avons étudiés. Il semble bien que les effets que l'on a observé, la diminution de l'intensité de la bande de *stretching* CH causée par la variation plus faible du moment dipolaire lors des vibrations associées aux modes en question elle-même causée par des différences dans la répartition des charges au sein de la molécule, sont bien caractéristiques des liaisons C-H.

4.6.2 Phenantrène, coronène et corannulène

Au vu de ces résultats, nous pouvons nous attendre à constater les mêmes comportements pour toute la famille des HAP. Pour confirmer cela, nous avons procédé à quelques calculs sur trois autres HAP. Nous les avons choisis avec des profils différents pour essayer d'avoir un échantillon représentatif. Le phénanthrène ($C_{14}H_{10}$) qui possède trois cycles de 6 carbones arrangés de manière non linéaires et appartient au groupe ponctuel de symétrie C_{2V}. Le coronène ($C_{24}H_{12}$) qui possède 7 cycles de 6 carbones arrangés en « cercle » et appartient au groupe ponctuel D_{6h}. Le corannulène ($C_{20}H_{10}$) qui possède 5 cycles de 6 carbones entourant un cycle de 5 carbones, ce qui lui confère une configuration non plane, il appartient au groupe ponctuel

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

de symétrie C_{5v}.

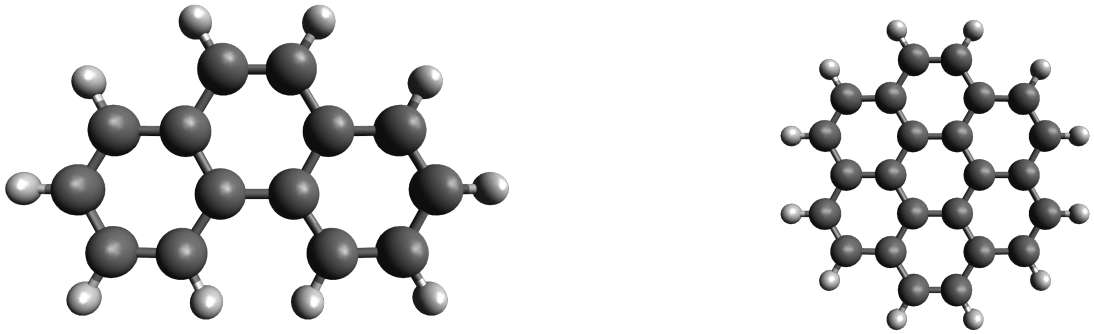


FIGURE 4.42 – Géométries d'équilibre du phénanthrène (gauche) et du coronène (droite).

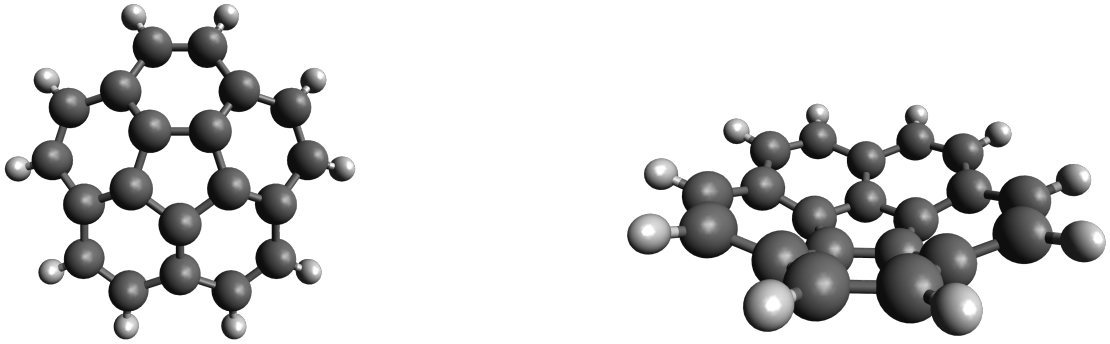


FIGURE 4.43 – Géométrie d'équilibre du corannulène vue sous plusieurs angles.

Pour chacune de ces molécules nous procédons à un calcul de spectre harmonique avec la base aug-cc-pVTZ et les fonctionnelles B3LYP, CAM-B3LYP, PBE et LC-PBE pour vérifier si l'on constate à nouveau l'effet de la correction longue portée sur les intensités des bandes de la zone de *stretching* CH. Les résultats sont visibles sur les figures 4.44, 4.45 et 4.46, les fréquences et intensités relatives pour les modes actifs les plus intenses de *stretching* CH sont données dans les tables 4.25, 4.26 et 4.27.

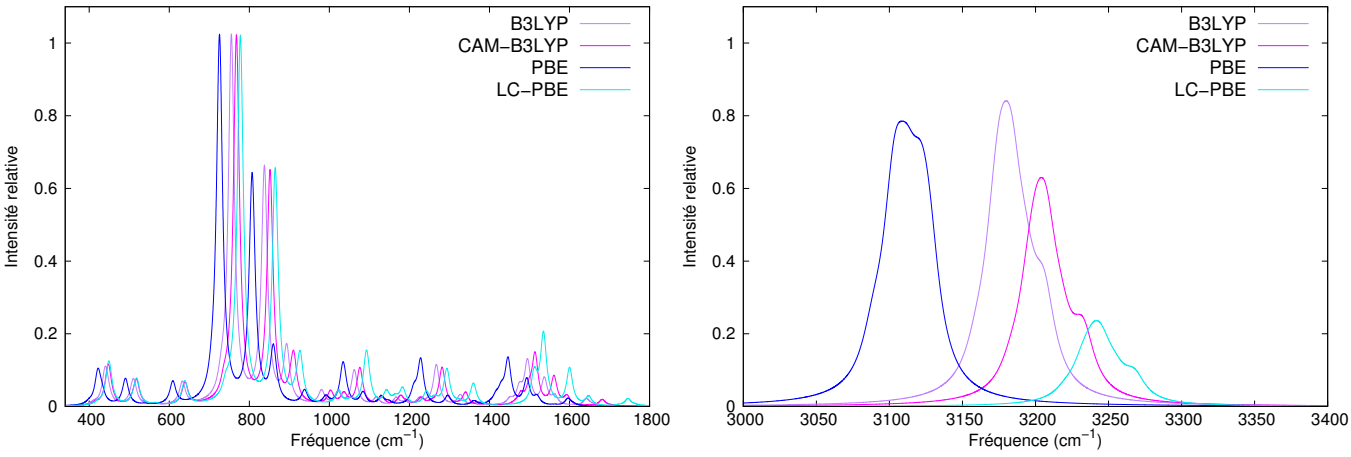


FIGURE 4.44 – Deux zones du spectre infrarouge harmonique normalisé du phénanthrène obtenu avec une base aug-cc-pVTZ et les fonctionnelles B3LYP, CAM-B3LYP, PBE et LC-PBE. Attention, les échelles en abscisse sur les deux graphiques sont différentes.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

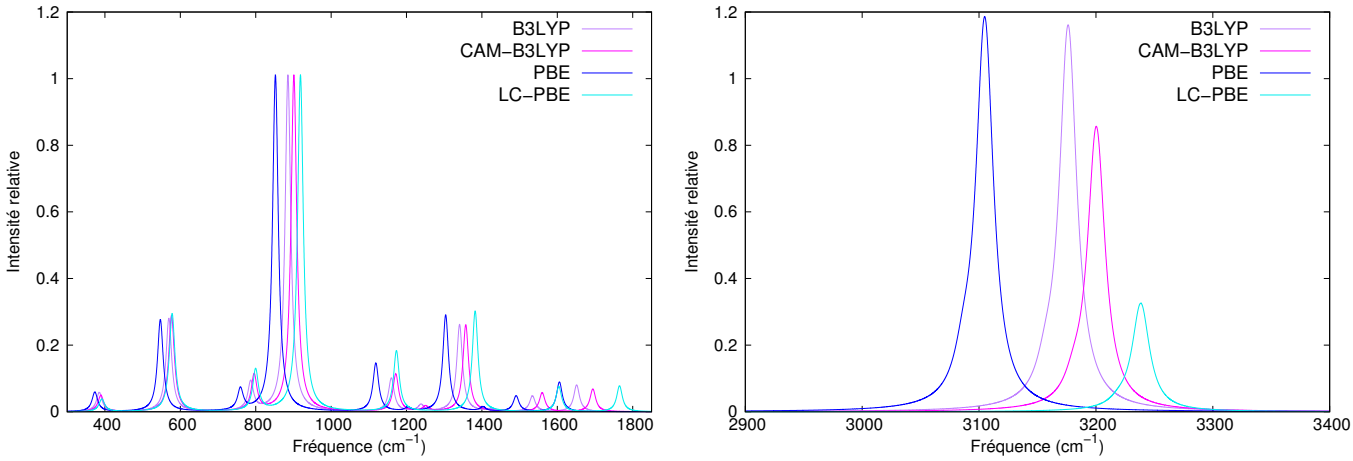


FIGURE 4.45 – Deux zones du spectre infrarouge harmonique normalisé du coronène obtenu avec une base aug-cc-pVTZ et les fonctionnelles B3LYP, CAM-B3LYP, PBE et LC-PBE. Attention, les échelles en abscisse sur les deux graphiques sont différentes.

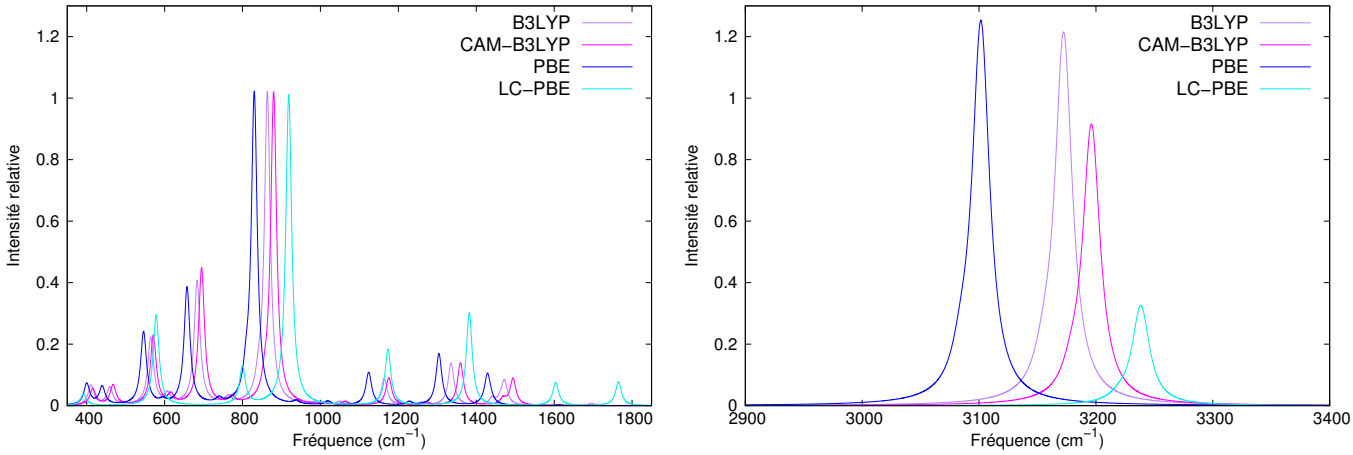


FIGURE 4.46 – Deux zones du spectre infrarouge harmonique normalisé du corannulène obtenu avec une base aug-cc-pVTZ et les fonctionnelles B3LYP, CAM-B3LYP, PBE et LC-PBE. Attention, les échelles en abscisse sur les deux graphiques sont différentes.

Nous retrouvons la structure caractéristique des spectres des HAP dans les trois cas. Notamment la zone de *stretching* CH au dessus de 3000 cm^{-1} et dans chaque cas un mode de *bending* CH intense qui nous permet de normaliser nos spectres pour procéder à la comparaison. On constate que le coronène et le corannulène présentent une structure vibrationnelle très similaire dans la zone de *stretching* CH, cela s'explique par la structure similaire de leurs périphéries qui sont composées de cycles de 6 carbones avec deux hydrogènes, chacun des cycles étant reliés à sa gauche et à sa droite à un autre cycle identique. Le corannulène a la particularité de ne pas être plan, mais il semble que cela n'affecte que très peu les mouvements de *stretching* CH à la périphérie. Le phénanthrène possède 10 modes actifs de *stretching* CH, dont 5 modes significativement plus intenses que les autres. Le coronène possède deux modes actifs de *stretching* CH, tous les deux dégénérés deux fois, dont un beaucoup plus intense que l'autre. Le corannulène possède aussi deux modes de *stretching* CH dégénérés deux fois, mais également deux autres modes de *stretching* CH actifs, l'un des modes dégénérés est cependant beaucoup plus intense que tous les autres. Pour ces trois molécules, nous allons concentrer nos études sur les modes les plus intenses.

Au niveau des intensités relatives des modes de *stretching* CH on constate un comportement extrêmement similaire à celui obtenu pour le naphtalène. Les intensités obtenues avec la fonctionnelle LC-PBE sont encore une fois de l'ordre de 60% à 80% de celles obtenues avec PBE, sauf pour le mode 61 du

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Tableau 4.25 – Fréquences en cm^{-1} et intensités relatives des cinq modes actifs les plus intenses de *stretching* CH du phénanthrène obtenues pour des calculs avec différentes fonctionnelles et une base aug-cc-pVTZ.

	Fréquence (cm^{-1})					Intensité relative				
Mode	61	62	63	65	66	61	62	63	65	66
PBE	3101	3104	3112	3122	3127	0.1267	0.3469	0.2829	0.2993	0.2425
LC-PBE	3232	3239	3245	3254	3268	0.0659	0.0900	0.1066	0.0454	0.0630
B3LYP	3170	3176	3183	3193	3206	0.1503	0.3700	0.4171	0.1726	0.2198
CAM-B3LYP	3195	3200	3207	3217	3232	0.1315	0.2616	0.3244	0.1028	0.1541

Tableau 4.26 – Fréquences en cm^{-1} et intensités relatives des deux modes actifs les plus intenses de *stretching* CH du coronène obtenues pour des calculs avec différentes fonctionnelles et une base aug-cc-pVTZ.

	Fréquence (cm^{-1})		Intensité relative	
Mode	100	101	100	101
PBE	3105	3105	0.5838	0.5839
LC-PBE	3238	3238	0.1616	0.1616
B3LYP	3176	3176	0.5744	0.5743
CAM-B3LYP	3200	3200	0.4240	0.4240

Tableau 4.27 – Fréquences en cm^{-1} et intensités relatives des deux modes actifs les plus intenses de *stretching* CH du corannulène obtenues pour des calculs avec différentes fonctionnelles et une base aug-cc-pVTZ.

	Fréquence (cm^{-1})		Intensité relative	
Mode	82	83	82	83
PBE	3102	3102	0.5936	0.5936
LC-PBE	3234	3234	0.1818	0.1818
B3LYP	3172	3172	0.5766	0.57661
CAM-B3LYP	3196	3196	0.4354	0.4354

phénanthrène, plus proche de 50%. Il y a plus de variations entre B3LYP et CAM-B3LYP, on observe une diminution allant de 13% à 40% de l'intensité relative initiale pour le phénanthrène, mais elle reste cependant entre 20% et 30% pour les trois modes les plus intenses du phénanthrène, 62, 63 et 66. Pour le coronène et le corannulène on observe des diminutions respectives de 26% et 24%.

Nous pouvons donc conclure que le phénomène de diminution de l'intensité des modes de *stretching* CH avec les fonctionnelles corrigées longue portée se vérifie bien sur ces trois autres HAP. Au vu des différentes caractéristiques de ces 3 molécules que nous avons voulus représentatives de l'ensemble de la famille des HAP, nous sommes amenés à penser que ce phénomène est valable pour la grande majorité des HAP, si ce n'est l'entièreté.

4.6.3 Tétrafluorométhane et octafluoronaphtalène

Enfin, nous avons décidé de reproduire à nouveau ces calculs sur des molécules semblables à celles déjà étudiées, mais dont les carbones ont été remplacés par des atomes de fluor. Les géométries d'équilibre des deux molécules que nous avons choisi, le tétrafluorométhane (C_4F_4) et l'octafluoronaphtalène ($C_{10}F_8$) sont visibles sur la figure 4.47.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

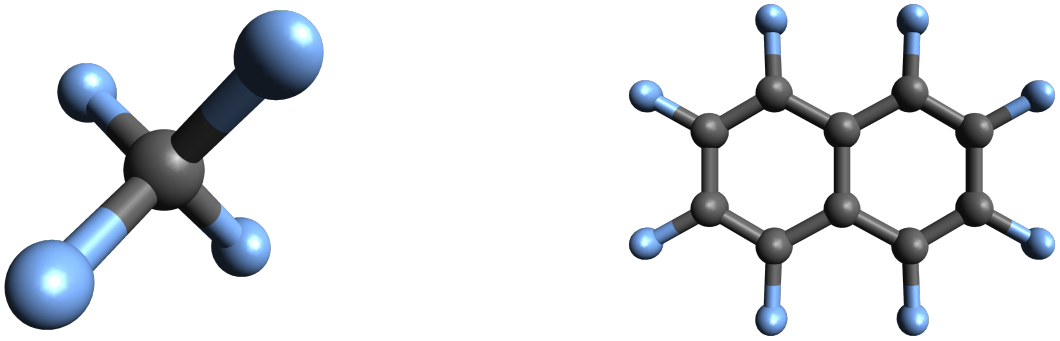


FIGURE 4.47 – Géométries d'équilibre du tétrafluorométhane (gauche) et de l'octafluoronaphtalène (droite)

Notre but est de voir si nous retrouvons le même comportement pour des structures semblables avec des atomes ayant des caractéristiques différentes et voir comment ces caractéristiques influent sur les résultats. Nous avons choisi le fluor, car on s'intéresse particulièrement à l'électronégativité, qu'on peut définir par la tendance d'un atome à attirer à lui les électrons d'une liaison. Or, sur l'échelle de Pauling, le fluor a l'électronégativité la plus forte du tableau périodique, 3,98, alors que celles de l'hydrogène et du carbone sont très proches, 2,20 et 2,55 respectivement. La substitution des hydrogènes par des fluors a forcément un impact très important sur les spectres infrarouges des molécules, comme visible sur la figure 4.48.

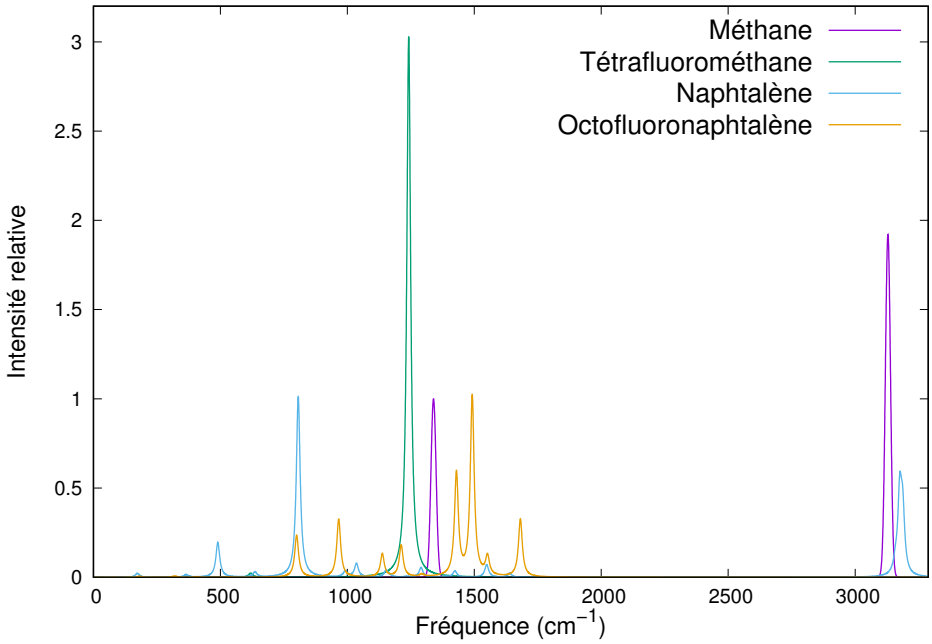


FIGURE 4.48 – Spectres infrarouges harmoniques normalisés du méthane, tétrafluorométhane, naphtalène et octafluoronaphtalène obtenus avec B3LYP/aug-cc-pVTZ

Pour le tétrafluorométhane on retrouve quelque chose de semblable au méthane avec deux bandes dont l'une est plus intense que l'autre, les fréquences sont logiquement très différentes et la différence d'intensité entre les deux bandes est décuplée, si bien qu'il est difficile de distinguer la bande la plus faible (elle est située aux alentours de $620\,\mathrm{cm}^{-1}$). Ces deux bandes correspondent bien à des mouvements de *bending* et de *stretching* pour, respectivement, la bande la plus faible et la bande la plus intense. Pour l'octafluoronaphtalène en revanche, on ne retrouve absolument pas la même allure que pour le naphtalène. En regardant les mouvements de vibrations associés aux différents modes normaux on ne retrouve pas des mouvements de *bending* et de *stretching* similaires à ceux du naphtalène, mais des mouvements globalement

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

plus complexes. Cependant, il existe tout de même un mode normal présentant un mouvement de *bending*, mais comme pour le tétrafluorométhane son intensité est très faible (il est situé aux alentours de 180 cm^{-1}). Malgré leurs intensités très faibles, ces mouvements de *bending* vont nous servir pour normaliser nos spectres comme précédemment.

Nous effectuons donc les calculs de spectres infrarouges pour les deux molécules avec les fonctionnelles B3LYP, CAM-B3LYP, PBE et LC-PBE. Les résultats obtenus sont visibles sur la figure 4.49. On observe les mêmes effets de diminution de l'intensité dans le cas des fonctionnelles corrigées à longue portée que pour les molécules contenant des liaisons C-H. Dans le cas du tétrafluorométhane on observe cette diminution sur le seul pic visible, celui de *stretching* aux alentours de 1300 cm^{-1}, dans le cas du octafluoronaphtalène on observe une diminution de l'intensité dans des proportions similaires pour toutes les bandes visibles du spectre. Cela pourrait s'expliquer par la présence de mouvements partiels de *stretching* au sein de toutes les vibrations associées aux bandes visibles sur la figure.

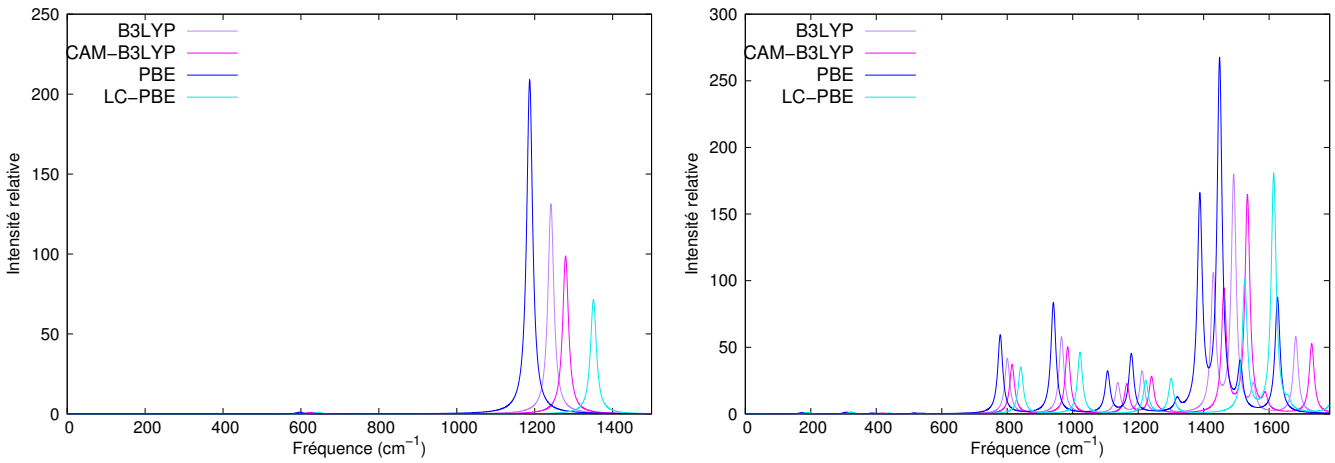


FIGURE 4.49 – Spectres infrarouges harmoniques normalisés du tétrafluorométhane (gauche) et octafluoronaphtalène (droite) pour des fonctionnelles corrigées à longue portée et leurs équivalents non corrigés.

Pour vérifier cette hypothèse, nous poursuivons notre étude comme précédemment et procédons donc aux calculs d'évolution du moment dipolaire durant les vibrations associées à des modes normaux de notre choix pour les deux molécules. Pour le tétrafluorométhane on choisit le mode 7 qui est un des 3 modes dégénérés de *stretching*, pour le octafluoronaphtalène on choisit le mode 42 qui est le mode le plus intense et qui comprend des mouvements de *stretching* prononcés entre les carbones et les fluors. Les vecteurs de déplacement associés à ces modes sont visibles sur la figure 4.50.

Selon la méthode déjà exposée, nous générons une série de géométries suivant les vecteurs de déplacement de ces modes, nous calculons le moment dipolaire pour chacune de ces géométries avec les différentes fonctionnelles et nous traçons l'évolution de ce moment dipolaire durant vibration associée à chaque mode. Les résultats de ces calculs sont visibles sur la figure 4.51. Cette fois-ci, contrairement aux molécules contenant des liaisons C-H, on ne constate presque aucune différence entre les évolutions des moments dipolaires pour les différentes fonctionnelles. La correction longue portée ne semble avoir aucune influence sur le calcul. Pourtant on observe bien des différences sur les spectres de la figure 4.49, les deux résultats semblent contradictoires. Comme nous avons utilisé les modes de *bending* pour normaliser les spectres (3, 4 et 5 pour le tétrafluorométhane, 6 pour le octafluoronaphtalène), nous décidons de procéder à la même étude sur ces modes. Les vecteurs de déplacement des modes 3 du tétrafluorométhane (gauche) et 6 de l'octafluoronaphtalène sont visibles sur la figure 4.52, on voit bien leur caractère de *bending*.

Nous réitérons des calculs semblables en générant des géométries selon les vecteurs de déplacement et en calculant la variation du moment dipolaire, les résultats sont présentés sur la figure 4.53. Ils sont différents des résultats obtenus pour les modes de *stretching* CF de ces deux molécules, mais également de ceux obtenus pour les molécules contenant des liaisons C-H. Cette fois-ci les variations de moment dipolaire sont plus importantes quand on utilise les fonctionnelles corrigées à longue portée, l'inverse du cas du *stretching* CH. Ainsi, logiquement, les intensités des modes de *bending* pour ces deux molécules

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

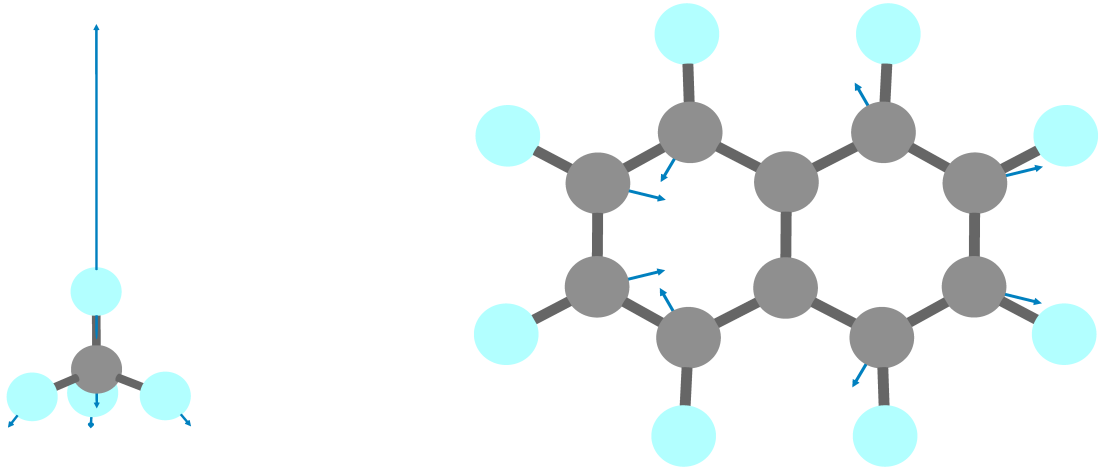


FIGURE 4.50 – Vecteurs de déplacement associés aux vibrations des modes 7 du tétrafluorométhane (gauche) et 42 de l'octafluoronaphtalène (droite)

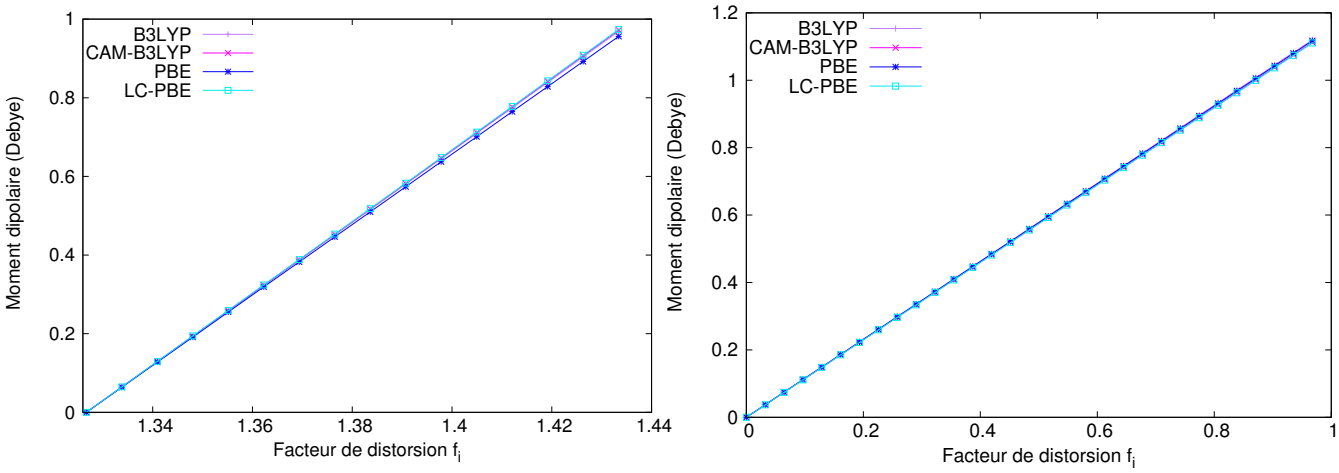


FIGURE 4.51 – Évolution du moment dipolaire lors de la vibration associée au mode 7 du tétrafluorométhane (gauche) et au mode 42 de l'octafluoronaphtalène (droite)

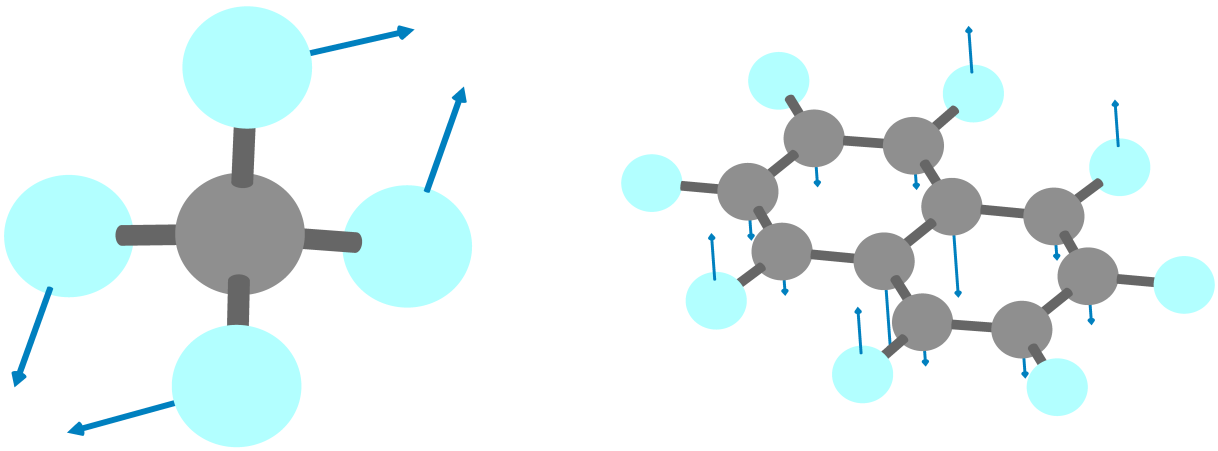


FIGURE 4.52 – Vecteurs de déplacement associés aux vibrations des modes 3 du tétrafluorométhane (gauche) et 6 de l'octafluoronaphtalène (droite)

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

doivent être plus importantes dans le cas des fonctionnelles corrigées à longue portée. Ainsi en normalisant tout le spectre à l'intensité de ces modes on fait artificiellement apparaître une diminution de l'intensité relative de tous les autres modes. En terme d'intensités absolues, ils ne sont en fait que peu affectés par la correction longue portée comme on peut le voir sur la figure 4.51. La diminution de l'intensité avec la correction longue portée constatée sur la figure 4.49 est donc trompeuse, elle n'est en fait que le reflet d'une augmentation de l'intensité des modes de *bending* dont on se sert pour la normalisation du spectre pour les fonctionnelles corrigées à longue portée.

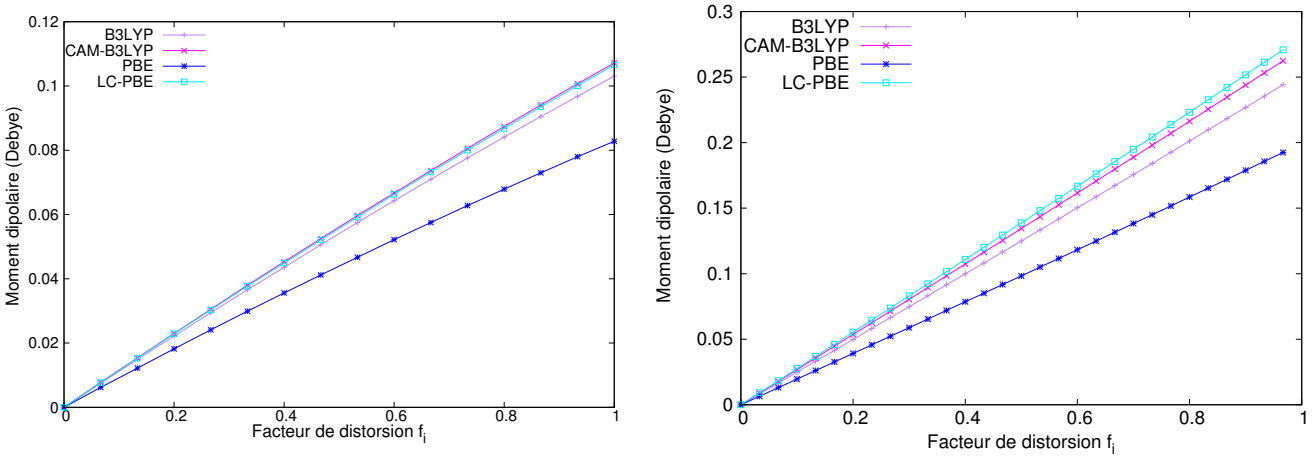


FIGURE 4.53 – Évolution du moment dipolaire lors de la vibration associée au mode 3 du tétrafluorométhane (gauche) et au mode 6 de l'octafluoronaphtalène (droite)

Nous retiendrons de ces calculs que, dans le cas des liaisons C-F, les mouvements de *stretching* sont beaucoup moins influencés par la correction longue portée. Nous pouvons tenter d'expliquer grâce à l'électronégativité du Fluor. En effet nous avons vu que l'intensité obtenue pour une transition dépend de la manière dont est calculée la répartition des électrons dans les liaisons quand les deux atomes s'éloignent et se rapprochent dans le cadre de mouvement de *stretching*. Dans le cas des liaisons C-H, l'électronégativité proche des deux atomes fait qu'ils se partagent de manière assez équitable la charge électronique et donc que la densité électronique est relativement importante entre les deux atomes, d'où l'importance de la correction longue portée qui permet de mieux décrire les zones intermédiaires entre les deux atomes. Dans le cas des liaisons C-F en revanche, le fluor par son électronégativité bien plus importante attire et garde près de lui la grande majorité de la charge électronique, même dans la géométrie d'équilibre. Ainsi la description de la zone intermédiaire entre les deux atomes devient beaucoup moins importante, car la densité électronique y est bien plus faible. Cette interprétation des résultats sur les liaisons C-F va dans le sens de notre interprétation de l'influence de la correction longue portée sur les mécanismes de *stretching* CH, qui est de bénéficier d'une meilleure description de la zone intermédiaire entre les deux atomes lorsque ceux-ci s'éloignent.

4.7 Constantes de force et fonctions diffuses

Dans la section 4.5.6 nous avons présenté des résultats de spectres anharmoniques, mais ce type de calcul peut également avoir un autre intérêt. En effet, les méthodes de dynamique quantique nécessitent la connaissance de la surface d'énergie potentielle du système. Celle-ci peut-être modélisée sous la forme d'un champ de force quartique, qui se calcule à partir des constantes de forces nécessaires au traitement VPT2 (voir section 2.5.2) à la base des calculs de fréquence anharmoniques Gaussian. Cette forme de potentiel convient, par exemple, parfaitement à la méthode MCTDH (*Multi-Configuration Time Dependant Hartree*), qui permet de résoudre l'équation de Schrödinger dépendante du temps pour des systèmes dynamiques multidimensionnels. Nous avons donc également voulu vérifier que nos résultats permettaient d'obtenir un champ de force quartique de qualité, dans le but d'obtenir une PES décrivant le plus fidèlement

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

le système possible. Pour les calculs VPT2, le calcul des constantes de force quadratiques K_{ii}, cubiques K_{ijk} et quartiques K_{ijkl} est nécessaire et les valeurs de ces constantes sont données dans le fichier de sortie.

$$\begin{aligned} K_{ii} &= \frac{\partial^2 V}{\partial Q_i^2} \\ K_{ijk} &= \frac{\partial^3 V}{\partial Q_i \partial Q_j \partial Q_k} \\ K_{ijkl} &= \frac{\partial^4 V}{\partial Q_i \partial Q_j \partial Q_k \partial Q_l} \end{aligned} \tag{4.20}$$

Il est compliqué d'évaluer la qualité des constantes de force au-delà du spectre anharmonique car elles sont extrêmement nombreuses et nous ne disposons pas de données expérimentales auxquelles les comparer directement. Il existe des moyens, comme le nombre de *WARNING* dans le fichier de sortie dont nous avons discuté, mais cela ne concerne que les cas oú les calculs de deux constantes qui devraient être égales (K_{ijk} et K_{jik} par exemple) ne le sont pas. Nous avons donc voulu aller plus loin en vérifiant plus systématiquement la qualité de ces calculs. Cette nécessité est apparue lors de nos nombreux calculs anharmoniques avec différentes fonctionnelles et différentes bases quand nous avons obtenu des résultats inattendus. La figure 4.54 présente les spectres anharmoniques normalisés obtenus avec la fonctionnelle LC-PBE et les bases cc-pVDZ et aug-cc-pVDZ, les valeurs de fréquences et intensités non normalisées sont données pour quelques modes dans le tableau 4.28.

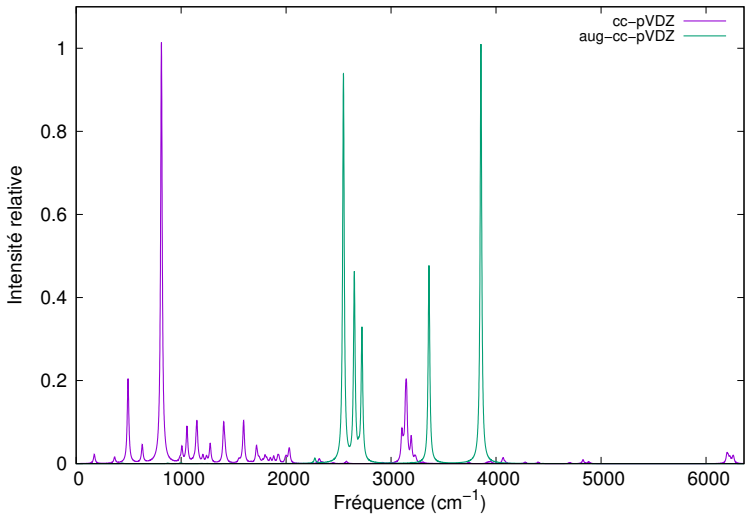


FIGURE 4.54 – Spectre anharmonique infrarouge du naphtalène obtenu avec LC-PBE et les bases cc-pVDZ et aug-cc-pVDZ

Tableau 4.28 – Fréquences en cm^{-1} et intensités en km mol^{-1} anharmoniques de cinq modes du naphtalène obtenues pour des calculs LC-PBE avec une base cc-pVDZ et aug-cc-pVDZ.

	Fréquence (cm^{-1})					Intensité (km mol^{-1})				
Mode	6	14	20	25	31	6	14	20	25	31
cc-pVDZ	494	812	1007	1151	1277	21	103	4	9	5
aug-cc-pVDZ	3856	2722	2650	3361	2546	32280	10302	14543	15386	30192

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Nous voyons sur le spectre que les résultats obtenus avec la base aug-cc-pVDZ sont totalement aberrants par rapport au spectre attendu pour le naphtalène. Dans le tableau, nous avons cinq exemples de modes dont les fréquences et intensités changent drastiquement d'une base à l'autre. Avec la base cc-pVDZ on obtient les valeurs attendues pour ces modes, mais avec la aug-cc-pVDZ on observe des décalages en fréquences de plusieurs milliers de cm^{-1} et des intensités absurdes de plusieurs dizaine de milliers de $km\,mol^{-1}$. Les résultats aberrants n'apparaissant pas sur les résultats harmoniques, ce qui nous laisse à penser qu'ils surgissent lors du calcul de la correction anharmonique. Nous nous sommes donc intéressés aux constantes de forces qui interviennent dans ce calcul. Nous avons notamment décidé d'étudier en détail la valeur des constantes quartiques diagonales K_{iiii} car elles ont une importance particulière au sein du QFF et elles ne sont pas censées prendre des valeurs négatives trop importantes, car cela conduit à un potentiel non lié. Cela fait donc un critère facile pour repérer d'éventuels défauts dans les calculs.

Pour ces calculs on utilise le logiciel iGVPT2, dont les spécificités sont détaillées dans la partie 4.2.3, plutôt que Gaussian16 car il nous permet d'avoir une plus grande flexibilité sur le type de calcul que l'on souhaite effectuer. On peut calculer uniquement les constantes de forces, sans le calcul du spectre anharmonique, obtenir uniquement les constantes K_{ii}, K_{iii} et K_{iiii} ce qui rend les calculs beaucoup plus rapides. On dispose également du contrôle sur le pas d'intégration. Les valeurs des 48 constantes K_{iiii} pour la fonctionnelle LC-PBE avec la base cc-pVDZ et aug-cc-pVDZ sont visibles sur la figure 4.55, on voit clairement qu'il y a une très grande différence entre les deux bases. Les valeurs obtenues avec la base sans fonction diffuse cc-pVDZ sont au maximum de $200\,cm^{-1}$ et toutes positives à l'exception d'une qui vaut $-1{,}7\,cm^{-1}$, ce qui rentre dans la marge d'erreur qu'on peut attendre sur ce genre de calculs. Pour la base avec fonctions diffuses aug-cc-pVDZ en revanche nous avons presque uniquement des constantes supérieures à $1000\,cm^{-1}$ en valeur absolue, dont 3 sont négatives et des positives qui vont jusqu'à plus de $6000\,cm^{-1}$.

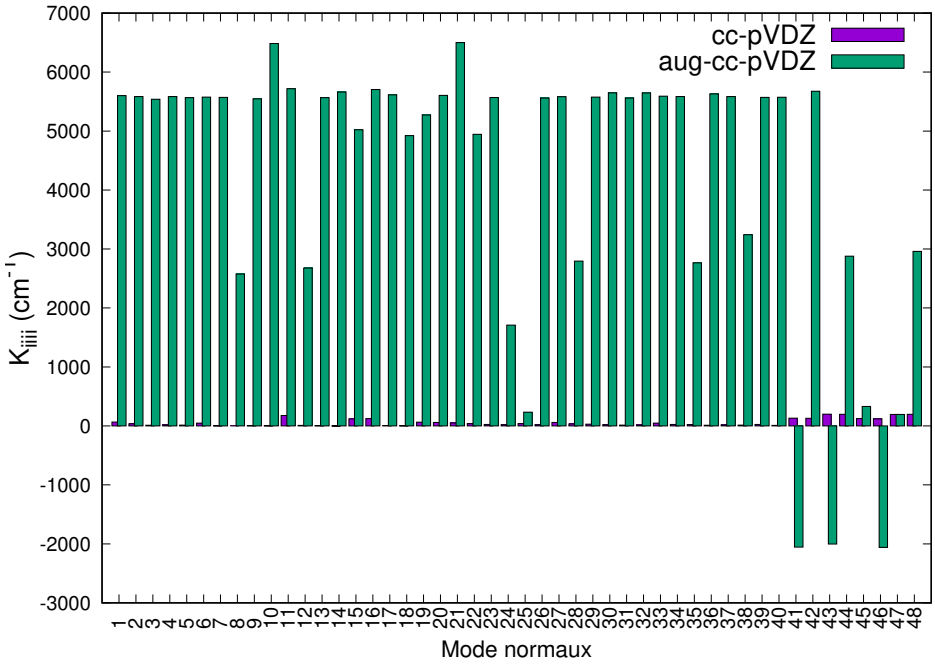


FIGURE 4.55 – Valeurs des constantes quartiques K_{iiii} obtenues avec la fonctionnelle LC-PBE pour les bases cc-pVDZ et aug-cc-pVDZ

Nous constatons donc clairement un problème dans les calculs des constantes de force qui semble provenir de la présence de fonctions diffuses dans la base. Nous avons pourtant obtenu des spectres anharmoniques présentant une allure cohérente avec des bases contenant des fonctions diffuses, comme sur la figure 4.14 sur laquelle on peut voir deux spectres obtenus avec la fonctionnelle B3LYP et les bases 6-31++G et aug-cc-pVDZ qui ne semblent pas affectés par ce problème. Pour vérifier l'étendue exacte

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

du problème, nous avons ensuite procédé à des calculs avec la fonctionnelle B3LYP et différentes bases, certaines contenant des fonctions diffuses et d'autres non. Nous utilisons la fonctionnelle B3LYP car c'est actuellement la plus populaire pour les études de HAP. L'utilisation de nombreuses bases différentes nous permet de voir si l'origine du problème se situe bien dans la présence de fonctions diffuses comme suspecté. Nous présentons les résultats pour un ensemble de modes représentatifs pour les bases de Pople et de Dunning sur la figure 4.56.

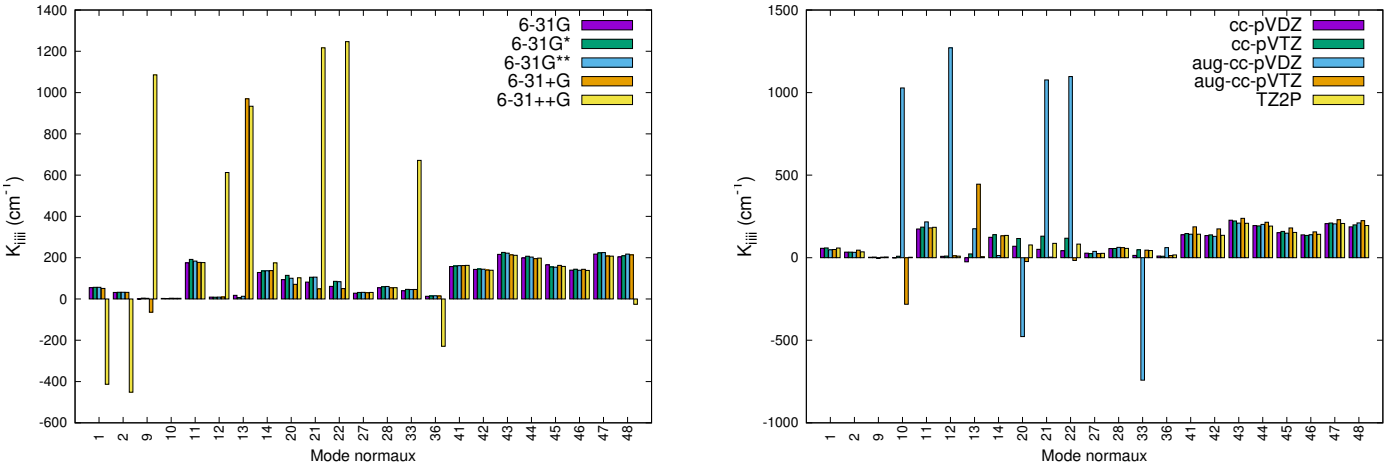


FIGURE 4.56 – Valeurs des constantes quartiques K_{iiii} d'une sélection de modes normaux obtenues avec la fonctionnelle B3LYP pour différentes bases de Pople (gauche) ou de Dunning (droite), certaines avec des fonctions diffuses et d'autres non. Figures complètes dans l'annexe A.

Nous observons bien que les bases contenant des fonctions diffuses (6-31+G, 6-31++G, aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ) offrent des résultats incohérents comparativement à ceux obtenus avec des bases n'en contenant pas, avec des valeurs très élevées ou négatives. On ne remarque pas ces comportements sur les bases ne contenant pas de fonctions diffuses qui présentent par ailleurs des résultats assez proches d'une base à l'autre. Par ailleurs, les modes de *stretching* CH (41 à 48) ne semblent pas directement affectés par ce problème. Il semble donc bien que l'on ait affaire à des problèmes dans le calcul des constantes de forces, au moins celles quadratiques diagonales, en présence de fonctions diffuses au sein de la base employée. Comme nous l'avons vu sur l'équation 4.20, les constantes de forces se calculent en dérivant le potentiel par rapport à une ou plusieurs coordonnées normales, les constantes quartiques diagonales se calculent ainsi comme suivant :

$$K_{iiii} = \frac{\partial^4 V}{\partial Q_i^4} \tag{4.21}$$

L'idée est donc d'aller voir l'allure de la courbe d'énergie le long des coordonnées normales qui donnent des K_{iiii} incohérents et de comparer les résultats entre bases avec fonctions diffuses et bases sans fonctions diffuses. Pour cela, on réutilise la même méthode pour générer des géométries déplacées de la section 4.5.2. Pour choisir les modes à étudier nous ne basons pas sur les résultats obtenus avec iGVPT2 de la figure 4.56 mais sur des résultats équivalents obtenus par des calculs de fréquence anharmonique Gaussian car nous allons également utiliser Gaussian pour les calculs d'énergie. Sur la figure 4.57 on peut donc voir l'évolution courbe d'énergie le long des coordonnées normales associées aux modes 22 et 26, dans le cas d'une base cc-pVDZ et celui d'une base aug-cc-pVDZ. On remarque immédiatement que, dans le cas du mode 22 et de la base aug-cc-pVDZ, il existe une discontinuité dans la courbe d'énergie, cette discontinuité n'est pas présente dans dans le cas de la base cc-pVDZ. La constante de force quartique diagonale associée au mode 22 présente une large valeur négative, $K_{22,22,22,22} \approx -226\,\mathrm{cm}^{-1}$. Pour le mode 26, dont la constante de force quartique diagonale a une valeur plus cohérente $K_{26,26,26,26} \approx 34\,\mathrm{cm}^{-1}$, il n'y a pas de discontinuité quelque soit la base utilisée. Cette discontinuité semble donc bien être à l'origine des problèmes dans les calculs des constantes de force, ce qui est cohérent car mathématiquement les discontinuités dans les fonctions posent des problèmes dans le calcul des dérivées.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

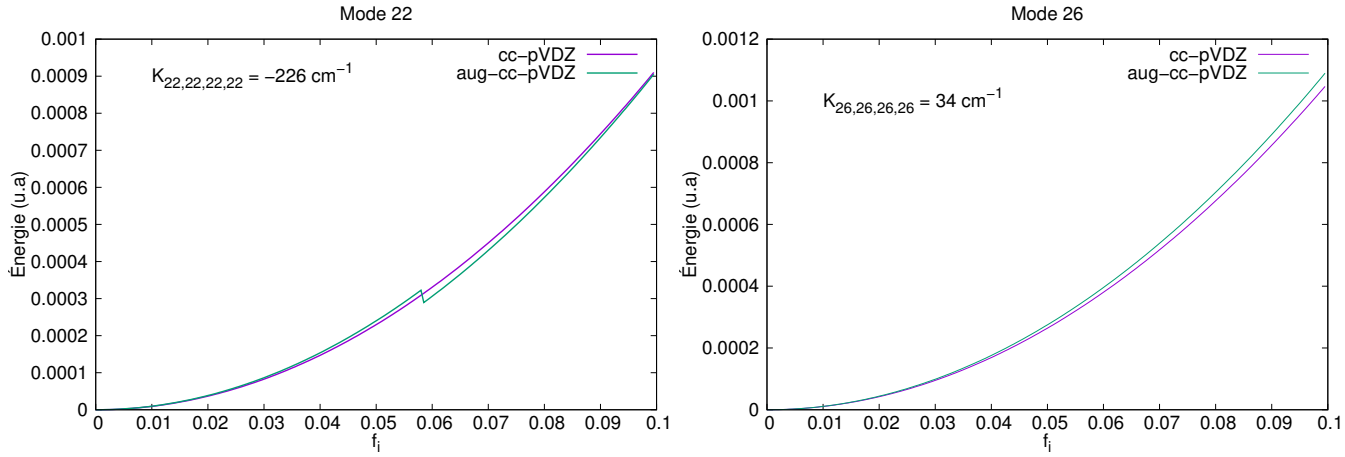


FIGURE 4.57 – Évolution de l'énergie le long de la coordonnée normale associée au mode 22 (gauche) et 26 (droite) avec la fonctionnelle B3LYP et des bases cc-pVDZ et aug-cc-pVDZ

Nous vérifions que le problème se retrouve pour d'autres bases contenant des fonctions diffuses, sur le graphique de gauche de la figure 4.58 nous retrouvons également une discontinuité pour la base 6-31++G qui n'est pas présente pour la base 6-31G, il semble donc que ce soit bien l'introduction de fonctions diffuses dans la base qui provoque cette discontinuité et donc les problèmes dans le calcul des constantes de force. Sur le graphique de droite de la figure 4.58 on montre que cette discontinuité provient bien du calcul d'énergie en lui-même et non pas des géométries déformées que l'on génère. Pour cela on effectue des calculs avec la base aug-cc-pVDZ sur des géométries générées en utilisant les paramètres obtenus avec une base cc-pVDZ et inversement, en plus des calculs classiques où tout est effectué avec la même base. Nous observons bien que la discontinuité est présente uniquement quand la base aug-cc-pVDZ est utilisée dans les calculs, et ce quelque soit les géométries.

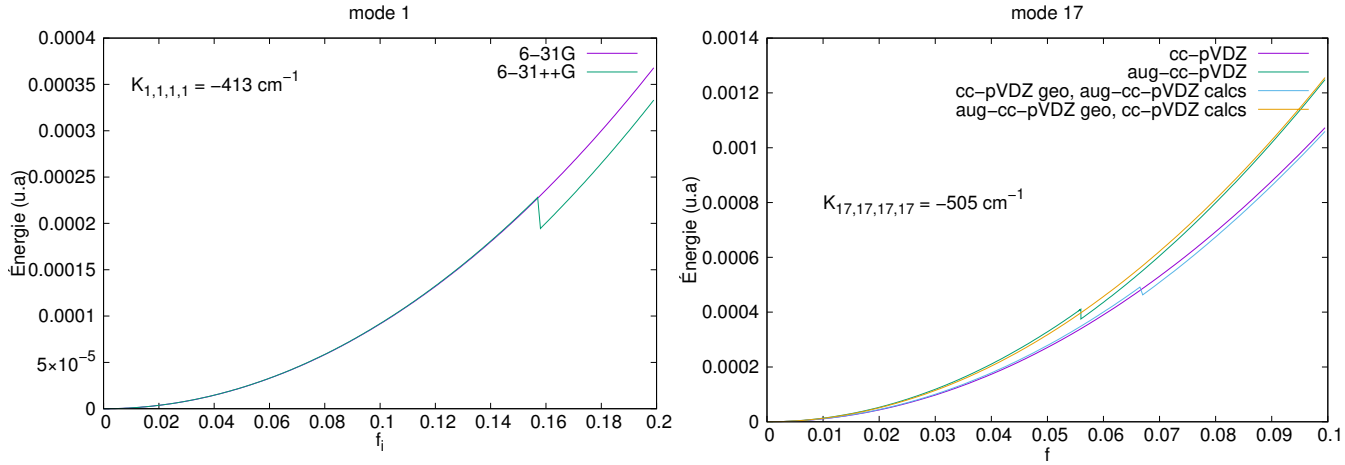


FIGURE 4.58 – Évolution de l'énergie le long de la coordonnée normale associée au mode 1 avec des bases 6-31G et 6-31++G (gauche) et associée au mode 17 avec des bases cc-pVDZ et aug-cc-pVDZ (droite). Tous les calculs sont effectués avec la fonctionnelle B3LYP.

Pour essayer de mieux comprendre les causes de ces discontinuités, nous avons cherché à savoir si elles provenaient plus des fonctions diffuses sur les hydrogènes, sur les carbones ou bien d'une interaction entre les deux. Nous avons donc effectué des profils d'énergie en utilisant une base hybride dans un cas cc-pVTZ pour les carbones et aug-cc-pVTZ pour les hydrogènes et dans l'autre cas le contraire. Les résultats, visibles sur la figure 4.59 (la courbe violette cc-pVDZ est cachée par la bleue H aug-cc-pVDZ/C cc-pVDZ), révélent qu'en la présence de fonctions diffuses sur un seul type d'atomes les profils d'énergie ne présentent

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

pas de discontinuité. Il semble donc que les discontinuités apparaissent suite à une interaction entre les fonctions diffuses des carbones et des hydrogènes en un point particulier lors de la vibration associée à certains modes normaux. Nous avons également testé la stabilité de la fonction d'onde à tous les points de notre calcul grâce au mot clef stable de Gaussian16. Celui-ci permet de tester les fonctions d'onde HF [127] et DFT [128]. Dans notre cas, pour tous les points le long de la déformation correspondant au mode 22 calculés avec la base aug-cc-pVDZ, la fonction d'onde s'est révélée stable malgré la présence d'une discontinuité dans le profil énergétique.

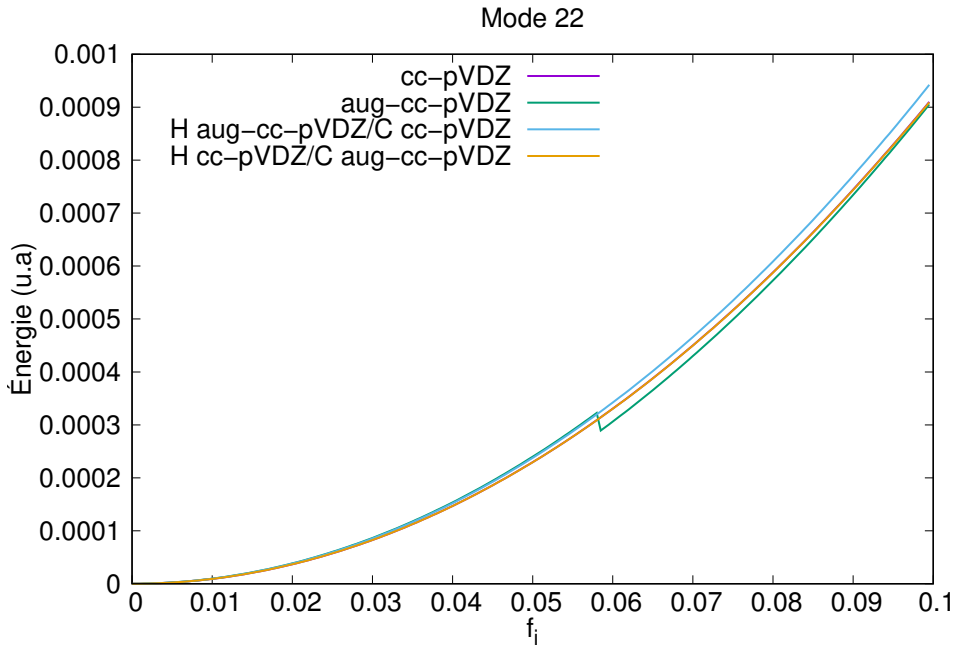


FIGURE 4.59 – Évolution de l'énergie le long de la coordonnée normale associée au mode 22 avec des bases cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ et des bases hybrides cc-pVDZ sur les carbones et aug-cc-pVDZ sur les hydrogènes et l'inverse. Tous les calculs sont effectués avec la fonctionnelle B3LYP.

Le problème venant bien du calcul des dérivées, on peut se demander s'il ne peut pas être résolu en jouant sur le pas utilisé pour le calcul. Dans le logiciel iGVPT2 il existe un paramètre nommé QFFDelta qui va déterminer l'amplitude globale du pas, celle-ci variant pour chaque mode. Par défaut sa valeur est 0,5. Nous avons procédé à de nouveaux calculs des K_{iiii} avec B3LYP/aug-cc-pVDZ avec différentes valeurs de ce pas. Sur la figure 4.60 on voit que le problème semble s'atténuer en augmentant la taille du pas, cependant il ne disparait pas complètement et il est difficile de voir une véritable convergence des résultats. De plus, nous avons vu pendant nos benchmarks que les calculs anharmoniques sont très sensibles à la taille du pas d'intégration, augmenter trop le pas c'est aussi risquer de diminuer la précision des calculs.

En 2018, Ravichadran *et al.* ont rapporté un problème similaire dans les calculs anharmoniques des mouvements de *bending* C-C [129]. Ils soulignent également le rôle des fonctions diffuses dans ce problème qui conduit à l'obtention de fréquences anharmoniques et de constantes de force quartiques erronées. Cependant, ils concluent dans leur article que le problème vient de défauts dans le calcul de l'énergie de corrélation avec la méthode qu'ils emploient, MP2 et font remarquer que le problème n'apparait pas avec la méthode HF. Le problème de discontinuité que nous avons constaté apparait bien avec la méthode HF comme visible sur la figure 4.61. Il semblerait donc que l'origine de notre problème ne soit pas la même malgré les similarités constatées.

Nous pouvons conclure de tout cela qu'il existe un problème dans les calculs des constantes de force sur certains modes quand les calculs sont effectués avec des bases contenant des fonctions diffuses, qui mènent á des fréquences et des intensités anharmoniques aberrantes. Ce problème provient de discontinuités dans les variations d'énergie lors des mouvements de vibrations associés à ces modes. Ces discontinuités sont

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

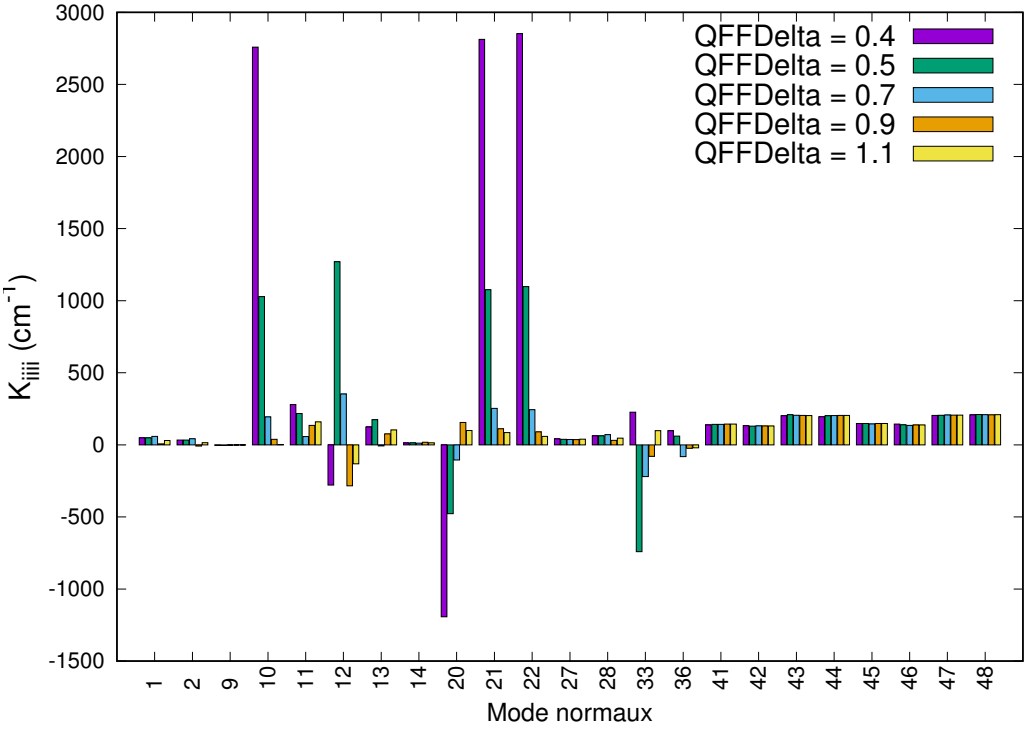


FIGURE 4.60 – Valeurs des constantes quartiques K_{iiii} d'une sélection de modes normaux obtenues avec la fonctionnelle B3LYP/aug-cc-pVDZ pour différentes valeurs du pas d'intégration. Figure complète dans l'annexe A.

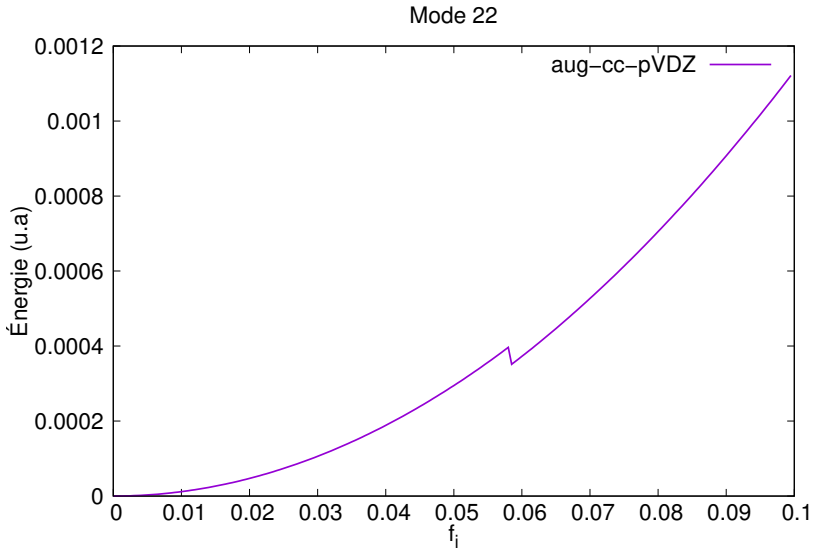


FIGURE 4.61 – Évolution de l'énergie le long de la coordonnée normale associée au mode 22 en HF/aug-cc-pVDZ

le résultat d'interactions entre les fonctions diffuses présentent sur les carbones et celles présentes sur les hydrogènes, elles ne sont pas présentes dans le cas où il n'y a des fonctions diffuses que sur un type d'atomes. En attendant de plus amples investigations pour comprendre l'origine exacte du problème et les solutions possibles il est préférable de s'abstenir de réaliser des calculs de fréquences anharmoniques avec des bases contenant des fonctions diffuses.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

4.8 Comparaison avec l'expérience

Pour conclure, nous avons utilisé toutes les informations recueillies au cours de cette étude pour obtenir le spectre le plus proche possible de l'expérience. Comme nous l'avons précisé précedemment, les méthodes théoriques que nous avons employé permettent d'obtenir les fréquences et les intensités des modes normaux de la vibration de la molécule dans sa position d'équilibre, à partir de ces informations on peut utiliser des fonctions mathématiques pour obtenir un spectre ressemblant aux spectres expérimentaux. Elles n'ont pas pour but de modéliser les mécanismes physiques à l'œuvre au sein de la molécule (voir section 1.1.2), il serait donc abusif de dire qu'on cherche à reproduire les spectres expérimentaux. D'autant plus que nos calculs ne prennent pas en compte un certain nombre de paramètres influant sur les spectres (la température par exemple) et que les spectres expérimentaux peuvent eux aussi être perturbés par des facteurs extérieurs (voir section 4.1.1).

4.8.1 Données expérimentales

Pour la comparaison, nous avons choisi d'utiliser deux spectres expérimentaux du naphtalène différents issues des deux principales bases de données pour les HAP. Un spectre obtenu par spectroscopie par isolation en matrice d'argon issu de la base de données NASA-AMES [103] et un spectre obtenu par spectroscopie en phase gazeuse par le laboratoire Sadtler [69] issu de la base de donnée du NIST [71].

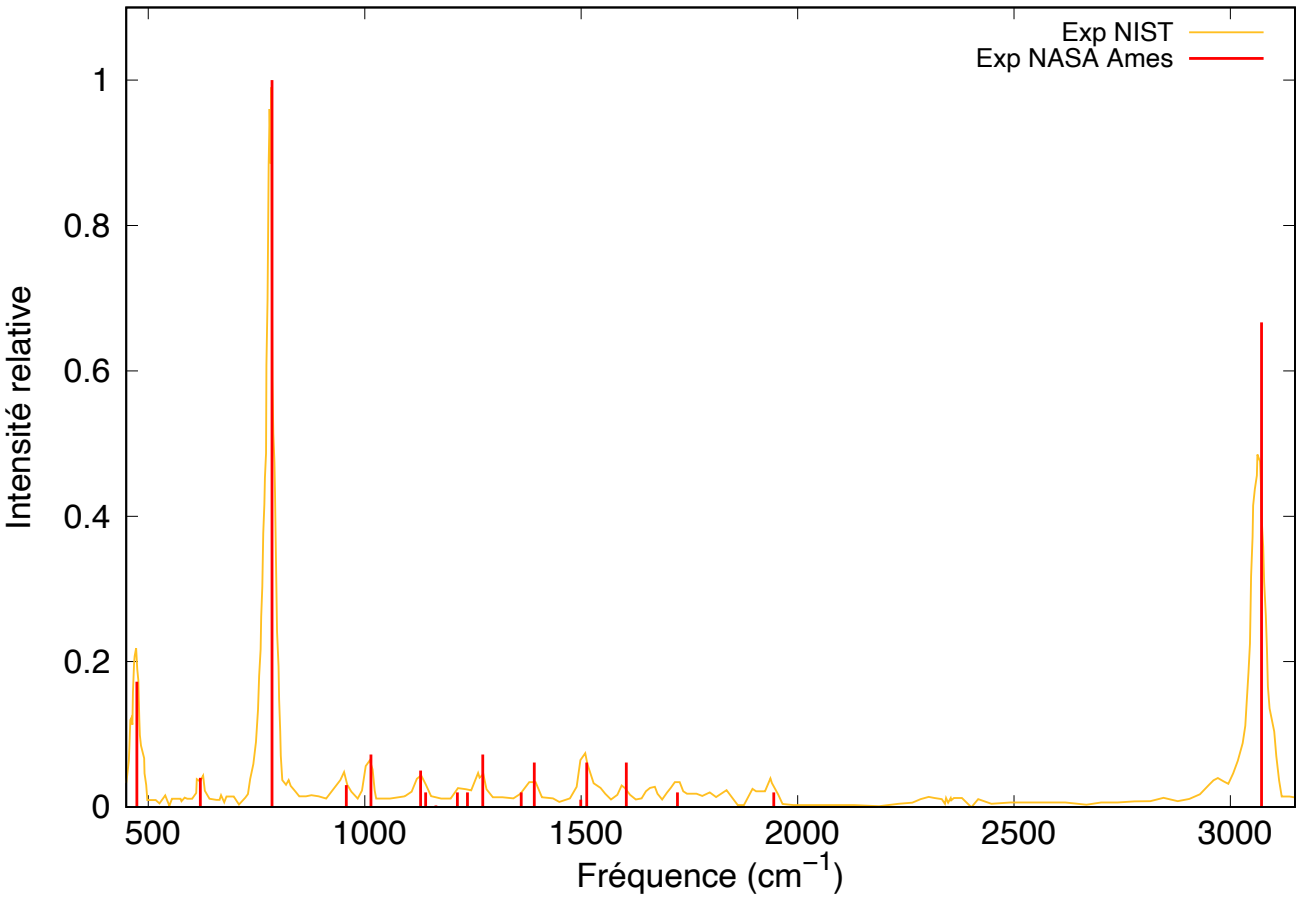


FIGURE 4.62 – Spectres expérimentaux nomalisés du naphtalène

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

4.8.2 Calculs théoriques

Le spectre théorique anharmonique est obtenu avec la méthode VPT2 implémentée dans Gaussian 16, la fonctionnelle hybride corrigée à longue-portée CAM-B3LYP, une base cc-pVTZ qui ne contient pas de fonctions diffuses en raison des problèmes exposés dans la section 4.7. Les paramètres utilisés sont les paramètres optimaux déterminés grâce aux benchmarks, c'est à dire un critère de convergence *Very Tight*, une grille d'intégration DFT *Super Fine* et un pas d'intégration de 250 (voir section 4.4). Le spectre est visible sur la figure 4.63, comparé avec le spectre équivalent obtenu avec la fonctionnelle B3LYP. La notation utilisée pour les bandes de combinaison est celle exposée dans la section 4.5.6. Nous pouvons observer que les deux spectres sont assez semblables en fréquence et en intensité dans la plupart des zones du spectre à l'exception de la zone de *stretching* CH où on constate bien la diminution de l'intensité avec la correction longue-portée.

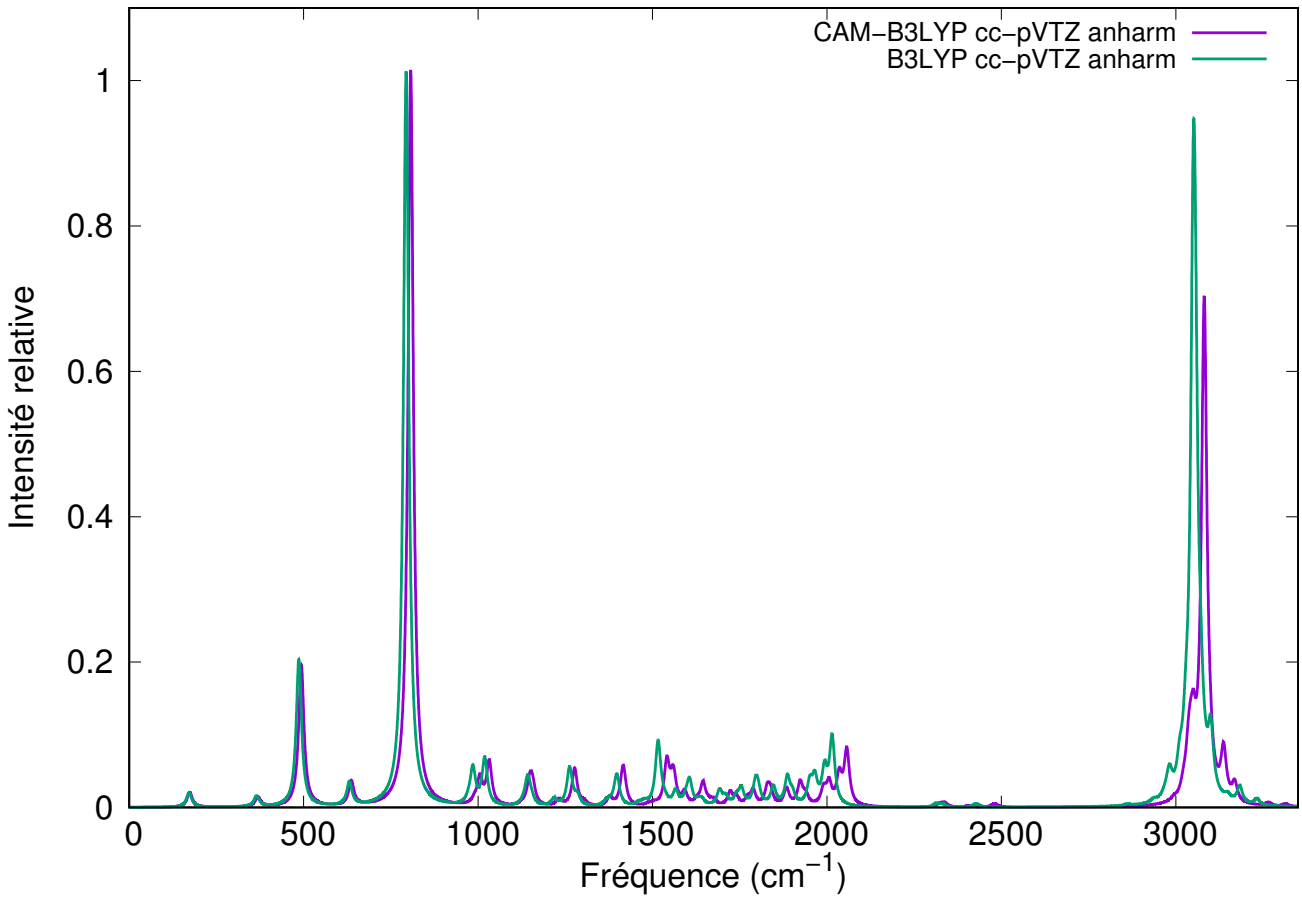


FIGURE 4.63 – Spectres théoriques anharmoniques du naphtalène obtenus avec les fonctionnelles CAM-B3LYP et B3LYP et une base cc-pVTZ

4.8.3 Comparaison théorie expérience

Nous procédons ensuite à la comparaison entre les données expérimentales et théoriques en distinguant la zone de *stretching* CH ($\approx 3000\,\mathrm{cm}^{-1}$) et la zone de $470\,\mathrm{cm}^{-1}$ à $1700\,\mathrm{cm}^{-1}$), les données sont présentées dans les tableaux 4.29 et 4.31 et représentées sur les graphiques 4.64 et 4.65.

Dans la zone $470\,\mathrm{cm}^{-1}$ à $1700\,\mathrm{cm}^{-1}$ on remarque que CAM-B3LYP a globalement tendance à donner des fréquences plus éloignées de quelques dizaines de cm^{-1} des valeurs expérimentales par rapport à B3LYP. Pour les intensités dans cette zone du spectre, il est difficile de dire laquelle des deux fonctionnelles donnent les résultats les plus proches des valeurs expérimentales.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Tableau 4.29 – Fréquences en cm^{-1} des modes (fondamentaux et bandes de combinaisons) d'intérêt du naphtalène dans la zone $470\,cm^{-1}$ à $1700\,cm^{-1}$, comparaison entre les calculs anharmoniques B3LYP et CAM-B3LYP avec une base cc-pVTZ et les valeurs expérimentales

Mode	6	9	14	23	25	26	2+19	8+9	31	34	4+21	37	39
B3LYP	486	631	794	1019	1139	1153	1143	1145	1262	1398	1393	1515	1606
CAM-B3LYP	493	637	807	1032	1152	1147		1158	1277	1414	1418	1541	1645
NASA AMES	474	620	786	1014	1129				1273	1392		1513	1604
NIST	475	627	781	1012	1130				1264	1387		1510	1595

Tableau 4.30 – Intensités relatives des modes (fondamentaux et bandes de combinaisons) d'intérêt du naphtalène dans la zone $470\,cm^{-1}$ à $1700\,cm^{-1}$, comparaison entre les calculs anharmoniques B3LYP et CAM-B3LYP avec une base cc-pVTZ et les valeurs expérimentales

Mode	6	9	14	23	25	26	2+19	8+9	31	34	4+21	37	39
B3LYP	0.203	0.032	1.000	0.064	0.015	0.006	0.023	0.004	0.050	0.034	0.006	0.073	0.034
CAM-B3LYP	0.195	0.034	1.000	0.060	0.020	0.012		0.015	0.052	0.022	0.024	0.047	0.031
NASA AMES	0.172	0.040	1.000	0.072	0.050				0.072	0.061		0.061	0.061
NIST	0.223	0.049	1.000	0.067	0.045				0.046	0.037		0.078	0.061

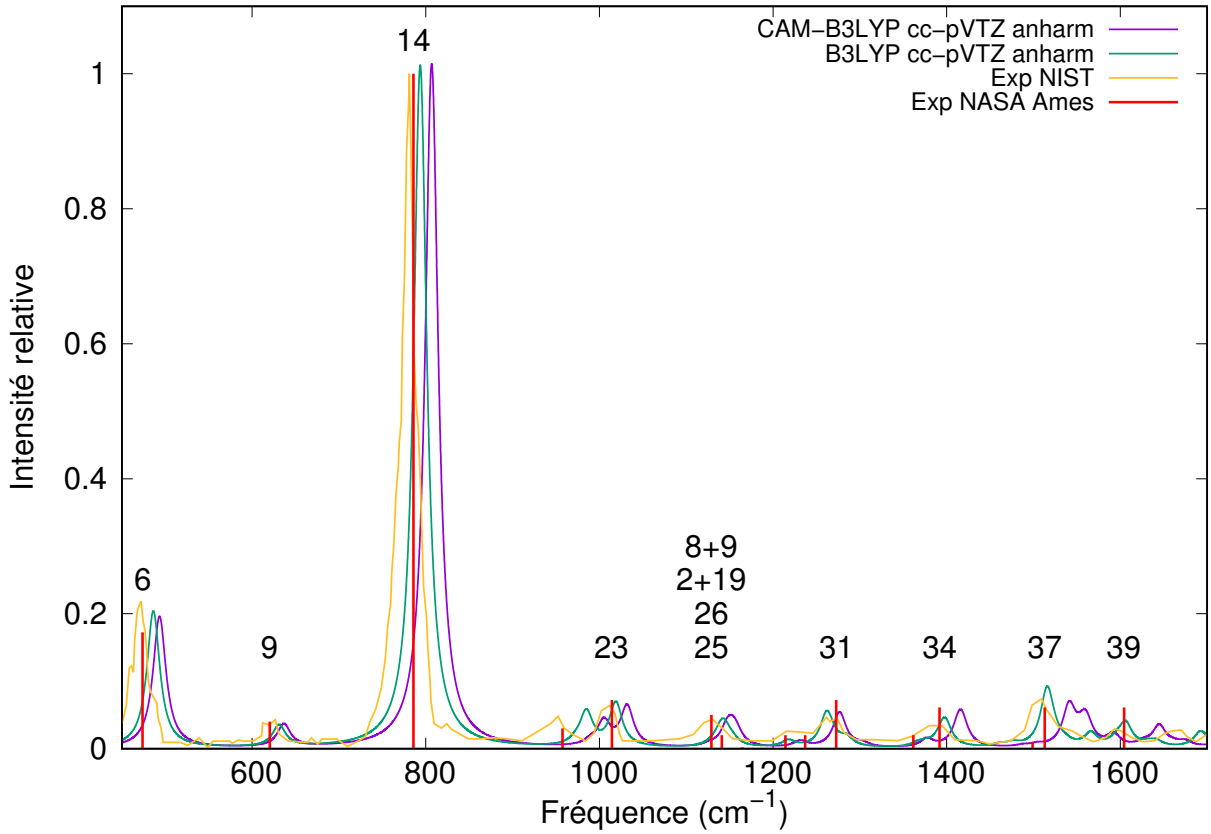


FIGURE 4.64 – Comparaison des spectres théoriques anharmoniques et expérimentaux du naphtalène, zone $470\,cm^{-1}$ à $1700\,cm^{-1}$

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Tableau 4.31 – Intensités relatives des modes (fondamentaux et bandes de combinaisons) d'intérêt du naphtalène, comparaison entre les calculs anharmoniques B3LYP et CAM-B3LYP avec une base cc-pVTZ et les valeurs expérimentales

	Fréquence (cm^{-1})		Intensité relative	
Mode	46	47	46	47
B3LYP	3050	3056	0.664	0.343
CAM-B3LYP	3082	3080	0.417	0.280
NASA AMES	3072		0.667	
NIST	3065		0.503	

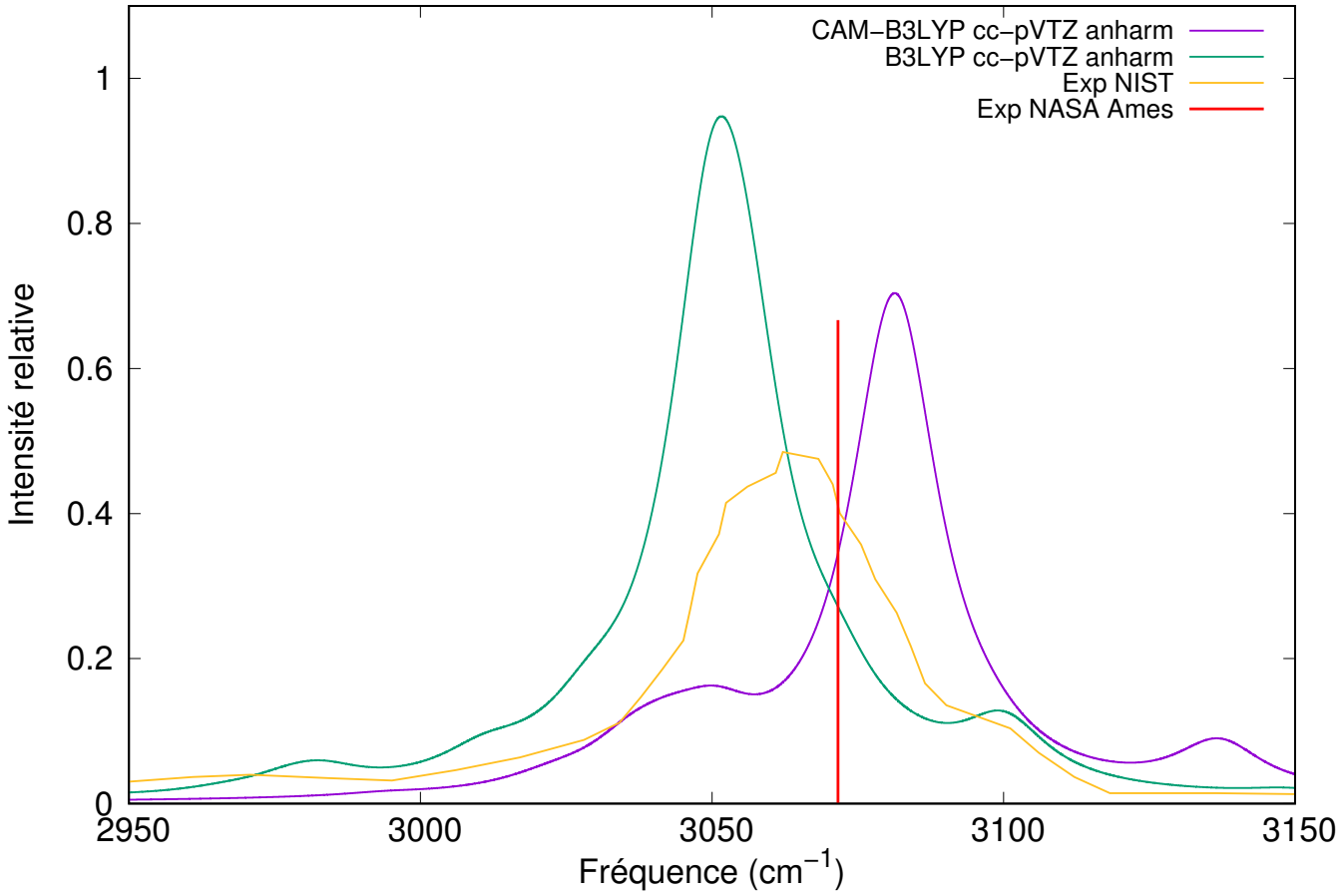


FIGURE 4.65 – Comparaison des spectres théoriques anharmoniques et expérimentaux du naphtalène, zone de *stretching* CH

Les différences entre les deux fonctionnelles sont beaucoup plus marquées dans la zone de *stretching* CH. En ce qui concerne les fréquences il est encore une fois difficile de conclure sur la méthode donnant les meilleurs résultats, en revanche sur l'intensité il est clair que l'utilisation de la correction longue-portée permet de se rapprocher des valeurs expérimentales.

De plus, on peut remarquer que le décalage en fréquence entre les résultats obtenus avec la fonctionnelle CAM-B3LYP et les résultats expérimentaux est à peu près constant sur tout le spectre. Si on applique à tout le spectre CAM-B3LYP un décalage de $-20\,cm^{-1}$, on obtient un très bon agrément entre les positions des bandes CAM-B3LYP et expérimentales comme on peut le voir sur la figure 4.66. En ce qui

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

concerne la bande de *stretching* CH la valeur CAM-B3LYP se situe au niveau du spectre du NIST obtenu par spectroscopie en phase gazeuse, qui présente de légères différences par rapport au spectre d'isolation en matrice d'argon (NASA Ames), ce qui pourrait être un indicateur des perturbations induites par la matrice.

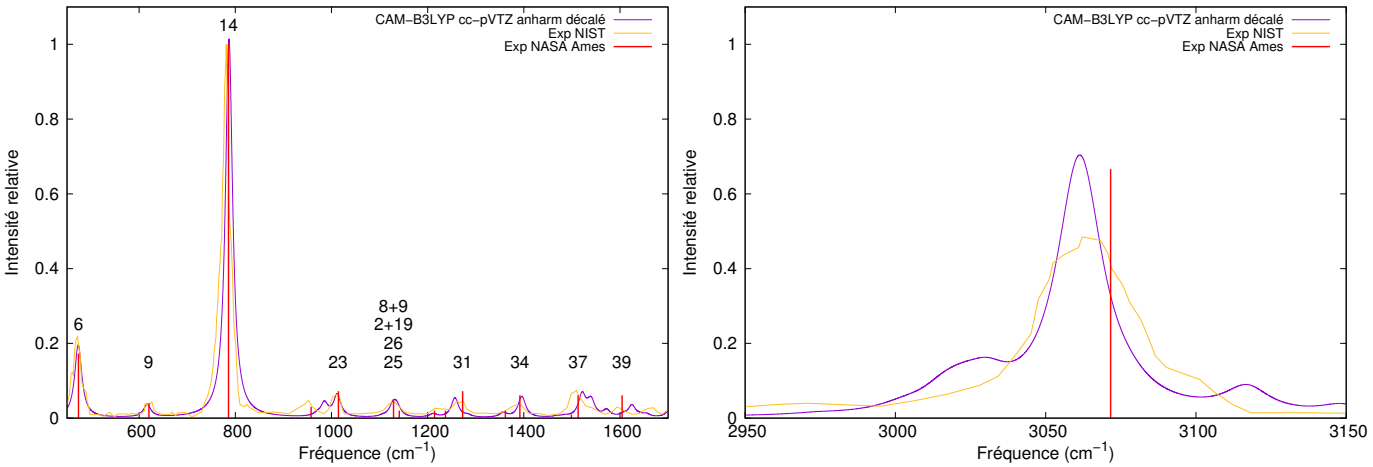


FIGURE 4.66 – Comparaison entre le spectre anharmonique théorique CAM-B3LYP du naphtalène décalé de $-20\,\mathrm{cm}^{-1}$ et les spectres expérimentaux

En revanche avec la fonctionnelle B3LYP ces différences varient dans les différentes zones du spectre. Elle a tendance à donner des fréquences plus importantes pour les bandes autres que *stretching* CH et plus faible pour la bande de *stretching* CH. Ainsi, si on fait la même opération sur le spectre B3LYP on obtient un bon agrément pour les autres bandes, mais celle de *stretching* CH se retrouve encore plus loin des données expérimentales comme on peut le voir sur la figure 4.67.

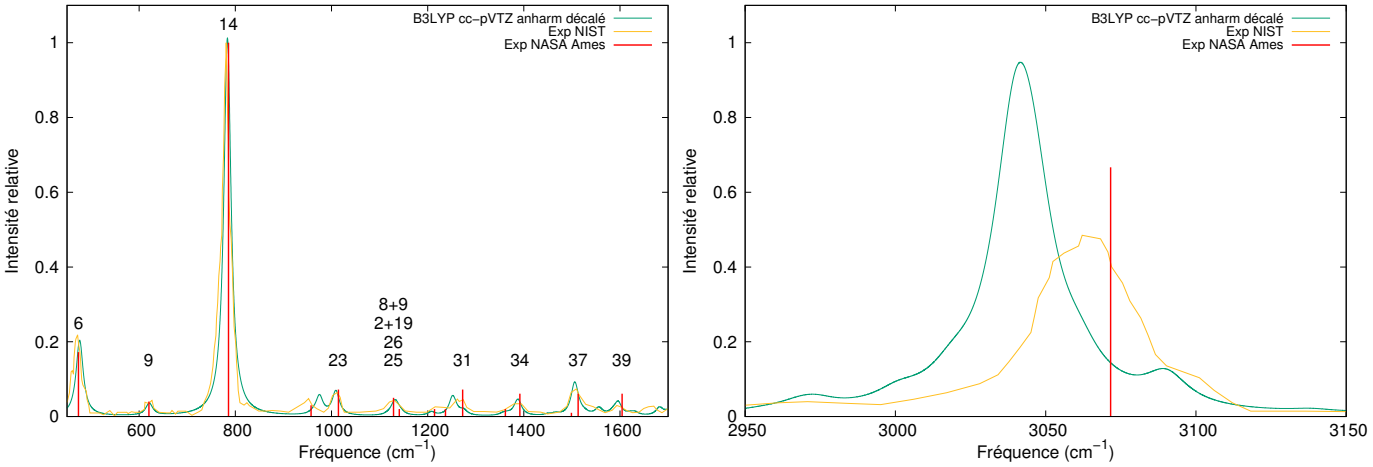


FIGURE 4.67 – Comparaison entre le spectre anharmonique théorique B3LYP du naphtalène décalé de $-10\,\mathrm{cm}^{-1}$ et les spectres expérimentaux

Globalement nous pouvons donc conclure que la correction longue-portée permet bien d'améliorer les résultats dans la zone de *stretching* CH, surtout au niveau de l'intensité, comme nous l'avions déjà observé. En ce qui concernes les fréquences, elle ne perturbe que peu les résultats obtenus dans la zone $470\,\mathrm{cm}^{-1}$ à $1700\,\mathrm{cm}^{-1}$, avec des différences se situant surtout au niveau des fréquences de l'ordre de quelques dizaines de cm^{-1} qui peuvent être corrigées par une simple translation uniforme de toute le spectre. De plus les calculs CAM-B3LYP permettent d'obtenir un bon agrément au niveau des fréquences par une simple translation uniforme de l'ensemble du spectre, ce qui n'est pas le cas pour la fonctionnelle B3LYP.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Thèse de Hugo Geindre, Université de Lille, 2020

Chapitre 5

Étude de l'hydrogénation des HAP avec l'algorithme vdW-TSSCDS

Dans le chapitre 4 nous avons étudié le spectre vibrationnel du naphtalène et d'autres molécules dans leurs géométries d'équilibre, c'est-à-dire les niveaux vibrationnels qui peuplent le puits correspondant au minimum global de la surface d'énergie potentielle du système. Dans ce chapitre, en revanche, il sera question d'étudier la réactivité du naphtalène avec l'hydrogène, c'est-à-dire comment notre système peut se mouvoir sur la surface d'énergie potentielle, notamment aller d'un minimum à un autre en passant par un état de transition. Cela requiert donc une connaissance globale de la SEP dans une certaine zone énergétique, que nous allons obtenir grâce à un algorithme récemment développé au sein de notre équipe par Sabine Kopec, Daniel Peláez-Ruiz et d'autres [130]. La réaction à laquelle nous allons nous intéresser est l'hydrogénation du naphtalène, nous avons vu dans la section 1.1.3 que l'étude des mécanismes d'hydrogénation dans les HAP est un point crucial pour la compréhension de leur place et de leur rôle dans le milieu interstellaire. En effet, le taux d'hydrogénation des HAP influe sur leur spectre infrarouge et connaitre les configurations préférentielles pourrait faciliter l'identification de certaines espèces au sein du milieu interstellaire par le biais des observations infrarouges. D'autre part l'hydrogénation des HAP joue un rôle qui reste à déterminer précisément, mais potentiellement prépondérant dans la formation de la molécule de dihydrogène au sein du milieu interstellaire. Les études sur ce sujet sont donc déjà abondantes comme nous le verrons en détail dans la section 5.2.

Pour obtenir la connaissance de la SEP il faut identifier toutes les structures d'intérêt, minima et états de transition, dont l'énergie entre dans la zone que nous avons choisie, pour construire le réseau réactionnel. Un certain nombre de ces structures peuvent-être trouvées intuitivement, mais il est pratiquement impossible d'avoir l'assurance d'obtenir une liste exhaustive uniquement à partir de l'intuition. Les états de transitions sont particulièrement problématiques, car leur convergence n'est pas évidente et il est souvent nécessaire de redoubler d'astuces diverses et de tâtonnements pour trouver une géométrie initiale qui converge vers un état de transition. C'est pourquoi dans cette étude nous utilisons l'algorithme vdW-TSSCDS. Cet algorithme se base sur une généralisation de la méthode TSSCDS (*Transition State Search using Chemical Dynamics Simulations*) [131, 132] qui permet de trouver toutes les conformations stables d'un système moléculaire compatibles avec une énergie totale donnée à partir d'une géométrie quelconque du système. Nous avons appliqué cette méthode au cation du naphtalène avec un ou deux hydrogènes supplémentaires. Nous avons choisi le naphtalène car c'est le HAP le plus petit, ce qui facilite les calculs pour tester la méthode. De plus, si il y a déjà quelques études au sujet de son hydrogénation ([**?**, Ricca2007,]voir section 5.2), il n'a pas encore été autant scruté sous toutes les coutures que le coronène, par exemple. Nous reportons notamment dans notre étude des états de transition et des minima non décrits à notre connaissance.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

5.1 Classification des types de carbones au sein du naphtalène

Le naphtalène contient 10 atomes de carbone, mais en raison de sa symétrie on peut dire qu'il existe uniquement 3 types différents d'atomes de carbone quand il est dans sa géométrie d'équilibre. Pour des raisons pratiques, nous allons nommer chacun de ces types d'atomes, α pour les atomes centraux, qui ne sont liés à aucun hydrogène, mais à trois carbones, l'autre carbone α et deux autres du deuxième type. On appelle ce deuxième type β, ces atomes sont liés à un hydrogène, à un carbone α et à un carbone du troisième type. Ce troisième type est nommé γ, comme les β il est lié à un hydrogène et deux carbones, mais ceux-ci sont de type β et γ. Cette dénomination est présentée schématiquement sur la figure 5.1. Le naphtalène est donc composé de deux atomes α, quatre atomes β et quatre atomes γ qui sont équivalents par symétrie tant que la molécule reste D_{2h}.

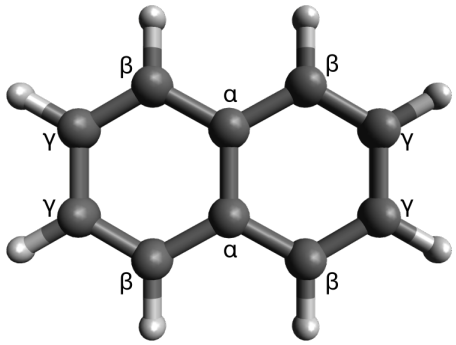


FIGURE 5.1 – Dénomination des différents types d'atomes de carbone du naphtalène dans sa géométrie d'équilibre.

5.2 Études précédentes

Les réactions entre les HAP et des atomes d'hydrogène ont été étudiés à la fois théoriquement et expérimentalement. Ces études considèrent typiquement les deux types de réactions présentés dans la section 1.1.3, les réactions d'attachement qui peuvent mener à la formation de H_2 par le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood et les réactions d'abstraction de type Eley-Rideal. Ce deuxième type de réaction a été proposé pour la première fois dans un article de Bauschlicher en 1998 [133] pour le cation du naphtalène avant d'être confirmé expérimentalement par Mennella *et al.* en 2012 [134]. Le travail de Bauschlicher peut donc être considéré comme la première étude théorique s'inscrivant vraiment dans ce sujet avec pour but d'étudier la formation de H_2 à la surface des HAP. Dans cette étude il s'intéresse aux deux réactions susmentionnées, attachement et abstraction, à partir du cation naphtalène, les calculs sont effectués avec la fonctionnelle de DFT B3LYP et une base de petite taille 4-31G. L'année suivante, Jeloaica et Sidis [135] publient une étude similaire, mais en se concentrant uniquement sur les réactions d'attachement, avec pour but d'étudier l'interaction entre un atome d'hydrogène et une surface de graphite. Pour modéliser le graphite, les auteurs utilisent le coronène neutre ($C_{24}H_{12}$), un HAP de plus grande taille que le naphtalène. Par la suite, le coronène sera de loin le HAP le plus étudié dans ce cadre, que ce soit la molécule neutre ou le cation, avec des études théoriques [136, 137] et expérimentales [138–141]. D'autres études s'intéressent à l'exploration systématique de la SEP de certains HAP en étudiant les différentes configurations possibles à travers la migration d'atomes d'hydrogène ou des altérations de la structure annulaire [142, 143]. Parmi toutes ces études, citons celles de Cazaux *et al.* mélangeant théorie et expérience [144, 145]. Dans cette série de travaux, ils montrent que dans le cas du cation du coronène, pour certains nombres d'hydrogène supplémentaires (5,11,17, appelés nombres magiques) la barrière pour ajouter l'hydrogène suivant était bien plus haute. Ces cations avec un nombre magique d'hydrogènes supplémentaires sont donc plus susceptibles d'être observés dans le milieu interstellaire, ces résultats sont donc capitaux pour évaluer la population et l'état des HAP dans le milieu interstellaire.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Pour ce qui est de la molécule qui nous intéresse, le naphtalène, les études sont bien moins nombreuses, mais il en existe tout de même quelques unes. En premier lieu celle de Bauschlicher de 1998, plus récemment, en 2004, Hirama *et al.* ont étudié en détail les réactions d'attachement et d'abstraction type Eley-Rideal de l'hydrogène sur plusieurs cations de HAP, dont le naphtalène, avec la fonctionnelle B3LYP et une base de taille moyenne, 6-31G** [146]. En 2007 Ricca *et al.* [147] s'intéressent aux additions successives d'atomes d'hydrogène au cation naphtalène en effectuant des calculs avec la fonctionnelle B3LYP et une base 6-31G*, connue pour produire des résultats meilleurs qu'attendus en raison de compensations d'erreurs. Nous utiliserons donc les données issues de ces articles pour les comparer à nos propres résultats.

5.3 Méthodes et logiciels employés

5.3.1 van der Waals Transition State Search Using Chemical Dynamics Simulations (vdW-TSSCDS)

Nous l'avons vu au sein de ce manuscrit, la caractérisation et la modélisation des surfaces d'énergie potentielle sont un point crucial dans les calculs de dynamique. L'aspect décisif dans cette tâche est d'identifier les points stationnaires de la SEP, c'est-à-dire les minima et les états de transitions. Ces points d'intérêt peuvent être trouvés individuellement par intuition chimique ou bien à l'aide d'algorithmes qui permettent par exemple de trouver des états de transition à partir de la connaissance d'un ou plusieurs minima aux alentours comme la méthode NEB (*Nudged Elastic Band*) [148]. Cependant avec l'augmentation de la complexité des systèmes et donc de la dimensionnalité des SEP il devient vite impossible de trouver l'ensemble de ces structures à l'aide de telles méthodes. C'est pour pallier ce problème que la méthode TSSCDS [131, 132], qui dispose d'une implémentation gratuite nommée AutoMeKin [149], a été développée par Emilio Martínez-Núñez. Le principe est d'obtenir tous les points stationnaires de la SEP d'un système moléculaire à partir d'une seule géométrie initiale quelconque. Cet algorithme a ensuite été généralisé aux complexes liés par des liaisons van der Waals ou plus généralement des complexes liés par des liaisons non covalentes. Cette généralisation, développée au sein de notre équipe par Sabine Kopec, Daniel Peláez-Ruiz et d'autres [130] est appelée vdW-TSSCDS.

Principe

Cette méthode utilise deux niveaux de théorie différents, LL pour *Low-Level* et HL pour *High-Level* (voir figure 5.2). Le choix des méthodes est libre, mais la méthode LL doit pouvoir fournir une description qualitativement correcte de la SEP pour un coût de calcul relativement faible, typiquement on peut employer des méthodes semi-empiriques [130] ou de la DFTB [150]. La méthode HL doit être en mesure de fournir des résultats avec une précision suffisante pour l'usage que l'on voudra faire des structures obtenues. Les premières étapes du calcul se font toutes avec la méthode LL. À partir d'une géométrie initiale aléatoire, une optimisation géométrique est effectuée, suivie d'un calcul de fréquences harmoniques. À l'aide des modes normaux obtenus, un ensemble de calculs de trajectoires classiques à haute énergie est effectué en distribuant une quantité d'énergie donnée de manière aléatoire selon les différents modes, le but étant de soumettre assez de trajectoires pour sonder efficacement tout l'espace des configurations. À chaque pas de chaque trajectoire, les géométries sont examinées par l'algorithme *Bond Breakage/Formation Search* (BBFS) dans le but de localiser les états de transition. Cet algorithme utilise le concept de matrice de connectivité **C**, tiré de la théorie des graphes, pour chercher de possibles réarrangements réactifs dans la configuration actuelle du système étudié. Les éléments C_{ij} de la matrice valent 0 si les deux atomes i et j sont plus éloignés qu'une distance de référence d_{ij}^{ref} et 1 s'ils sont plus proches. La distance de référence est prise 10% plus grande que la somme des rayons covalents des deux atomes. les éléments de la matrice suivent donc l'équation :

$$C_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{si } \delta_{ij} < 1 \\ 0 & \text{autrement} \end{cases} \quad \text{avec } \delta_{ij} = \frac{d_{ij}}{d_{ij}^{ref}} \tag{5.1}$$

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Dans l'algorithme TSSCDS cette matrice n'était composée que d'un seul bloc avec un unique critère pour les C_{ij}, ce qui ne permet que de traiter les liaisons covalentes. Dans la généralisation vdW-TSSCDS elle est divisée en plusieurs blocs dont le nombre dépend du nombre de fragments dans le système. Si celui-ci est composé de deux fragments A et B, la matrice sera décomposée en quatre blocs. Deux blocs **A** et **B** qui sont simplement les matrices de connectivité des fragments A et B, comme présentés ci-dessus, et deux blocs hors diagonaux **AB** qui représentent la matrices de connectivités entre les deux fragments A et B, avec une distance de référence ajustée en fonction du type de liaison entre les deux fragments.

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{AB} \\ \mathbf{AB} & \mathbf{B} \end{pmatrix} \tag{5.2}$$

Tous les points de toutes les trajectoires où des modifications de la matrice de connectivité qui représentent une brisure ou formation d'une liaison covalente ou van der Waals ont lieu sont enregistrés. À l'étape suivante, ces structures sont utilisées comme point de départ pour des optimisations d'états de transition, toujours avec la méthode LL. L'algorithme recherche et élimine ensuite les états de transition optimisés identiques pour obtenir une liste des états de transition uniques au LL. À partir de cette liste, des calculs de coordonnées réactionnelles intrinsèques (IRC pour *instrinsic reaction coordinate*) sont effectués et les structures obtenus sont optimisés pour obtenir la liste des minimas et des produits de réactions. Il est ensuite possible de lier toutes ces structures pour construire le réseau de réaction du système. On passe ensuite aux calculs HL, les états de transitions sont réoptimisés en partant des structures LL obtenues, les calculs d'IRC sont à nouveau effectués et les minimas et produits de réactions sont optimisés en HL pour obtenir finalement le réseau de réaction HL.

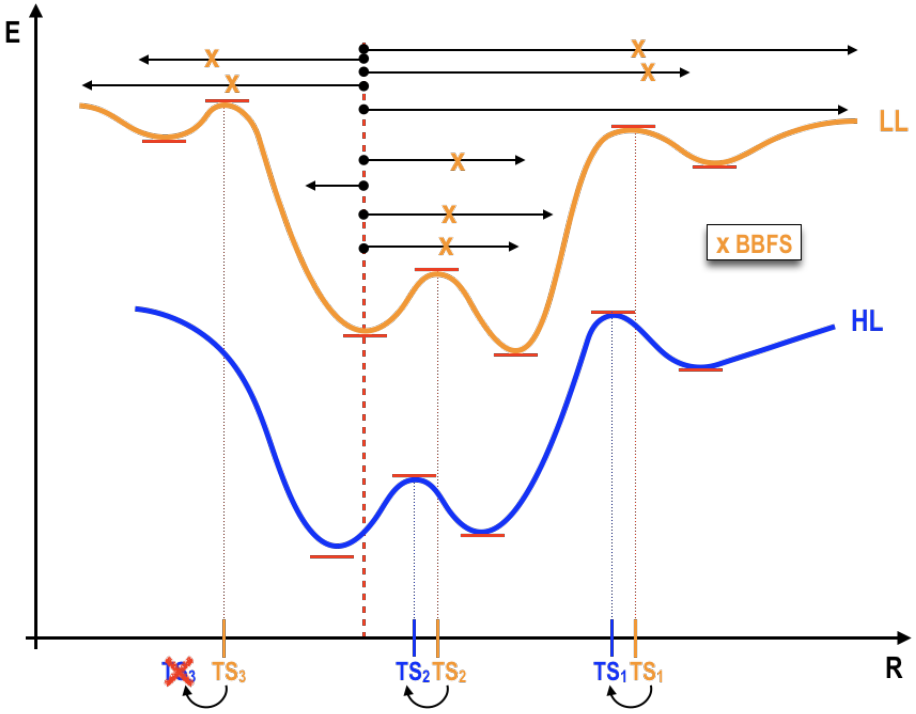


FIGURE 5.2 – Représentation schématique à une dimension de de la procédure TSSCDS

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

5.3.2 Gaussian 09

L'algorithme vdW-TSSCDS utilise des logiciels de structure électronique pour effectuer les calculs nécessaires à son fonctionnement, techniquement n'importe quel logiciel peut-être utilisé, il faut juste développer une interface permettant à vdW-TSSCDS de soumettre les calculs et de récupérer les données utiles. Pour les calculs *high-level* nous avons utilisé Gaussian09 [151]. Une présentation succincte du logiciel ainsi que des calculs d'optimisation géométrique et de fréquence est disponible dans la section 4.2.1. Nous allons ici présenter brièvement un autre type de calcul qui est utile à vdW-TSSCDS, les calculs d'IRC.

Calcul d'IRC

Les calculs utilisant le mot-clef IRC suivent le chemin réactionnel à partir d'un état de transition en utilisant les coordonnées de la réaction intrinsèque [152] pour arriver à deux minima ou produits de réaction asymptotiques. Par défaut le calcul Gaussian suit le chemin réactionnel dans les deux sens, mais il est possible de n'en suivre qu'une seule en précisant forward ou reverse dans les options. Il existe plusieurs algorithmes différents disponibles dans Gaussian permettant de suivre le chemin de réaction. Par défaut l'algorithme utilisé est le *Hessian-based Predictor-Corrector integrator* (HPC) [153, 154]. Dans nos calculs nous avons utilisé à la place le *Local Quadratic Approximation* (LQA) [155, 156], car il a été montré qu'il pouvait donner des résultats là ou d'autres échouent, notamment dans le cas de SEP « plates » [130]. Plusieurs autres options sont disponibles comme MaxPoints=N qui définit le nombre de points maximum à effectuer dans chaque direction, sa valeur par défaut est 10. StepSize=N qui définit la taille des pas effectué le long du chemin réactionnel, le pas sera de $N * 0{,}01\, a_0\, \mathrm{u}^{1/2}$.

5.3.3 MOPAC

MOPAC (Molecular Orbital PACKage) est un logiciel développé depuis 1981 basé sur les méthodes semi-empiriques utilisant l'approximation NDDO (voir section 3.6). Nous avons employé la version la plus récente, MOPAC2016 [157] et en particulier la méthode PM7 [158] pour nos calculs *low-level*.

5.4 Première hydrogénation du naphtalène

Le premier système que nous étudions est le cation du naphtalène hydrogéné une fois, c'est-à-dire $C_{10}H_9^+$. Nous utilisons l'algorithme vdW-TSSCDS pour trouver les points stationnaires de sa surface d'énergie potentielle.

5.4.1 Détails calculatoires

Les calculs *low-level*, optimisations géométriques, calculs de fréquence, calculs d'IRC et simulations de dynamique chimique, sont effectués avec le logiciel MOPAC2016 [157] en utilisant la méthode semi-empirique PM7 [158], dont il a été prouvé qu'elle donne des résultats satisfaisants pour les systèmes liés de manière non covalente [159]. Les calculs *high-level* sont effectués avec Gaussian 09 à l'aide de la version unrestricted de la fonctionnelle de DFT B3LYP, UB3LYP, et d'une base cc-pVTZ. L'énergie distribuée à chaque trajectoire est choisie à 200 kcal/mol, cette énergie élevée permet de surmonter toutes les barrières présentes sur la surface d'énergie potentielle et ainsi d'échantillonner correctement l'espace des configurations. Chaque trajectoire est suivie pendant 500 fs, les états de transition sont conservés dans une zone énergétique s'étendant de −100 kcal/mol à 200 kcal/mol autour du minimum utilisé comme point de départ pour les calculs. Les géométries qui servent de points de départ aux calculs sont obtenues après une optimisation avec PM7, ce sont à partir de ces minima que les calculs de fréquences sont effectués, toujours avec PM7, et que les trajectoires sont générées à partir des modes normaux calculés. Les calculs d'IRC *high-level forward* et *reverse* sont effectués séparément avec Gaussian 09 et l'algorithme LQA. Les options que nous utilisons par défaut sont StepSize=10 et MaxPoints=100.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

5.4.2 Résultats

Nous lançons les trajectoires pour le naphtalène hydrogéné une fois à partir du minimum LL visible sur la figure 5.3.

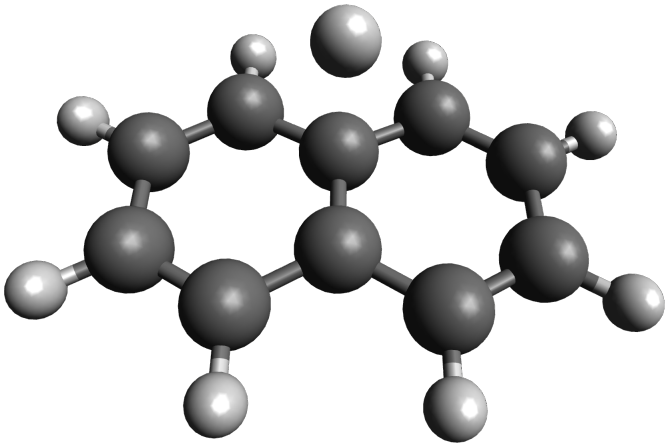


FIGURE 5.3 – Géométrie du minimum servant de point de départ aux calculs vdW-TSSCDS pour le cation du naphtalène hydrogéné une fois

Au total nous avons effectué 1435 trajectoires qui nous ont donné 425 états de transitions LL, on remarque cependant sur la figure 5.4 que tous ces états étaient déjà trouvés après 630 trajectoires uniquement, ce qui nous permet de considérer que nos résultats sont convergé.

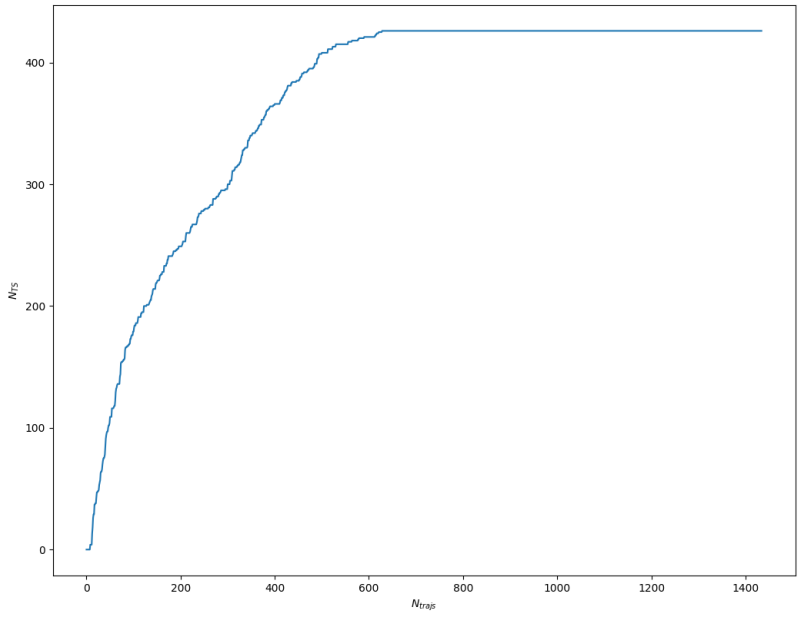


FIGURE 5.4 – Nombre d'états de transition LL trouvés par vdW-TSSCDS en fonction du nombre de trajectoires éffectuées pour la première hydrogénation.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Chaque état de transition est ensuite optimisé avec la méthode *high-level*, ici UB3LYP/cc-pVTZ et les doublons sont éliminés. On se retrouve ainsi avec uniquement 26 états de transitions qui s'étendent sur un domaine d'énergie d'une centaine de kcal/mol. À partir de ces états de transitions, des calculs d'IRC nous permettent de trouver et d'optimiser un certain nombre de minimas. Théoriquement, chaque état de transition mène à deux minima différents et nous pourrions donc attendre à trouver 52 minima. Il existe plusieurs raisons pour lesquelles nous en obtenons moins, en premier lieu deux états de transitions peuvent aboutir sur le même minima, c'est grâce à cela que l'on peut ensuite construire le réseau de réaction. Il existe également des états de transitions qui aboutissent à deux géométries équivalentes correspondant au même minimum dans chaque direction. Enfin, parmi tous les minima que nous obtenons nous ignorons dans un premier temps les structures dissociées, c'est-à-dire que nous nous intéresserons principalement à ceux dans lesquels tous les atomes du système sont liés par des liaisons covalentes. Au final, nous obtenons donc 12 minimas qui correspondent à des configurations liées de la molécule. Tous les points stationnaires ont été caractérisés par leurs fréquences harmoniques de vibration. Il est important de noter que toutes les structures reportées ici ne sont pas obligatoirement pertinentes d'un point de vue physique, celles à hautes énergies notamment ne sont pas forcément accessibles en raison d'autres phénomènes concurrents, comme les excitations électroniques qui peuvent avoir lieu dans ce genre de système pour des énergies de l'ordre de 1 eV c'est-à-dire une vingtaine de kcal/mol [160].

Nous gardons parmi ces 12 minima ceux qui peuvent être reliés les uns aux autres par l'intermédiaire d'états de transitions pour construire notre réseau réactionnel (figure 5.5). Parmi ces 12 minima, certains sont équivalents à d'autres, leurs géométries ne sont pas identiques, mais, pour des raisons de symétrie, elles sont équivalentes et donnent donc exactement la même énergie et les mêmes propriétés. Par exemple, les minima 1 et 2 sont identiques avec deux hydrogènes sur un des carbones β. Pareil pour les minima 3, 4, 5 et 6 qui ont tous deux hydrogènes sur un des quatre carbones γ. Nous nous retrouvons finalement avec 6 minima différents dans notre réseau de réaction, ces minima sont liés entre eux par 7 états de transitions. Il faut ajouter à cela deux états de transition qui consistent en un changement de l'hydrogène supplémentaire d'un carbone à un autre, mais qui donnent un minimum d'arrivée équivalent à celui de départ (les 2 et 22) et deux états de transition qui consistent en une permutation des deux hydrogènes reliés au même carbone. Le 6 qui est lié au minimum 1 et le 8 qui est lié au minimum 3. Les énergies absolues en E_h, relatives en kcal/mol et cm^{-1} et corrigées par l'énergie de point zéro (ZPE) en kcal/mol pour toutes ces structures sont données en annexe dans les tableaux C.1 et C.2 avec les fréquences imaginaires en cm^{-1} pour les états de transition. Dans une étude sur les hydrogénations successives du cation du naphtalène, Ricca *et al.* [147] avaient déjà obtenu certaines de ces énergies en utilisant UB3LYP/6-31G*, les résultats de ces calculs sont donnés dans les tableaux à fin de comparaison.

Nous avons choisi de représenter plusieurs fois les minima 1 et 3 sur le réseau réactionnel, car ils sont liés aux états de transition 2 et 22 qui permettent de passer d'une configuration de ces minima à une autre. Les états de transitions 6 et 7 ne sont pas représentés, car il n'y a pas vraiment de déplacement de l'hydrogène supplémentaire, ces mécanismes sont présentés plus en détail dans la partie 5.4.3. Il faut bien noter que, pour les minima 1 et 3 qui sont représentés deux fois dans le réseau de réaction, les deux représentations sont totalement équivalentes et qu'un état de transition lié à l'une des deux est en fait lié aux deux.

Parmi les minima présents dans ce réseau réactionnel, on retrouve les trois structures auxquelles on peut intuitivement s'attendre avec l'hydrogène supplémentaire attaché à un des trois types de carbones que l'on a défini plus tôt. Le minimum 1 correspond à l'hydrogène supplémentaire sur un carbone β, c'est le minimum global de ce système. Le minimum 3 correspond à l'hydrogène supplémentaire sur un carbone γ, il est seulement 3,03 kcal/mol plus haut en énergie que le minimum 1. Enfin, le minimum 8 correspond à l'hydrogène supplémentaire sur un carbone α, il est déjà bien plus haut en énergie en raison de la rehybridation sp^3 du carbone, à 19,84 kcal/mol du minimum 1. Le minimum 1 est lié aux deux autres par des états de transition qui décrivent simplement l'hydrogène passant d'un atome β à un atome adjacent, soit γ soit α. Les trois autres minima du réseau de réaction sont des structures plus exotiques puisqu'un des deux cycles ne comporte plus que 5 carbones, on a donc une structure de base qui est celle de la molécule indène avec des groupements attachés. Dans le cas du minimum 7, qui a une énergie relative de 16,03 kcal/mol, inférieure à celle du minimum 8, c'est un groupement méthyle qui est attaché à la structure

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

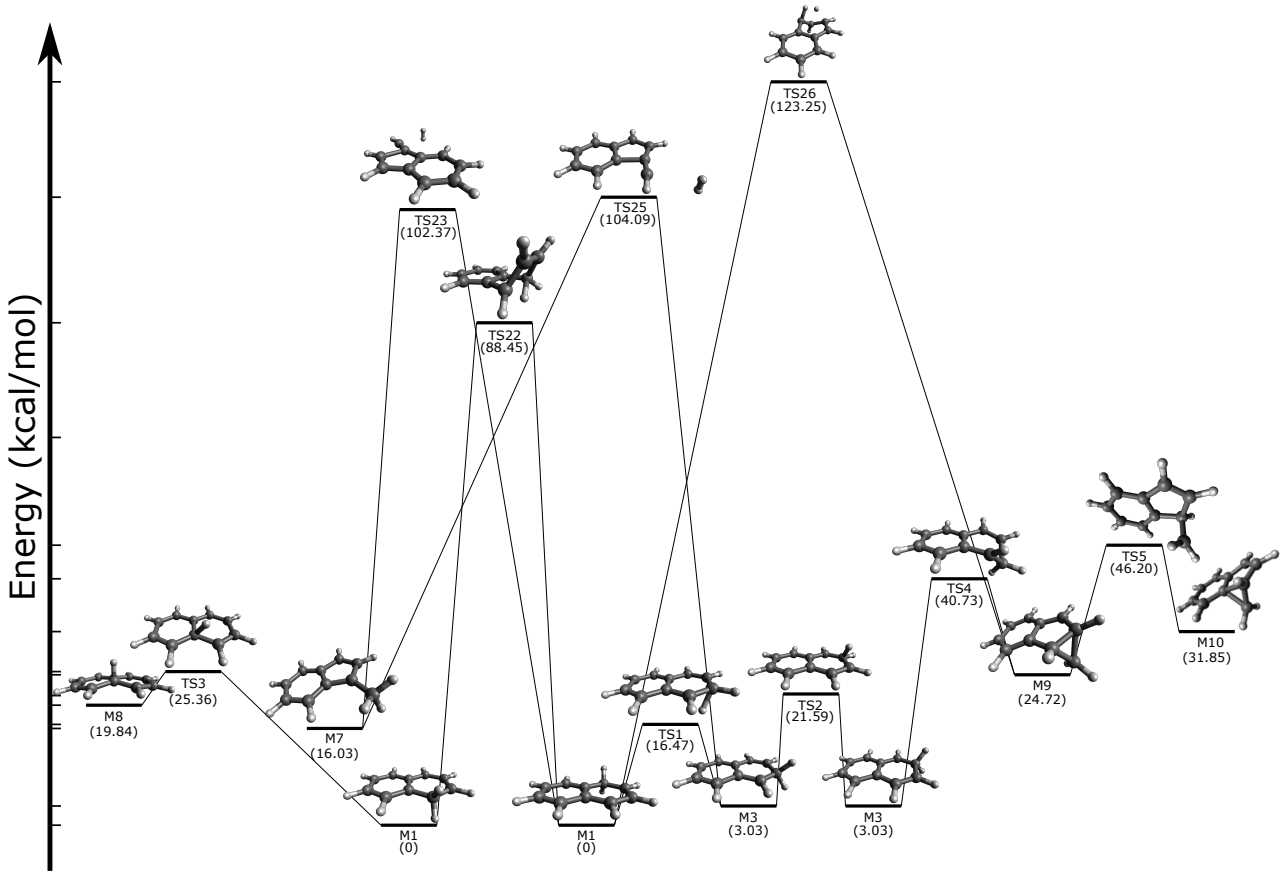


FIGURE 5.5 – Réseau de réaction pour la première hydrogénation du cation naphtalène obtenu avec UB3LYP/cc-pVTZ pour le *high-level*

de base. Ce minimum est intéressant par son énergie relative faible, mais il n'est lié qu'aux minima 1 et 3 par des états de transition 23 et 25 ayant une énergie supérieure à 100 kcal/mol, impliquant des ruptures de liaisons et des structures comprenant des liaisons van der Waals. Les minima 9 et 10 ont également une structure d'indène, mais avec un atome de carbone hors du plan lié à deux autres carbones du cycle de 5 carbones, ce qui donne trois cycles de carbone, un avec 6 carbones, un autre avec 5 carbones et un avec 3 carbones. Dans le minimum 9, le carbone hors du plan est relié à deux autres carbones liés à un hydrogène alors que dans le minimum 10 le carbone hors du plan est lié à un des deux carbones centraux. Ils ont des énergies relatives supérieures à celle du minimum 8 (24,72 kcal/mol et 31,85 kcal/mol), ils sont reliés entre eux par un état de transition et le minimum 9 est relié au minimum 3 par un état de transition à l'énergie relative élevée de 40,73 kcal/mol, mais bien moindre que celles des états de transitions 23 et 25.

5.4.3 IRC

L'évolution de l'énergie le long des IRC des états de transition 1, 3, 4 et 5 est visible sur la figure 5.6.

Comme évoqué précédemment, les états de transition 1 et 3 correspondent à des chemins réactionnels qui décrivent la migration de l'hydrogène supplémentaire d'un atome β à un atome γ (TS1) et d'un atome β à un atome α (TS3). À partir du minimum 1, qui est le minimum global, ce sont les deux réactions les plus facilement accessibles énergétiquement. Ces états de transition sont particulièrement intéressants, car ils permettent de relier les trois minima les plus probables du naphtalène hydrogéné. En effet, même si nous avons vu que le minimum 7 est moins haut en énergie que le minimum 8, il est aussi beaucoup plus difficile d'accès à partir d'une configuration « classique » du naphtalène. Cela donne donc des informations sur les proportions de ces trois minima et les probabilités de passer de l'un à l'autre. Or, comme nous l'avons vu, les mécanismes de migration des hydrogènes à la surface des HAP sont décisifs dans le processus de

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

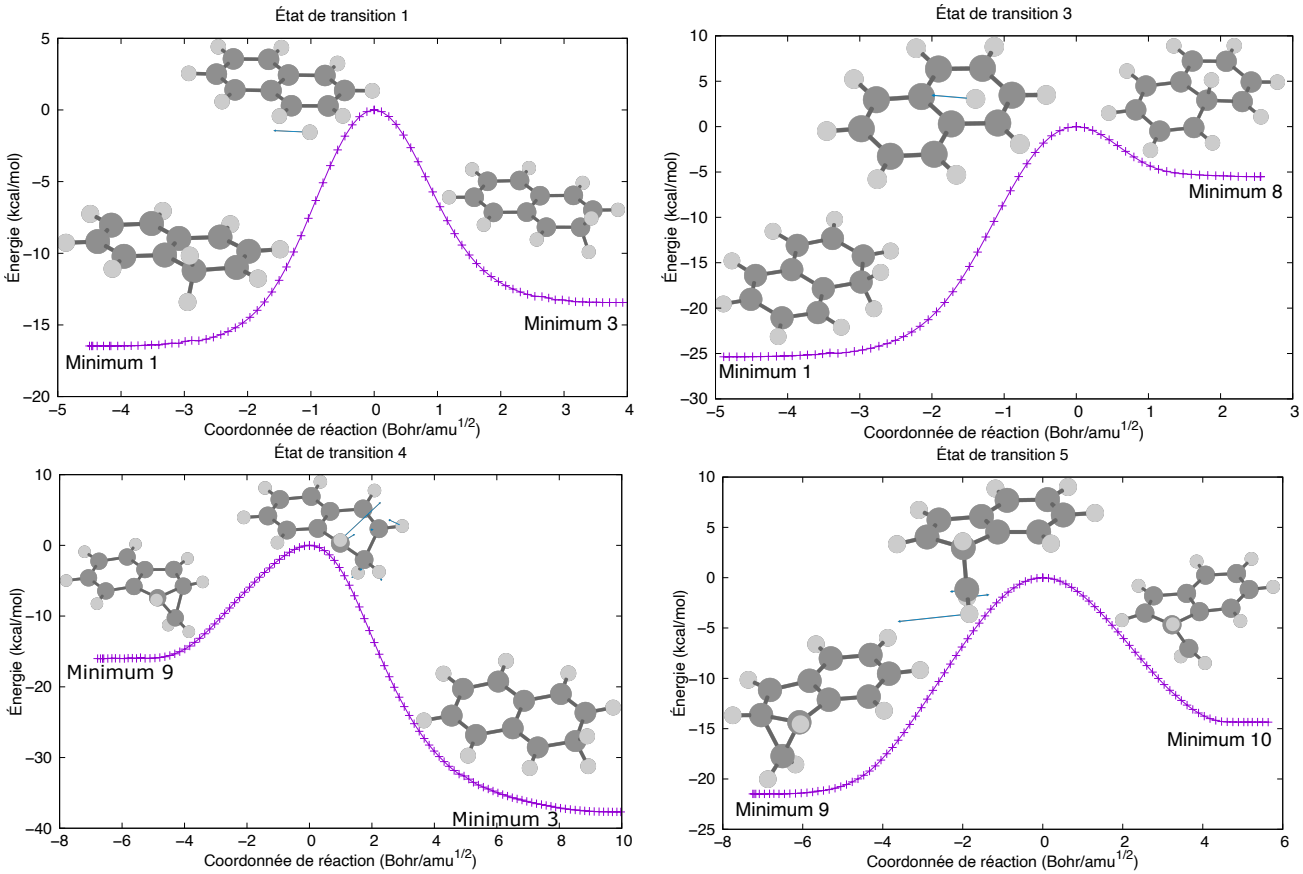


FIGURE 5.6 – Profil énergétique (kcal/mol) de l'IRC des états de transition 1, 3, 4 et 5

formation de H_2. L'état de transition 4 permet, à partir du minimum 3, de passer au minimum 9, qui a une structure plus exotique décrite précédemment. Le mouvement associé au chemin réactionnel est bien plus complexe que précédemment. Le carbone γ possédant deux hydrogènes sort du plan et les deux carbones qui lui sont adjacents se rapprochent pour former une liaison covalente et donner naissance à cette structure avec un cycle de 5 carbones et un autre à 3 carbones. À partir du minimum 9, l'état de transition 5 permet de passer au minimum 10. Pour cela, le carbone hors du plan, accompagné de ses deux hydrogènes, migre d'une position entre deux carbones déjà liés à un hydrogène à une position entre un carbone lié à un hydrogène et un carbone central déjà lié à trois autres carbones. Pour accéder au minimum 7 depuis le minimum 1 ou le minimum 3 il faut passer respectivement par l'état de transition 23 ou le 25 dont les IRC sont visibles sur la figure 5.7.

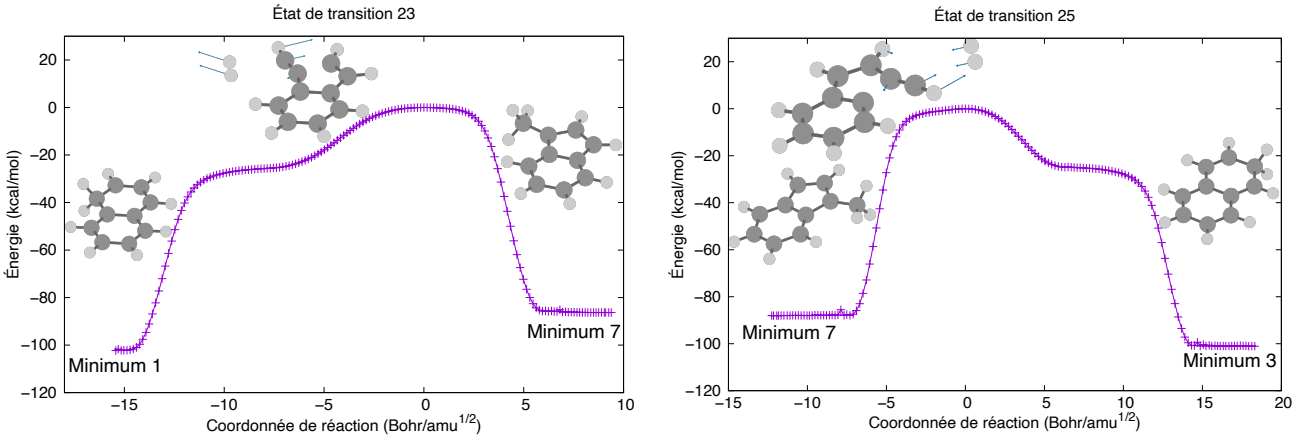


FIGURE 5.7 – Profil énergétique (kcal/mol) de l'IRC des états de transition 23 (gauche) et 25 (droite)

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Ces réactions sont différentes des autres, car les états de transition sont des structures de van der Waals dans lesquelles deux hydrogènes se sont dissociés de la molécule. Dans les deux cas, on a un processus similaire, les deux hydrogènes qui sont liés au même carbone se dissocient de la molécule, un carbone adjacent brise une de ces liaisons et « sort » du cycle. Le carbone qui était lié aux deux hydrogènes vient refermer le nouveau cycle à 5 carbones et les deux hydrogènes dissociés se lient avec le carbone hors du cycle pour former un groupement méthyle. Du fait de ce passage par une structure de van der Waals, l'IRC n'a pas le profil énergétique habituel. En premier lieu, la zone autour de l'état de transition est relativement plate avec des variations d'énergies faibles. Vers le minimum 7 on a ensuite une descente rapide de l'énergie et une convergence directe comme sur les autres IRC. Mais vers le minimum 1 ou 3, on observe d'abord une première diminution de l'énergie qui correspond à la recombinaison de la molécule privée de deux hydrogènes, puis une autre zone assez plate où l'énergie varie assez peu qui correspond aux géométries des figures 5.8. Enfin, on a une brusque diminution de l'énergie quand les deux hydrogènes viennent se lier au carbone dénué d'hydrogène.

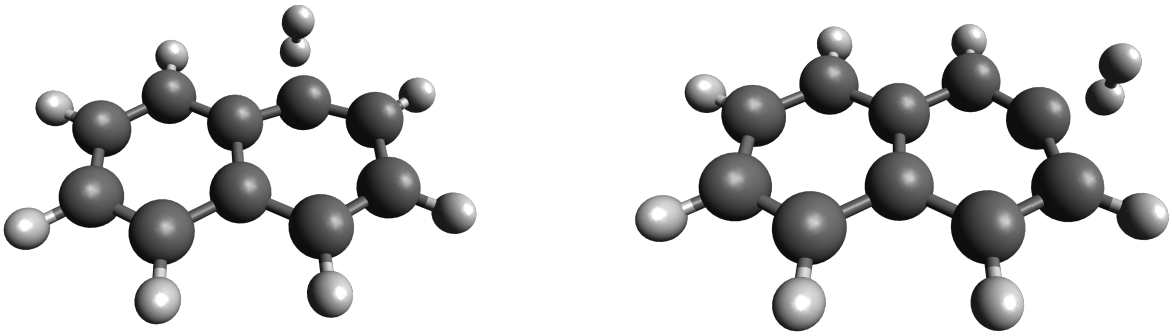


FIGURE 5.8 – Géométries intermédiaires des IRC des états de transition 23 (gauche) et 25 (droite).

Au vu du profil énergétique inhabituel de l'IRC on peut se demander si le calcul ne devrait pas s'arrêter à la zone « plate » intermédiaire et s'il ne sort pas du chemin de réaction en convergeant jusqu'au minimum 1 ou 3. Pour vérifier cela, nous avons relancé le calcul d'IRC en changeant la taille du pas. Le paramètre que nous utilisons par défaut est 10, ce qui donne un pas de $0{,}1\,a_0\,\mathrm{u}^{1/2}$, nous avons testé avec 5, donc un pas de $0{,}05\,a_0\,\mathrm{u}^{1/2}$ et -1 qui donne le pas le plus petit possible, $0{,}01\,a_0\,\mathrm{u}^{1/2}$. Dans chaque cas nous avons augmenté le nombre de points maximum de manière correspondante pour permettre à l'IRC d'atteindre son terme. Quelle que soit la taille du pas, nous avons retrouvé le même résultat, le minimum 1 pour l'état de transition 23 et le minimum 3 pour l'état de transition 25. Nous avons également forcé le programme à recalculer la hessienne à chaque étape de calcul, mais avons encore obtenu les mêmes résultats. Nous en concluons donc que ces calculs d'IRC sont corrects malgré leur profil inhabituel.

En plus de ces 6 états de transition liant différents minima il en existe a également 4 qui lient deux minima équivalents par symétrie. Deux correspondent à l'hydrogène supplémentaire passant d'un carbone à un autre carbone équivalent, l'état de transition 2 et le 22 dont les IRC sont visibles sur le haut de la figure 5.9. Les deux autres correspondent simplement aux deux hydrogènes liés au même carbone qui échangent de place, les IRC sont représentés sur le bas de la figure 5.9. Le chemin réactionnel associé à l'état de transition 2 décrit l'hydrogène supplémentaire allant d'un carbone γ au carbone γ adjacent. La barrière pour cette réaction est relativement faible, 18,56 kcal/mol. Cet état de transition est à considérer avec le 1 et le 3 pour d'écrire la migration de l'atome d'hydrogène supplémentaire à la surface du naphtalène. L'état de transition 22 est lui associé au saut de l'atome d'hydrogène supplémentaire d'un carbone β au carbone β qui lui fait face au sein d'un même cycle. Comme les deux carbones ne sont pas adjacents, la réaction est plus complexe, demandant une flexion d'un des cycles du carbone, elle présente donc une barrière bien plus élevée de 88,45 kcal/mol.

Comme décrit précédemment, les réactions associées aux états de transition 6 et 7 consistent simplement en un échange de positions des deux hydrogènes liés au même carbone. Un carbone β dans le cas du 6 et un carbone γ dans le cas du 7. La barrière pour ces réactions est importante, plus de 60 kcal/mol. Nous avons choisi de ne pas les mettre dans le réseau de réaction, car les hydrogènes restent sur le même

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

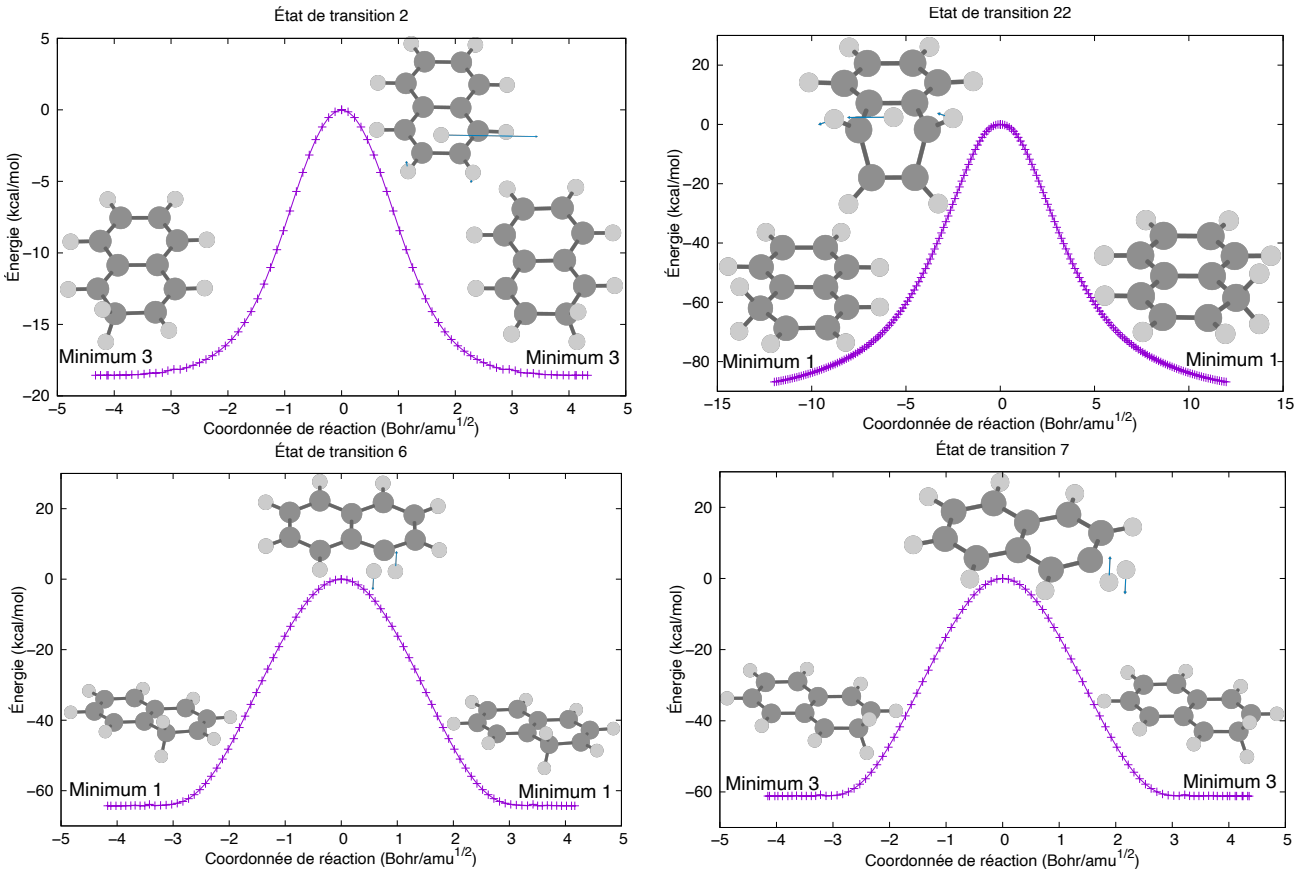


FIGURE 5.9 – Profil énergétique (kcal/mol) de l'IRC des états de transition 2, 22, 6 et 7.

carbone. Ils ne sont donc pas utiles pour étudier la circulation de l'hydrogène supplémentaire à la surface du naphtalène contrairement aux états de transition 2 et 22.

5.4.4 Autres structures

En plus des structures présentes dans le réseau réactionnel, nous avons trouvé deux minima supplémentaires qui correspondent à des structures liées. Les caractéristiques de ces deux minima sont données dans le tableau 5.1 et leurs géométries d'équilibre représentées sur la figure 5.10.

Tableau 5.1 – Énergies absolues en E_h, relatives en kcal/mol et cm^{-1} et corrigées par la ZPE en kcal/mol des minima supplémentaires de la première hydrogénation obtenues avec UB3LYP/cc-pVTZ

Name	E_{abs} (E_h)	E_{rel} (kcal/mol)	E_{rel} (cm^{-1})	ZPE (kcal/mol)	E_{corr} (kcal/mol)
Minimum 11	−386.2887976	38.28	13387	96.96	35.97
Minimum 12	−386.2470421	64.48	22552	96.82	62.04

Ils ont une énergie supérieure à celles de minima du réseau réactionnel et présentent des structures encore plus exotiques formées à partir de l'ouverture d'un cycle du naphtalène. Ces deux minima sont reliés entre eux par un état de transition, le 21, mais ne sont reliés à aucun autre minimum, c'est pour cela qu'ils sont absents du réseau réactionnel.

Il reste enfin tous les états de transition correspondant à des structures de van der Waals que nous avons ignorés jusqu'ici. En raison de leur caractère dissocié et de leurs énergies élevées, elles présentent un intérêt bien moindre. De plus, les calculs des structures van der Waals présentent des problèmes de convergence de l'algorithme SCF et les calculs avec les options par défaut n'aboutissent pas. Pour contourner ce problème,

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

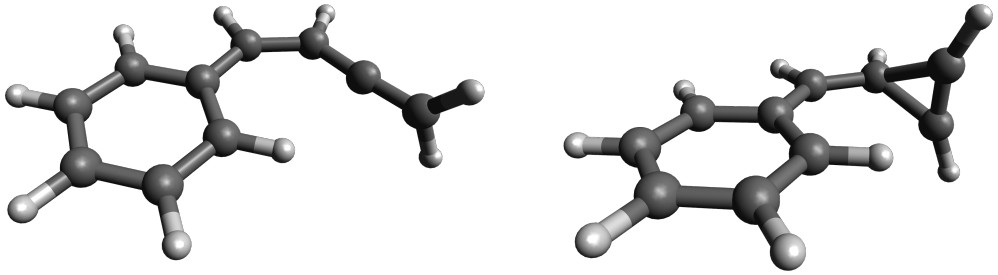


FIGURE 5.10 – Géométries d'équilibre des minima 11 (gauche) et 12 (droite)

il nous faut fournir au calcul des orbitales HF de départ différentes de celles par défaut. Nous avons donc utilisé le mot clef Guess=Huckel afin de faire converger nos calculs. Les résultats sont donnés dans le tableau C.3 et les géométries sont visibles sur les figures 5.11 et 5.12.

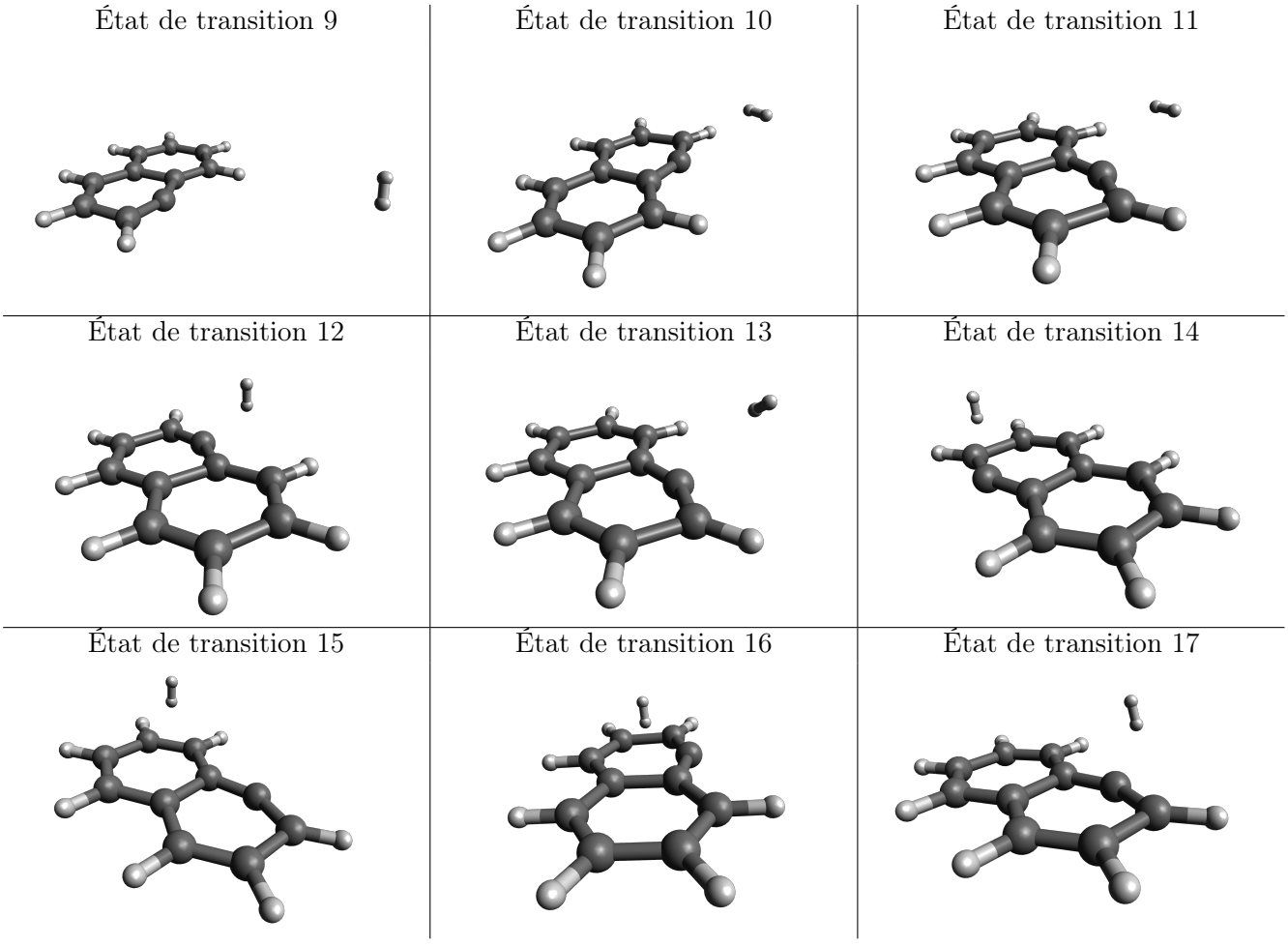


FIGURE 5.11 – Géométries d'équilibres des états de transition supplémentaires - partie 1

Les calculs d'IRC sont également problématiques à partir de ces états de transition. Comme ce sont des structures de van der Waals elles sont en générales dans des régions très plates de la SEP, les mouvements des hydrogènes dissociés notamment n'ont qu'une très faible incidence sur l'énergie du système. Ainsi on retrouve beaucoup des problèmes connus des calculs d'IRC quand on essaye de les mener à bien [161]. Il arrive souvent, par exemple, que les deux directions, *forward* et *reverse* donnent le même résultat. Mais

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

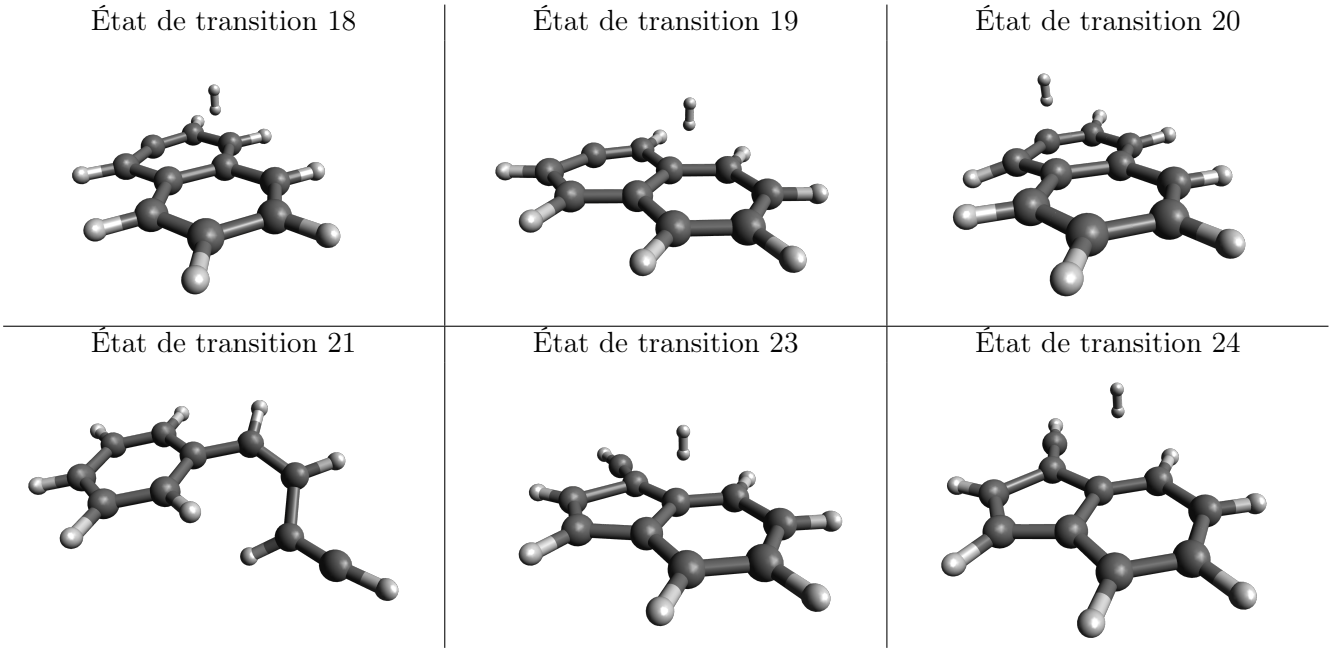


FIGURE 5.12 – Géométries d'équilibres des états de transition supplémentaires - partie 2

contrairement aux états de transitions 2, 6, 7 ou 22 que nous avons précédemment évoqués, ce ne sont pas deux géométries équivalentes par symétrie, mais bien la même géométrie, car une des deux directions se « perd » et finit par suivre exactement le même chemin que l'autre direction. Pour toutes ces raisons, nous avons choisi de ne pas présenter ici les résultats de tous les calculs d'IRC de ces états de transition, mais seulement de deux qui nous intéressent particulièrement.

Dissociation de H_2

Ces deux états de transition sont le 12 et le 20. Ils sont intéressants car ils mènent d'un côté au minimum 1 ou 3 et de l'autre à une structure dissociée avec d'un côté un naphtalène privé d'un hydrogène et de l'autre la molécule H_2. Nous avons donc deux nouveaux minima de van der Waals que l'on nomme minimum 12 et minimum 13. Les énergies des états de transition 12 et 20 sont rappelées dans le tableau 5.2 et les énergies des nouveaux minima ainsi que celles du 1 et du 3 sont données dans le tableau 5.3. Les géométries d'équilibre des deux nouveaux minima sont visibles sur la figure 5.13.

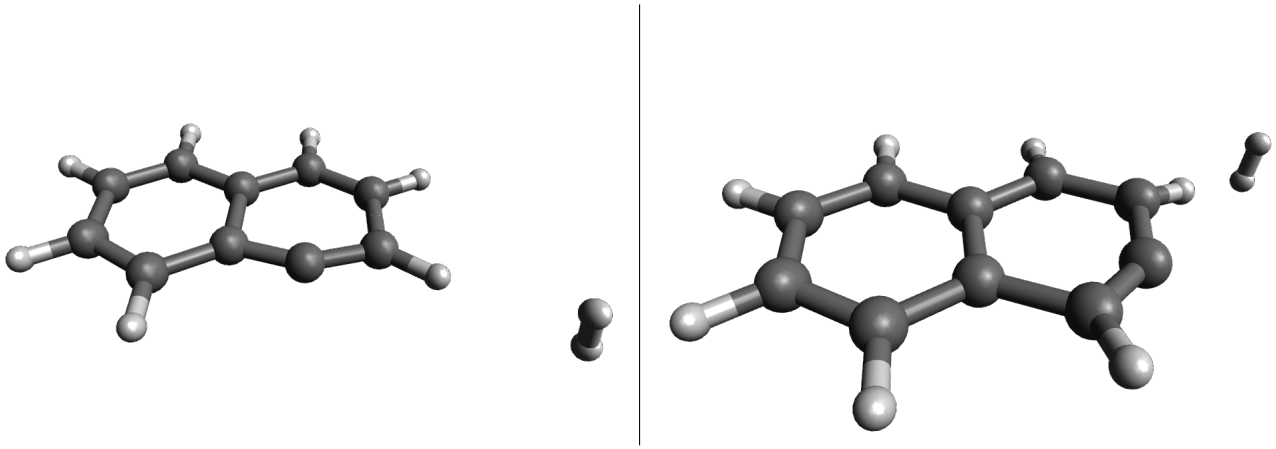


FIGURE 5.13 – Géométries d'équilibres des minima 12 (gauche) et 13 (droite)

Ces réactions correspondent donc à la dissociation de la molécule H_2 depuis le naphtalène hydrogénée une fois :

© 2020 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Tableau 5.2 – Énergies absolues en E_h, relatives en kcal/mol et cm^{-1}, corrigées par la ZPE en kcal/mol et fréquences imaginaires en cm^{-1} des états de transition menant à la dissociation de H_2 obtenues avec UB3LYP/cc-pVTZ.

Nom	(E_h) E_{abs}	(kcal/mol) E_{rel}	(cm^{-1}) E_{rel}	(cm^{-1}) Im. Freq.	kcal/mol) ZPE	(kcal/mol) E_{rel}^{corr}
TS12	−386.2264673	77.39	27067	−35	90.01	68.13
TS20	−386.2240140	78.93	27606	−32	90.00	69.66

Tableau 5.3 – Énergies absolues en E_h, relatives en kcal/mol et cm^{-1} et corrigées par la ZPE en kcal/mol des minima associés à la dissociation de H_2 obtenues avec UB3LYP/cc-pVTZ.

Name	(E_h) E_{abs}	(kcal/mol) E_{rel}	(cm^{-1}) E_{rel}	(kcal/mol) ZPE	(kcal/mol) E_{rel}^{corr}
M1	−386.3497945	0.0	0	99.26	0.0
M3	−386.3449644	3.21	1060	99.05	2.82
M12	−386.2268028	77.18	27001	90.14	68.06
M13	−386.2242736	78.77	27549	90.11	69.61

$$C_{10}H_8^+ \longleftrightarrow C_{10}H_6^+ + H_2 \tag{5.3}$$

Une dissociation analogue par l'intermédiaire d'un photon incident a été décrite dans différents articles sur la formation de H_2 [38,162]. Les IRC de ces deux réactions sont visibles sur la figure 5.14, en venant des structures dissociées, les minima 12 et 13, il existe une petite barrière de, respectivement, 0,07 kcal/mol et 0,05 kcal/mol. Ces barrières sont presque négligeables, mais ce sont elles qui permettent la présence d'un état de transition, c'est grâce à celà que l'algorithme vdW-TSSCDS est en mesure d'identifier ces réactions.

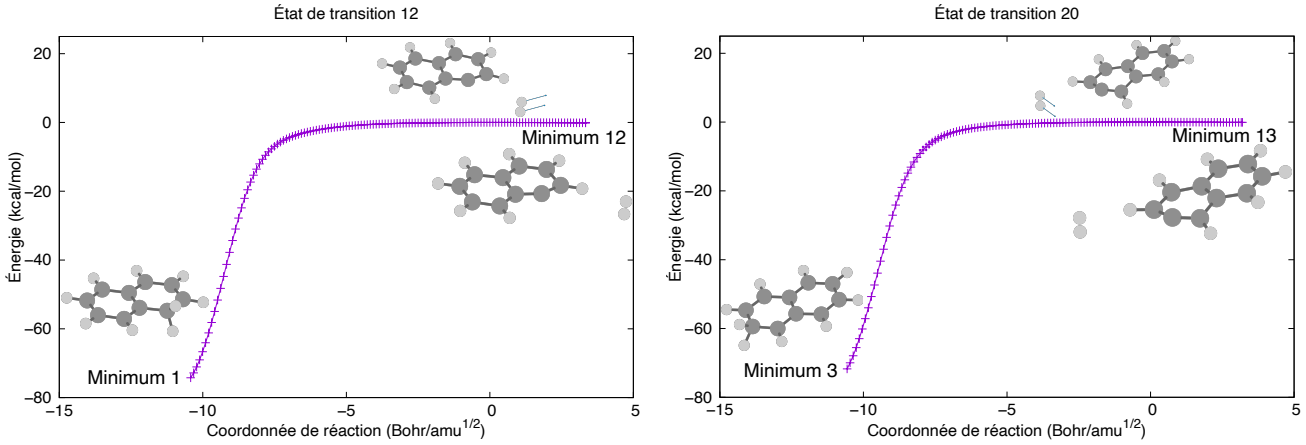


FIGURE 5.14 – Changement d'énergie (kcal/mol) au cours de l'IRC des états de transition 12 (gauche) et 20 (gauche)

Nous voyons donc l'utilité de l'algorithme vdW-TSSCDS pour ce genre de systèmes qui à partir d'une simple géométrie initiale peut nous fournir toutes les structures intéressantes qui nous permettent de mieux comprendre la réactivité. Mais ces calculs ne sont pas triviaux, pour s'assurer d'obtenir des résultats corrects et exhaustifs il faut faire attention à de nombreux détails comme le choix de l'algorithme et des paramètres de l'IRC. Au vu de ces résultats, on peut se demander pourquoi nous ne trouvons pas avec

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

vdW-TSSCDS la réaction d'adsorption d'un hydrogène sur le cation naphtalène :

$$C_{10}H_8^+ + H \longleftrightarrow C_{10}H_9^+ \tag{5.4}$$

Cette réaction a déjà étudié, et notamment dans l'étude de Ricca *et al.* [147] à laquelle nous avons comparé nos résultats précédemment. Dans leur étude ils montrent que cette réaction ne présente pas de barrière, ainsi il n'existe pas d'état de transition. Comme l'algorithme vdW-TSSCDS trouve d'abord les états de transition puis suit les IRC pour arriver aux minima, en l'absence d'état de transition il est incapable de trouver les minima associés à cette réaction, nous reparlerons de ça plus tard.

5.4.5 Influence de différents paramètres

Nous avons voulu, à la manière du benchmark que nous avons réalisé dans la section 4.4 , connaitre l'impact d'un certain nombre de paramètres sur les résultats obtenus dans nos calculs vdW-TSSCDS. Les calculs présentés précédemment ont été réalisés avec les paramètres par défaut. Le critère de convergence par défaut, une grille d'intégration *Ultra Fine* et la fonctionnelle UB3LYP sans la correction longue portée. Nous avons donc optimisé à nouveau certains minima et états de transition de notre système avec des paramètres différents pour étudier leur impact sur les résultats.

Critère de convergence

Nous choisissons de nous restreindre aux structures les plus importantes du réseau réactionnel, les trois minima 1, 3 et 8 et les deux états de transition permettant de faire le lien entre ces minima, l'état de transition 1 et le 3. Nous optimisons à nouveau ces structures en partant de la géométrie optimisée obtenue en *high-level* précédemment, mais en utilisant cette fois le critère de convergence *Tight*. Les énergies obtenues sont données dans le tableau 5.4 et comparées avec celles obtenues avec le critère de convergence par défaut.

Tableau 5.4 – Énergies absolues en E_h, relatives et corrigées par la ZPE en kcal/mol d'un échantillon de structures du réseau de réaction de la première hydrogénation obtenues avec UB3LYP/cc-pVTZ avec un critère de convergence *Tight* comparées avec celles obtenues avec le critère par défaut.

Nom	(E_h) E_{abs}	(kcal/mol) E_{rel}	(kcal/mol) ZPE	(kcal/mol) E_{rel}^{corr}	(kcal/mol) E_{rel}^{corr} (défaut)	(kcal/mol) ΔE_{rel}^{corr}
M1	−386.3497801	0.0	99.250	0.0	0.0	0.0
M3	−386.3449433	3.035	99.023	2.808	2.819	−0.011
M8	−386.3181726	19.834	98.573	19.157	19.160	−0.003
TS1	−386.3235503	16.459	97.495	14.704	14.718	−0.014
TS3	−386.3093855	25.348	97.228	23.326	23.329	−0.003

En comparant les énergies relatives corrigées par la ZPE dans les deux cas, on s'aperçoit que les écarts sont minimes. Avec le critère de convergence *Tight* nous obtenons des énergies systématiquement plus petites, de l'ordre de 0,01 kcal/mol avec une différence maximale de 0,0142 kcal/mol. Au vu de la précision globale de nos calculs, ces différences d'énergie ne sont pas significatives et ne justifient pas en elles-mêmes l'utilisation systématique du critère de convergence *Tight* pour ce type de calcul.

Taille de la grille d'intégration

Nous avons ensuite suivi la même méthodologie, mais en modifiant cette fois la taille de la grille d'intégration. En passant de la grille par défaut *Ultra Fine* à la grille *Super Fine*. Les résultats sont donnés dans le tableau 5.5.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Tableau 5.5 – Énergies absolues en E_h, relatives et corrigées par la ZPE en kcal/mol d'un échantillon de structures du réseau de réaction de la première hydrogénation obtenues avec UB3LYP/cc-pVTZ avec une grille *Super Fine* comparées avec celles obtenues avec la grille par défaut *Ultra Fine*.

Nom	(E_h) E_{abs}	(kcal/mol) E_{rel}	(kcal/mol) ZPE	(kcal/mol) E_{rel}^{corr}	(kcal/mol) E_{rel}^{corr} (*Ultra Fine*)	(kcal/mol) ΔE_{rel}^{corr}
M1	−386.3497837	0.0	99.253	0.0	0.0	0.0
M3	−386.3449481	3.034	99.028	2.810	2.819	−0.009
M8	−386.3181733	19.836	98.578	19.161	19.160	0.001
TS1	−386.3235525	16.460	97.496	14.704	14.718	−0.015
TS3	−386.3093852	25.351	97.228	23.326	23.329	−0.003

Nous obtenons des résultats très semblables aux précédents avec une différence d'énergie maximale de 0,0145 kcal/mol et globalement de l'ordre de 0,01 kcal/mol. On remarque tout de même que cette fois-ci, nous n'avons pas une réduction systématique de l'énergie puisque celle obtenue pour le minimum 8 est supérieure de 0,0009 kcal/mol. Cela s'explique logiquement par le fait que dans le cas du critère de convergence il s'agit de continuer l'optimisation quelques étapes supplémentaires pour obtenir une structure plus convergé et donc forcément une énergie plus basse. Alors qu'en changeant la grille d'intégration on doit obtenir un calcul plus précis en décrivant mieux la densité électronique, mais pas forcément une énergie plus basse. Encore une fois on peut conclure que les différences d'énergie constatées ne justifient pas l'emploi d'une grille d'intégration *Ultra Fine* dans ce cas.

Calcul anharmonique de la ZPE

Les résultats que nous présentons sont corrigés à l'aide de la ZPE calculée dans l'approximation harmonique. Il est possible de calculer cette ZPE avec des corrections anharmoniques en faisant un calcul de fréquences anharmoniques. Nous avons donc lancé ce type de calcul pour les minima 1, 3 et 8. Les énergies anharmoniques obtenues sont données dans le tableau 5.6 et comparées avec les énergies harmoniques.

Tableau 5.6 – Énergies absolues en E_h, relatives et corrigées par la ZPE anharmonique en kcal/mol d'un échantillon de structures du réseau de réaction de la première hydrogénation comparées avec les résultats harmoniques.

Nom	(E_h) E_{abs}	(kcal/mol) E_{rel}	(kcal/mol) ZPE	(kcal/mol) E_{rel}^{corr}	(kcal/mol) E_{rel}^{corr} (*harmonique*)	(kcal/mol) ΔE_{rel}^{corr}
M1	−386.3493316	0.0	99.253	0.0	0.0	0.0
M3	−386.3444953	3.035	99.028	2.807	2.819	−0.012
M8	−386.3177281	19.831	98.578	19.134	19.160	−0.027

Les différences sur les énergies corrigées par la ZPE sont de l'ordre de quelques centièmes de kcal/mol, les calculs anharmoniques étant beaucoup plus long que les calculs harmoniques cela ne justifie pas d'y avoir recours.

Correction longue portée

Enfin, nous optimisons une nouvelle fois ces structures mais en utilisant cette fois la fonctionnelle corrigée à longue portée UCAM-B3LYP (qui est présentée dans la section 4.2.2, le principe de la correction longue portée est lui expliquée dans la section 3.4.5), pour quantifier les effets de cette correction sur nos calculs. Nous utilisons à nouveau le critère de convergence par défaut et une grille *Ultra Fine*. Les énergies de ces calculs comparées à celles obtenues avec UB3LYP sont données dans le tableau 5.7.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Tableau 5.7 – Énergies absolues en E_h, relatives et corrigées par la ZPE en kcal/mol d'un échantillon de structures du réseau de réaction de la première hydrogénation obtenues avec UCAM-B3LYP/cc-pVTZ comparées avec celles obtenues avec UB3LYP/cc-pVTZ.

Nom	(E_h) E_{abs}	(kcal/mol) E_{rel}	(kcal/mol) ZPE	(kcal/mol) E_{rel}^{corr}	(kcal/mol) E_{rel}^{corr} (UB3LYP)	(kcal/mol) ΔE_{rel}^{corr}
M1	−386.1134209	0.0	100.37	0.0	0.0	0.0
M3	−386.1083002	3.21	100.18	3.03	2.82	0.21
M8	−386.0811528	20.25	99.69	19.57	19.16	0.41
TS1	−386.0881289	15.87	98.67	14.17	14.71	−0.55
TS3	−386.0725472	25.65	98.39	23.67	23.33	0.34

Nous observons des différences plus significatives que lors des calculs précédents, de l'ordre de quelques dixièmes de cm^{-1}. De plus les énergies obtenues avec UCAM-B3LYP sont parfois plus élevées et parfois plus faibles que celles obtenues avec UB3LYP, elles peuvent donc s'additionner quand on considère les écarts d'énergie entre deux structures. Par exemple, entre le minimum 3 et l'état de transition 1, avec UCAM-B3LYP nous avons un écart de 11,14 kcal/mol alors qu'avec UB3LYP nous obtenons 11,89 kcal/mol.La barrière obtenue est donc 0,75 kcal/mol plus petite avec UCAM-B3LYP.

Tableau 5.8 – Comparaison entre les fréquences imaginaires des états de transition 1 et 3 obtenues avec UCAM-B3LYP/cc-pVTZ et UB3LYP/cc-pVTZ.

Nom	UCAM-B3LYP (cm^{-1})	UB3LYP (cm^{-1})	$\Delta\nu$ (cm^{-1})
TS1	−811.75	−862.79	51.04
TS3	−841.61	−843.42	1.81

Nous avons également comparé les fréquences imaginaires des états de transition obtenus avec les deux méthodes, pour l'état de transition 3 elles sont très proches mais pour le 1 nous constatons une différence de l'ordre de 50 cm^{-1}. Ces différences dans les hauteurs de barrière et les fréquences imaginaires ont un impact sur la dynamique et donc la réactivité globale du système. Pour évaluer avec précision cet impact il faudrait procéder à des études cinétiques à différentes températures et observer les différences de comportement entre les différents niveaux de structure électronique utilisés.

5.5 Résultats préliminaires sur la seconde hydrogénation du naphtalène

Pour continuer l'étude des hydrogénations successives du cation naphtalène, nous suivons la même procédure pour le $C_{10}H_{10}^+$. À partir du minimum LL de la figure 5.3 nous lançons des calculs à l'aide de l'algorithme vdW-TSSCDS pour trouver les points stationnaires de la surface d'énergie potentielle. Les résultats présentés ici ne constituent pas une étude complète de ce processus, par manque de temps nous n'avons pu étudier tous ses aspects en profondeur. Nous avons tout de même choisi d'intégrer à ce manuscrit nos résultats préliminaires en raison de leur intérêt vis-à-vis de processus et surtout de notre méthode.

5.5.1 Détails calculatoires

Les calculs *low-level* sont toujours effectués avec MOPAC en PM7 et les calculs *high-level* à l'aide de Gaussian 09 en UB3LYP/cc-pVTZ. De même, l'énergie de chaque trajectoire est de 200 kcal/mol, les trajectoires sont suivies pendant 500 ms et l'on garde les structures dans un intervalle entre 200 kcal/mol et −100 kcal/mol autour du minimum de départ. Suite à nos précédents résultats nous gardons un critère

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

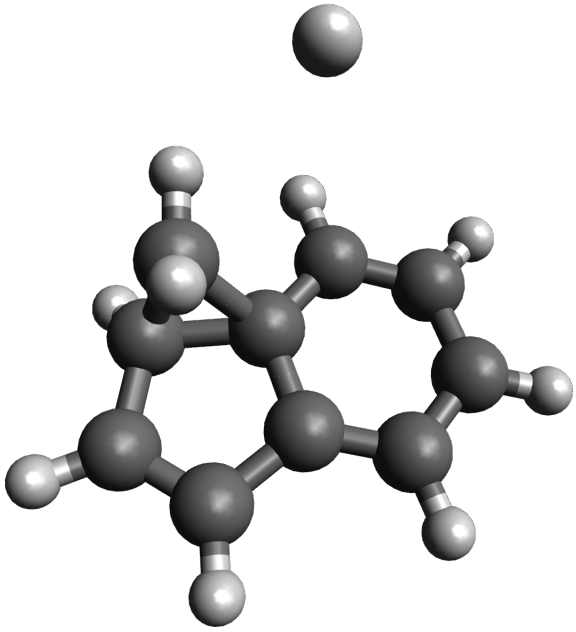


FIGURE 5.15 – Géométrie servant de point de départ aux calculs vdW-TSSCDS pour le cation du naphtalène hydrogéné deux fois

de convergence par défaut et une grille d'intégration *Ultra Fine*. Les calculs d'IRC *high-level* sont toujours effectués avec l'algorithme LQA et les options **StepSize=10** et MaxPoints=100.

5.5.2 Résultats

En effectuant un total de 20 000 trajectoires, nous obtenons 26 états de transitions *low-level*, avec une convergence atteinte après 9124 trajectoires (voir figure 5.16).

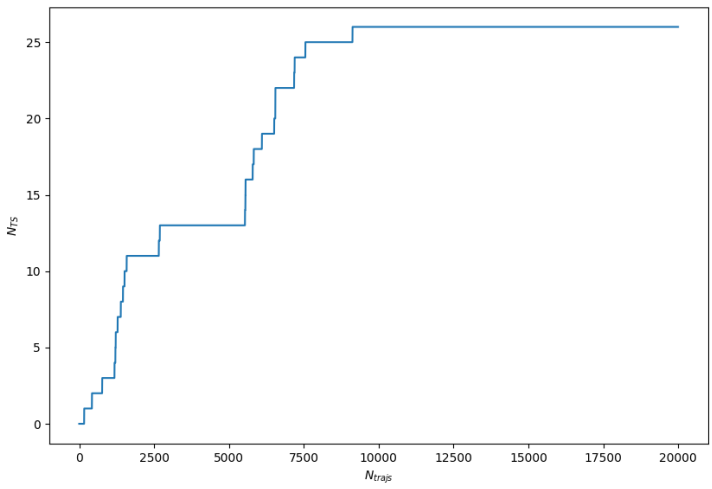


FIGURE 5.16 – Nombre d'états de transition trouvés par vdW-TSSCDS en fonction du nombre de trajectoires effectuées pour la seconde hydrogénation.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Après les optimisations *high-level* et le *screening* nous nous retrouvons avec 17 états de transitions et 16 minima obtenus par des calculs d'IRC, visibles dans l'annexe C.3. Comme pour la première hydrogénation tous ces points stationnaires ont été caractérisés par leurs fréquences harmoniques de vibration. Parmi ces structures, nous nous intéressons d'abord aux 9 minima et 6 états de transitions qui correspondent à des structures où tous les atomes sont liés par des liaisons covalentes. Nous négligeons cette fois-ci les états de transition qui lient deux minima identiques, à l'exception de l'état de transition 1. Toutes ces structures sont organisées en réseau réactionnel et présentées sur la figure 5.17

Tableau 5.9 – Énergies absolues en E_h, relatives en kcal/mol et cm^{-1} et corrigées par la ZPE en kcal/mol des minima du réseau de réaction de la seconde hydrogénation obtenues avec UB3LYP/cc-pVTZ.

Nom	(E_h) E_{abs}	(kcal/mol) E_{rel}	(cm^{-1}) E_{rel}	(kcal/mol) ZPE	(kcal/mol) E_{rel}^{corr}
M1	−386.9353719	0.0	0	106.09	0.0
M2	−386.9228924	7.83	2739	105.23	6.97
M3	−386.9145203	13.08	4576	104.66	11.65
M4	−386.9030575	20.28	7092	104.08	18.27
M5	−386.8937183	26.14	9142	104.14	24.19
M6	−386.8938627	26.05	9110	104.96	24.92
M7	−386.8655164	43.84	15332	103.11	40.86
M8	−386.8640050	44.78	15663	103.11	42.65
M10	−386.8345175	63.29	22135	104.58	55.32

Tableau 5.10 – Énergies absolues en E_h, relatives en kcal/mol et cm^{-1}, corrigées par la ZPE en kcal/mol et fréquences imaginaires en cm^{-1} des états de transition du réseau de réaction de la seconde hydrogénation obtenues avec UB3LYP/cc-pVTZ.

Nom	(E_h) E_{abs}	(kcal/mol) E_{rel}	(cm^{-1}) E_{rel}	(cm^{-1}) Fréq. Im.	(kcal/mol) ZPE	(kcal/mol) E_{corr}
TS1	−386.9339143	0.91	320	−116	105.82	0.64
TS3	−386.8816718	33.70	11786	−946	102.93	30.54
TS4	−386.8787004	35.56	12438	−977	102.88	32.35
TS5	−386.8761639	37.15	12995	−896	102.87	33.93
TS6	−386.8586759	48.13	16833	−1031	102.24	44.28
TS11	−386.8351337	62.90	22000	−905	101.29	58.10

Parmi les minima présentés ici, les minima 1 à 6 correspondent à des structures attendues avec les deux cycles de 6 carbones et deux hydrogènes supplémentaires sur deux carbones différents. Les minima 2, 3, 4, 5 et 6 sont tous reliés à au moins un autre minimum de ce groupe par des états de transitions qui sont accessibles par une simple transition d'un des hydrogènes supplémentaires à un carbone adjacent. Le minimum 1 a les deux hydrogènes supplémentaires sur deux carbones adjacents β et γ, par conséquent les deux carbones se décalent « en quinconce » par rapport au plan de la molécule, l'un se situant au-dessus et l'autre en dessous. Ce minimum est lié à l'état de transition 1 qui consiste uniquement en un changement conformationnel des deux groupes méthylène (CH_2), qui passent d'une conformation décalée à une autre équivalente en passant par une conformation éclipsée. Nous avons également deux minima plus « exotiques », les 7 et 8, de type indène, similaire à celles que l'on pouvait déjà retrouver dans le cas du naphtalène hydrogéné une fois.

En étudiant ce réseau de réaction de plus près on se rend compte qu'il ne semble pas complet. En premier lieu, le minimum 1 n'est relié à aucun autre minimum non équivalent par un état de transition.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

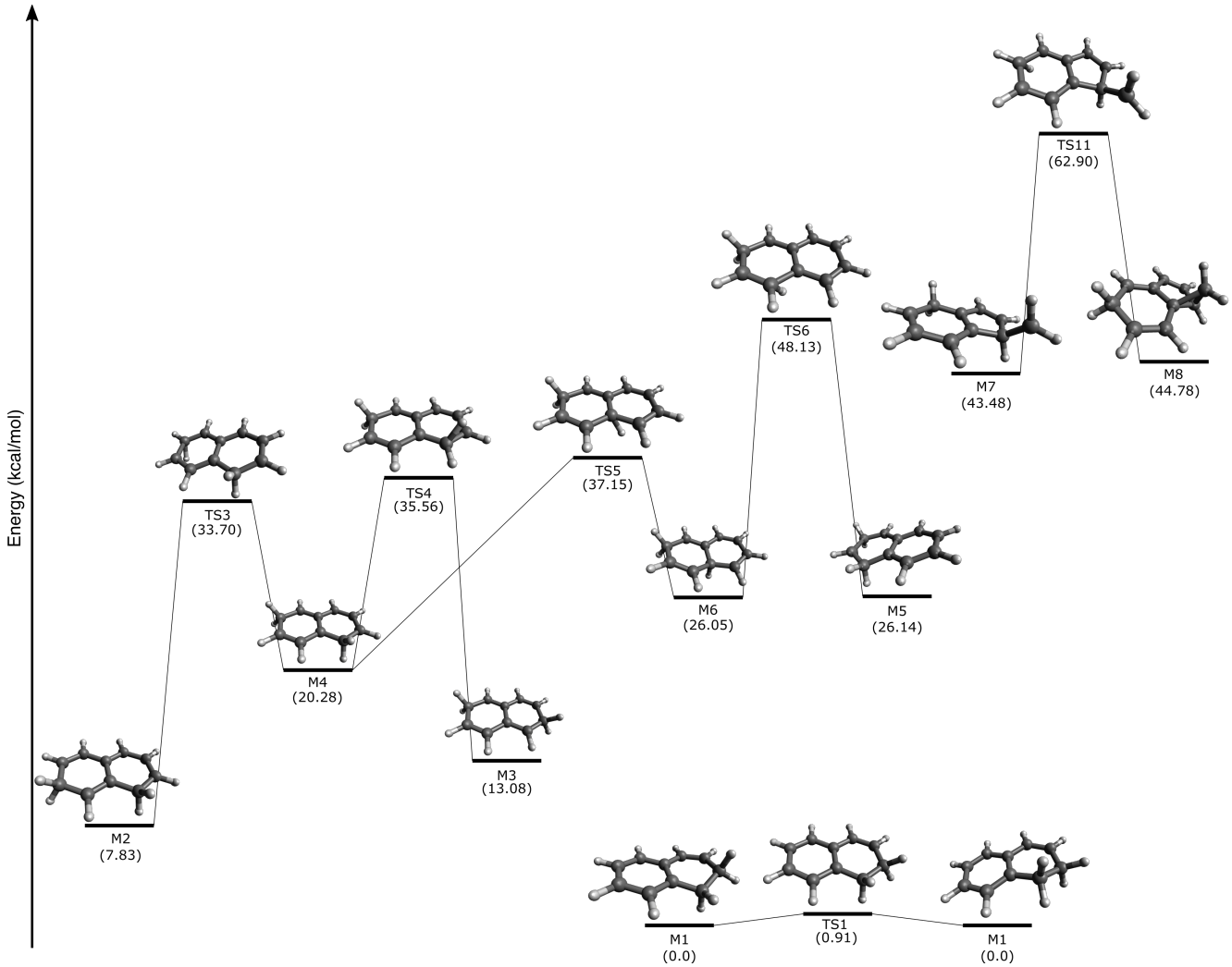


FIGURE 5.17 – Réseau de réaction pour la seconde hydrogénation du cation naphtalène obtenu avec UB3LYP/cc-pVTZ pour le *high-level*

Nous avons observé que les minima 2, 4, 5 et 6 sont liés les uns aux autres par des états de transition correspondant à un transfert d'un des deux hydrogènes supplémentaires sur un carbone adjacent. Cela est également vrai pour les minima 1, 3 et 7 de la première hydrogénation (figure 5.5). Selon cette observation, le minimum 1 devrait donc être relié au minimum 5 par un état de transition permettant à l'hydrogène supplémentaire sur le carbone γ de passer sur l'autre carbone γ adjacent. Par rapport à d'autres états de transitions semblables, il ne semble pas y avoir de raison pour que celui hypothétique entre le minimum 1 et le minimum 5 soit à une énergie très élevée qui empêcherait l'algorithme de le trouver. Cet état de transition a été récemment cherché à l'aide de la méthode NEB sans succès [163]. En poussant la réflexion un peu plus loin et en listant toutes les possibilités de placer deux hydrogènes supplémentaires sur les 10 atomes de carbone du naphtalène on s'aperçoit qu'il existe 15 combinaisons différentes, comme visible sur la figure 5.18. Il existe en fait 16 minima, car la configuration avec les deux hydrogènes sur les deux carbones α peut donner un minimum avec les deux hydrogènes du même côté ou de chaque côté de la molécule. Or nos calculs nous ont fourni les états de transition menant uniquement à 6 de ces 16 minima. Nous avons donc calculé l'énergie et la géométrie exacte de ces minima manquants avec des calculs d'optimisation Gaussian, les énergies obtenues sont données dans le tableau 5.11.

Nous constatons que ces énergies appartiennent à la zone énergétique de nos calculs vdW-TSSCDS. Précisons ici que l'on ne peut pas dire que l'algorithme ait « raté » les minima puisqu'il fonctionne en trouvant des états de transitions et ensuite en suivant l'IRC pour éventuellement arriver à un minima,

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

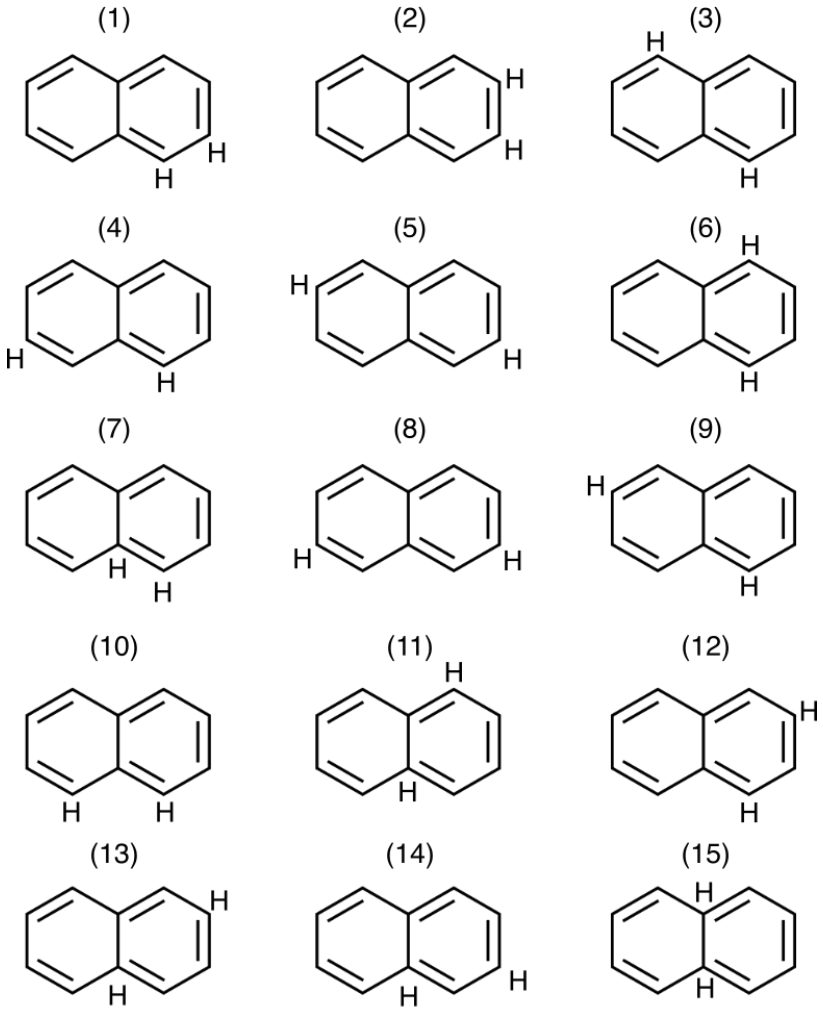


FIGURE 5.18 – Liste des combinaisons différentes pour placer deux hydrogènes supplémentaires sur le naphtalène classés par ordre croissant d'énergie.

Tableau 5.11 – Énergies absolues en E_h, relatives en kcal/mol et cm^{-1} et corrigées par la ZPE en kcal/mol des minima supplémentaires obtenues avec UB3LYP/cc-pVTZ

Nom	(E_h) E_{abs}	(kcal/mol) E_{rel}	(cm^{-1}) E_{rel}	(kcal/mol) ZPE	(kcal/mol) E_{rel}^{corr}
(2)	−386.9294658	3.67	1284	105.88	3.46
(3)	−386.9233631	7.54	2636	105.19	6.64
(6)	−386.9131888	13.92	4869	104.18	12.01
(7)	−386.9128099	14.16	4952	105.82	13.88
(8)	−386.9039102	19.74	6905	104.33	17.98
(10)	−386.9010441	21.54	7534	103.93	19.38
(11)	−386.8785284	35.67	12476	104.00	33.58
(14)	−386.8703323	40.81	14275	103.83	38.55
(15)	−386.8673841	42.66	14921	104.45	41.03
(15) bis	−386.8637588	44.94	15717	104.49	43.34

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

il est donc plus juste de dire que l'algorithme n'a pas trouvé les éventuels états de transitions menant à ces minima. Quoi qu'il en soit, cela semble indiquer un problème dans nos calculs, il est possible que la convergence n'ait pas été atteinte comme nous le pensions ou que les états de transitions n'existent pas ou ne rentrent pas dans le domaine énergétique considéré sur les SEP données par les méthodes LL ou HL. Il faudrait pour vérifier cela relancer des calculs, peut-être à partir d'une géométrie initiale différente. En effet, même si théoriquement vdW-TSSSCDS est capable de cartographier toutes les structures remarquables de la SEP à partir d'une seule géométrie initiale, l'utilisation de plusieurs points de départ peut parfois accélérer la convergence.

5.5.3 Adsorption de l'hydrogène

En plus des structures présentées précédemment, vdW-TSSCDS nous fournit de nombreuses structures correspondant à des minima et des états de transition où certains atomes sont liés par des liaisons van der Waals. Nous choisissons ici de nous intéresser uniquement à l'état de transition 7 qui est lié au minimum 1. Cet état de transition correspond à la réaction :

$$C_{10}H_9^+ + H \rightarrow C_{10}H_{10}^+ \tag{5.5}$$

Plus exactement, il correspond au cas particulier où l'hydrogène déjà présent est situé sur un carbone β et un second hydrogène vient s'adsorber sur le carbone γ adjacent. L'énergie le long du chemin réactionnel est visible sur la figure 5.19 et les énergies des minima et de l'état de transition sont données dans le tableau 5.12.

Tableau 5.12 – Énergies absolues en E_h, relatives en kcal/mol et cm^{-1} et corrigées par la ZPE en kcal/mol des états de transition du réseau de réaction de la seconde hydrogénation obtenues avec UB3LYP/cc-pVTZ.

	(E_h)	(kcal/mol)	(cm^{-1})	(cm^{-1})	(kcal/mol)	(kcal/mol)	(kcal/mol)
Nom	E_{abs}	E_{rel}	E_{rel}	Fréq. Im.	ZPE	E_{corr}	E_{rel} [147]
M1	−386.9353719	0.0	0	-	106.09	0.0	0.0
M9	−386.8521810	52.20	18258	-	99.47	45.58	46.7
TS7	−386.8513356	52.73	18444	−360	99.89	46.53	47.4

Cette réaction possède une barrière de seulement 0,53 kcal/mol, 0,95 kcal/mol en tenant compte de la correction par la ZPE, en venant du minimum 9. Elle est très intéressante dans le cadre de l'étude de la séquence d'hydrogénation du naphtalène, à la manière de l'étude menée sur le coronène par Cazaux *et al.* [144,145]. Nous comparons encore une fois nos résultats avec l'étude de Ricca *et al.* [147] en UB3LYP/6-31G*. Leurs résultats pour cette réaction en particulier sont reportés dans le tableau 5.12. Les valeurs sont assez proches de celles que nous obtenons.

5.5.4 Abstraction de H_2

Notre algorithme nous permet donc d'obtenir des états de transitions qui décrivent de nombreuses réactions d'intérêt au sein de notre système. Il y a pourtant une réaction particulièrement importante qu'on ne retrouve pas au sein de nos résultats, les réactions d'abstraction de H_2 de type Eley-Rideal :

$$C_{10}H_9^+ + H \rightarrow C_{10}H_8^+ + H_2 \tag{5.6}$$

Cette réaction a été étudiée par Hirama *et al.* en 2004 [146] à l'aide de calculs UB3LYP/6-31G** qui leur ont notamment permis de trouver deux états de transitions correspondant à l'hydrogène incident approchant la molécule dans la géométrie des minima 1 et 3 de la première hydrogénation (voir tableau 5.5). Nous avons donc cherché à savoir la raison pour laquelle ces deux structures n'apparaissaient pas dans nos calculs. Pour cela nous avons d'abord cherché ces états de transition « à la main » en UB3LYP/cc-pVTZ pour voir si leur absence était due à la base électronique que nous avons employée. Nous les avons

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

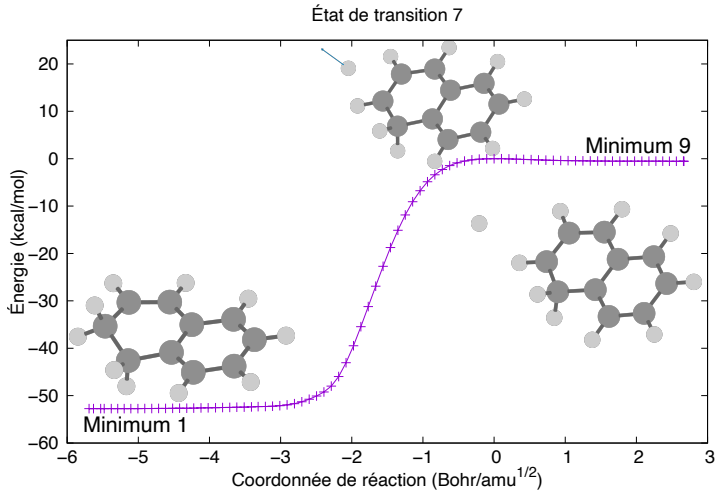


FIGURE 5.19 – Changement d'énergie (kcal/mol) au cours de l'IRC de l'état de transition 7

trouvé tous les deux, nous avons ensuite procédé à des calculs d'IRC et obtenu les structures dont les énergies sont détaillées dans les tables 5.13 et 5.14 et comparées avec celles de l'article d'Hirama *et al.* qui sont corrigées par la ZPE. Dans leur article, Hirama *et al.* donnent les longueurs de certaines liaisons pour les états de transition, nous avons également comparé ces données avec les nôtres. Dans tous les cas, nous trouvons des valeurs relativement proches avec des différences d'énergie de l'ordre de quelques dixièmes kcal/mol et des différences dans les distances de l'ordre de quelques centièmes de Å.

Tableau 5.13 – Énergies absolues en E_h, relatives en kcal/mol et cm^{-1} et corrigées par la ZPE en kcal/mol des minima de l'abstraction de H_2. Comparaison avec les données de Hirama *et al.* [146]

Nom	(E_h) E_{abs}	(kcal/mol) E_{rel}	(cm^{-1}) E_{rel}	(kcal/mol) ZPE	(kcal/mol) E_{corr}	(kcal/mol) E_{rel} [146]
Minimum 1 + H	−386.8525143	0	0	99.55	0.0	0.0
Minimum 3 + H	−386.8477340	3.04	1049	99.34	2.79	3.00
Minimum 1 + H isolé	−386.8519446	0.36	125	99.27	0.08	0.30
Minimum 3 + H isolé	−386.8471030	3.40	1188	99.03	2.87	3.30
Naphtalène$^+$ + H + H	−386.7418392	69.45	24290	92.26	62.16	63.3
Naphtalène$^+$ + H_2	−386.9179930	−41.09	−14371	98.59	−41.77	−42.00

Tableau 5.14 – Énergies absolues en E_h, relatives en kcal/mol et cm^{-1} et corrigées par la ZPE en kcal/mol des états de transition de l'abstraction de H_2. Comparaison avec les données de Hirama *et al.* [146]

Nom	(E_h) E_{abs}	(kcal/mol) E_{rel}	(cm^{-1}) E_{rel}	(kcal/mol) ZPE	(kcal/mol) E_{corr}	(kcal/mol) E_{rel} [146]
TS depuis M1	−386.8507095	1.13	396	98.78	0.33	0.30
TS depuis M3	−386.8460346	4.07	1422	98.57	3.08	3.20

Notre hypothèse suivante a été d'attribuer l'absence des états de transition dans nos résultats à leur absence sur la SEP de la méthode LL, PM7. Pour vérifier nous avons pris les géométries des IRC obtenus en faisant nos calculs UB3LYP/cc-pVTZ et nous avons recalculé l'énergie de chacun de ces points avec PM7. Les résultats sont visibles sur la figure 5.20.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Tableau 5.15 – Longueurs de certaines liaisons dans les états de transition. Comparaison avec les données de Hirama *et al.* [146]

	Cette étude		Hirama *et al.* [146]	
Nom	C-H Å	H-H (Å)	C-H (Å)	H-H (Å)
TS depuis M1	1.157	1.399	1.160	1.397
TS depuis M3	1.161	1.397	1.163	1.395

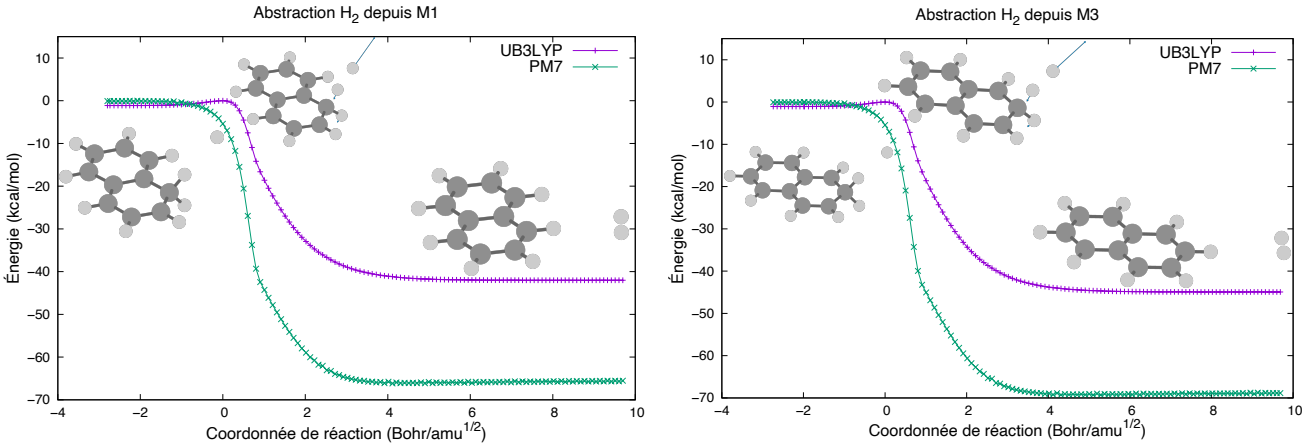


FIGURE 5.20 – Changements d'énergie (kcal/mol) au cours de la réaction d'abstraction de H_2 depuis les minima 1 (gauche) et 3 (droite) obtenus avec UB3LYP/cc-pVTZ et PM7.

Sur les courbes UB3LYP, on voit la petite barrière de la réaction, il y a donc bien présence d'un état de transition, en revanche sur les courbes PM7 nous n'observons pas de barrière à la réaction. Si la réaction est dénuée de barrière, il n'existe pas d'état de transition dans cette région de la surface d'énergie potentielle PM7. Or l'algorithme vdW-TSSCDS trouve les états de transition avec la méthode *low-level*, ici PM7, avant de les réoptimiser en *high-level*. Si l'état de transition n'existe pas sur la surface d'énergie potentielle *low-level* il est donc incapable de le trouver. Pour contourner ce problème, il faudrait donc utiliser une autre méthode pour les calculs *low-level*.

vdW-TSSCDS est donc un algorithme très puissant qui nous permet théoriquement d'obtenir de manière automatisée toutes les structures intéressantes de la surface d'énergie potentielle d'un système donnée, mais il est tributaire des méthodes de structure électronique et des algorithmes qu'il utilise pour réaliser ses calculs. Ainsi il convient de choisir attentivement un certain nombre de paramètres pour s'assurer que les résultats que nous obtenons sont corrects et exhaustifs. Dans le cas de notre étude sur le $C_{10}H_{10}^{+}$ ce n'est pas encore le cas. Nous avons déjà obtenu des résultats très intéressants, mais il est nécessaire de continuer le travail et de régler un certain nombre de problèmes pour parvenir à un produit final exhaustif.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

5.5.5 Influence de la correction longue portée

Comme pour la première hydrogénation, nous optimisons à nouveau plusieurs minima et d'états de transition du réseau réactionnel avec la fonctionnelle corrigée à longue portée UCAM-B3LYP pour étudier son impact sur les résultats. Les énergies obtenues sont données dans le tableau 5.16, comparées avec celles obtenues avec UB3LYP.

Tableau 5.16 – Énergies absolues en E_h, relatives et corrigées par la ZPE en kcal/mol d'un échantillon de structures du réseau de réaction de la première hydrogénation obtenues avec UCAM-B3LYP/cc-pVTZ comparées avec celles obtenus avec UB3LYP/cc-pVTZ.

	(E_h)	(kcal/mol)	(kcal/mol)	(kcal/mol)	(kcal/mol)	(kcal/mol)
Nom	E_{abs}	E_{rel}	ZPE	E_{rel}^{corr}	E_{rel}^{corr} (UB3LYP)	ΔE_{rel}^{corr}
M1	−386.6984302	0.0	107.33	0.0	0.0	0.0
M2	−386.6853702	8.20	106.47	7.34	6.97	0.37
M3	−386.6763371	13.86	105.83	12.36	11.65	0.71
M4	−386.6651578	20.88	105.16	18.71	18.27	0.45
M5	−386.6568471	26.09	105.47	24.24	24.19	0.05
M6	−386.6574807	25.70	106.34	24.71	24.92	−0.21
TS3	−386.6449610	33.55	104.12	30.35	30.54	−0.19
TS4	−386.6413391	35.83	104.06	32.55	32.35	0.20
TS5	−386.6398052	36.79	104.08	33.54	33.93	−0.39
TS6	−386.6198363	49.32	103.33	45.33	44.28	1.05

Encore une fois on observe des différences de l'ordre de plusieurs dixèmes de kcal/mol, avec cette fois-ci une valeur grimpant jusqu'à 1,05 kcal/mol. De même, on retrouve le fait que les énergies UCAM-B3LYP sont parfois supérieures, parfois inférieures aux énergies UB3LYP.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Thèse de Hugo Geindre, Université de Lille, 2020

Chapitre 6

Conclusions et perspectives

Au cours de cette thèse, nous avons effectué de nombreux calculs de structure électronique et de dynamique moléculaire sur les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) afin d'étudier en détail les performances de certaines méthodes pour trouver les plus adaptées et également pour montrer l'utilité de nouvelles méthodes. Ces calculs ont principalement été menés sur le naphtalène, le plus petit des HAP, qui nous a servi de système modèle. Nous avons choisi d'employer principalement des méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), car ce sont largement les plus employées dans ce type de calculs en raison de leur rapidité et de leur facilité d'utilisation. Tous ces calculs s'articulaient autour de trois grands objectifs, pour chacun d'entre eux nous allons maintenant récapituler les résultats obtenus et les conclusions que nous avons pu en tirer avant d'évoquer les perspectives ouvertes par ce travail.

6.1 Proposer une méthodologie optimale pour la modélisation du spectre vibrationnel des HAP

6.1.1 Conclusions

Le premier consistait à contribuer à définir les méthodes et paramètres à employer pour modéliser de manière optimale le spectre vibrationnel des HAP. Pour cela, nous avons d'abord procédé à toute une série de benchmarks sur notre système modèle, le naphtalène ($C_{10}H_8$) en utilisant principalement la fonctionnelle B3LYP, qui est aujourd'hui la plus couramment utilisée pour ce type de systèmes. Nous avons étudié l'impact de la base électronique, du critère de convergence de l'optimisation géométrique, de la taille de la grille d'intégration DFT et du pas de la différenciation numérique à la fois sur les optimisations géométriques et sur les spectres harmoniques et anharmoniques nous en sommes arrivés à déterminer des valeurs optimales en fonction du type de calcul.

Ainsi, pour les calculs harmoniques, nous préconisons l'emploi d'une base contenant des fonctions diffuses, de préférence triple zeta type aug-cc-pVTZ. Pour la grille d'intégration DFT nous déconseillons fortement d'utiliser une grille plus petite que celle par défaut *Ultra Fine* et l'utilisation des critères de convergence plus stricts *Tight* et *Very Tight* semble superflue. Pour les calculs anharmoniques, les bases contenant des fonctions diffuses se sont révélées problématiques durant le calcul des constantes de force. Les temps de calcul augmentant très rapidement, nous avons principalement utilisé la base cc-pVDZ dont la taille permet de garder des durées de calculs raisonnables, nous avons également effectué quelques calculs cc-pVTZ. Pour la taille de la grille et le pas d'intégration des dérivées numériques, nous avons mené une étude plus poussée en nous intéressant aux « WARNING » dans les fichiers de sortie qui indiquent des erreurs dans le calcul des constantes de force. Combiné avec l'étude des spectres infrarouges anharmoniques obtenus, cela nous a permis de déterminer que la valeur par défaut du pas d'intégration (N=250) donnait des résultats optimaux et que, comme pour les calculs harmoniques, une grille *Ultra Fine* constituait le minimum nécessaire pour obtenir des résultats de qualité, la grille *Super Fine* étant à privilégier si le temps de calcul le permet.

Une fois ces *benchmarks* effectués nous avons procédé à des calculs de spectres infrarouges harmoniques avec un échantillon représentatif de fonctionnelles de DFT afin d'étudier les effets des différents

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

« ingrédients » qu'elles contiennent sur nos résultats. Cela nous a permis de remarquer qu'un de ces ingrédients, la correction longue portée, provoquait une réduction systématique des intensités obtenues dans la région de *stretching* CH et qu'une fonctionnelle en particulier, CAM-B3LYP, semblait pouvoir améliorer notre description du spectre infrarouge des HAP, notamment vis-à-vis du problème de la surestimation de l'intensité des bandes de *stretching* CH.

6.1.2 Perspectives

Nous espérons que cette partie de notre travail pourra être utile à l'obtention de manière systématique de spectres infrarouges théoriques des HAP de meilleure qualité que ceux à disposition actuellement. En effet dans les bases de données actuelles les spectres théoriques sont majoritairement en B3LYP/4-31G, en suivant les recommandations issues de ce travail il est possible d'améliorer grandement ces spectres pour un coût en temps de calcul qui reste raisonnable (97h de temps de calcul CPU pour le coronène). Ces recommandations peuvent également être utiles aux scientifiques ayant besoin d'obtenir des spectres infrarouges de HAP (ou d'autres molécules approchantes) mais n'ayant pas forcément des connaissances étendues en structure électronique et cherchant une marche à suivre pour obtenir les meilleurs résultats possible.

6.2 Comprendre l'origine et trouver des solutions pour la surestimation des intensités de *stretching* CH

6.2.1 Conclusions

Nous avons ensuite décidé d'étudier en détail les effets de la correction longue portée sur les intensités du spectre infrarouge des HAP. Le principe de cette correction est de mélanger une méthode DFT performante sur les courtes distances, mais perfectible sur les longues avec une méthode utilisant des fonctions d'ondes (habituellement Hartree-Fock) qui ont le comportement inverse. En utilisant des fonctionnelles classiques (PBE, BLYP, B3LYP) et leurs équivalents corrigés à longue portée (LC-PBE, LC-BLYP, CAM-B3LYP) nous avons mené une série de calculs pour mieux comprendre les raisons de cette diminution d'intensité. En premier lieu, nous nous sommes intéressés à l'évolution du moment dipolaire lors des mouvements de vibration associés aux modes normaux de *stretching* CH chez lesquels nous avions constaté une diminution de l'intensité. En effet, l'intensité associée à un mode normal est en première approximation proportionnelle au carré de la variation du moment dipolaire le long de la coordonnée normale. De manière cohérente nous avons donc constaté que les fonctionnelles corrigées à longue portée donnent une variation moindre. L'étape suivante a été de s'intéresser directement à la répartition de la charge électronique entre les différents atomes de la molécule et a son évolution durant les mouvements de *stretching* CH. Pour cela nous nous sommes concentrés sur certaines paires carbone - hydrogène ayant un rôle prépondérant pour le mode normal considéré et nous avons une fois de plus observé que la différence de charges entre les deux atomes variait de façon moins importante pour les fonctionnelles corrigées à longue portée. Nous avons également effectué le même type de calcul avec la méthode MP2 qui n'est pas affectée par les problèmes propres à la DFT (*self-interaction error*) que la correction longue portée cherche à corriger et nous avons bien observé que les fonctionnelles corrigées montraient un comportement proche de celui de MP2. Tous ces résultats nous permettent de conclure que la correction longue portée modifie la description de la répartition des charges au sein des HAP durant les mouvements de *stretching* CH pour donner des résultats que nous pensons plus adéquats pour décrire correctement la physique du système et que cela a pour conséquence de diminuer l'intensité des bandes infrarouges associées à ces mouvements de *stretching* CH. Une fois que nous avons étudié en détail les effets de la correction longue portée sur les calculs de spectre infrarouge, nous avons voulu mieux comprendre leur origine. Pour cela nous avons comparé nos résultats à ceux de Vydrov *et al.* [122] qui ont montré que l'utilisation d'une fonctionnelle corrigée à longue portée permettait d'obtenir des énergies bien plus proches des valeurs théoriques attendues pour des atomes possédant une nombre fractionnel d'électrons. Cela nous amène à penser que la correction de la SIE et du comportement asymptotique à grande distance apportée pafr la correction longue portée

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

permet de mieux décrire les échanges de charge durant les mouvements de *stretching* CH dans les HAP et explique donc les différences que nous avons observées. D'autre part nous avons analysé les effets du paramètre μ, qui contrôle le mélange de DFT et WFT dans la correction longue portée, sur nos résultats. Cela nous a permis d'évaluer son comportement et son impact sur les résultats et nous amène à conseiller d'optimiser ce paramètre pour le système et le phénomène que l'on souhaite étudier. Enfin, nous avons vérifié que l'on retrouve bien cette même diminution de l'intensité avec les fonctionnelles corrigées à longue portée pour les spectres anharmoniques, ce qui est bien le cas. Après avoir longuement examiné les effets de la correction longue portée sur le naphtalène, nous nous sommes interrogés sur le domaine de validité de nos résultats et avons donc répété une partie de notre étude sur d'autres molécules en commençant par deux, plus petites, contenant également des liaisons C-H, le méthane (CH_4) et le benzène (C_6H_6). Pour ces deux molécules, nous avons répété les calculs de spectre harmoniques et d'évolution des charges partielles et obtenu des résultats semblables à ceux du naphtalène. Dans un deuxième temps, nous avons effectué uniquement des calculs de spectres harmoniques pour trois HAP offrant un échantillon représentatif, le phénanthrène ($C_{14}H_{10}$), le coronène ($C_{24}H_{12}$) et le corannulène ($C_{20}H_{10}$). Encore une fois nous avons constaté la diminution de l'intensité dans des proportions semblables au sein de la zone de *stretching* CH avec les fonctionnelles corrigées à longue portée. Ensuite, nous nous sommes penchés sur deux molécules semblables à celles que nous avions déjà utilisées mais dont les hydrogènes ont été remplacés par des fluors, le tétrafluorométhane (C_4F_4) et l'octafluoronaphtalène ($C_{10}F_8$). Pour ces deux systèmes les résultats sont plus difficiles à analyser, mais nous avons fini par conclure qu'on ne retrouvait pas le phénomène de diminution de l'intensité des bandes de *stretching* CH, nous imputons cela à l'électronégativité très importante du fluor qui concentre les électrons près du noyau et réduit donc l'importance de la description à longue portée.

6.2.2 Perspectives

Maintenant que nous avons montré et explicité les effets de la correction longue portée sur les intensités du spectre infrarouge des HAP il serait intéressant de la voir appliqué plus systématiquement à ce type de calculs sur des HAP ou d'autres systèmes contenant des liaisons CH. Il faudrait également une étude anharmonique poussée pour voir si cette correction longue portée peut régler certains des problèmes rencontrés dans la région de *stretching* CH dans les recherches actuelles. Nous souhaiterions également mettre en application tous ces résultats sur la correction longue portée et sur la qualité du QFF pour obtenir le spectre anharmonique par des méthodes de dynamique quantique, notamment avec l'algorithme MCTDH.

6.3 Appliquer une méthodologie systématique d'étude topographique de la surface d'énergie potentielle à la réactivité des HAP

6.3.1 Conclusions

Finalement, nous avons profité de l'opportunité du développement au sein de notre équipe d'une méthodologie, appelée vdw-TSSCDS, permettant d'échantillonner de manière automatisée, à partir d'une géométrie initiale quelconque, la surface d'énergie potentielle de systèmes composés de liaisons covalentes et de van der Waals afin d'en trouver les points stationnaires pour combiner cela avec notre expérience acquise sur les HAP et l'appliquer à l'hydrogénation des HAP, une réaction très importante dans l'évolution du milieu interstellaire. Nous avons étudié la première hydrogénation du naphtalène et avons obtenu un réseau de réaction complet sur une zone énergétique s'étendant de $-100\,\mathrm{kcal/mol}$ à $200\,\mathrm{kcal/mol}$ autour du minimum servant de point de départ à nos calculs. Nous avons rapporté toutes les structures liées obtenues en gardant à l'esprit que toutes ne sont pas pertinentes physiquement en raison des phénomènes concurrents se situant à des énergies inférieures comme les excitations électroniques. Parmi ces structures, on retrouve notamment les trois minima attendus où l'hydrogène supplémentaire vient se placer sur un de 3 types différents (α, β et γ) de carbones constituant le naphtalène et les deux états de transition les reliant. Nous avons également mis en évidence des structures plus exotiques de type indène ou tri-cycliques

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

qui n'avaient, à notre connaissance, jamais été rapportées ainsi que tous les états de transition les liants. La méthodologie vdw-TSSCDS nous a également permis de trouver des états de transition menant d'un minima à un autre équivalent pour des raisons de symétrie, avec soit l'hydrogène supplémentaire migrant d'un atome de carbone vers un autre atome de carbone du même type soit simplement un échange de positions des deux hydrogènes liés au même carbone (*hydrogen switch*).

En plus des structures du réseau de réaction nous avons obtenu de nombreux états de transition correspondant à des structures présentant des liaisons de van der Waals, nous avons choisi de ne pas étudier en détail la plupart de ces structures à l'exception de deux qui correspondent à la dissociation de H_2depuis un carbone β et γ. Cette réaction ayant été incorporée dans des modèles astrophysiques il est intéressant de montrer que notre méthodologie permet de la caractériser et notamment de trouver son énergie d'activation. Nous avons également transposé notre méthode de benchmark utilisée pour les calculs de spectres infrarouges à ces calculs en optimisant à nouveau certains de nos minima et états de transition avec différents critères de convergence et tailles de la grille d'intégration DFT. Cela nous a permis de montrer que, dans ce cas, les valeurs par défauts sont suffisantes. Nous avons également étudié l'effet des calculs anharmoniques sur la ZPE que nous utilisons pour corriger les énergies de nos structures, encore une fois l'ordre de grandeur des changements apportés aux résultats ne justifie pas le temps de calcul supplémentaire. Enfin nous avons réitéré nos optimisations en utilisant la fonctionnelle corrigée à longue portée CAM-B3LYP et nous avons cette fois-ci trouvé des différences qui restent petites, de l'ordre de quelques dixièmes de kcal/mol mais qui ne sont plus négligeables.

Nous avons également étudié d'une façon préliminaire, avec la même méthodologie, la seconde hydrogénation du naphtalène. Nos calculs nous ont déjà permis de reproduire certains résultats antérieurs et de construire un réseau de réaction mais il semble que nous ne trouvions pas l'ensemble des structures attendues sans que nous ayons réussi pour l'instant à identifier les raisons exactes de ces absences. Nos hypothèses sont, soit la convergence des nos calculs n'a pas été atteinte comme nous le pensions, soit les états de transitions que nous cherchons n'existent pas sur la SEP LL ou HL. Nous avons également mis en avant certaines limites connues de cette méthodologie, à savoir son incapacité à décrire des réactions qui ne possèdent pas de barrière et donc pas d'état de transition.

6.3.2 Perspectives

La première chose à faire est donc de finaliser l'étude sur la seconde hydrogénation en comprenant la raison de l'absence de certaines structures et en y remédiant si possible. Pour cela, il nous faut en premier lieu vérifier l'existence de ces structures sur les PES HL et LL et lancer de nouvelles trajectoires vdW-TSSCDS pour tenter d'atteindre des structures. D'une manière plus générale, notre travail a permis de montrer la faisabilité et l'intérêt des études vdw-TSSCDS dans le cadre de l'hydrogénation des HAP, l'étape suivante est donc de l'appliquer plus largement à différents HAP et aux hydrogénations successives et ainsi faciliter ce genre d'études qui ont déjà été menées sur quelques systèmes, mais qui demandent de nombreux tâtonnements sans avoir l'assurance d'obtenir des résultats exhaustifs.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Bibliographie

[1] H J Fraser, M R S McCoustra, and D A Williams. The molecular universe. *Astronomy and Geophysics*, 43(2) :10–18, April 2002.

[2] Molecules in Space CDMS classic documentation. `https://cdms.astro.uni-koeln.de/classic/molecules`.

[3] C. Joblin and A.G.G.M Tielens. *PAHs and the Universe*. EDP Sciences, july 2011.

[4] Hussein I. Abdel-Shafy and Mona S.M. Mansour. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons : Source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian Journal of Petroleum*, 25(1) :107 – 123, 2016.

[5] F. C. Gillett, W. J. Forrest, and K. M. Merrill. 8 - 13-micron spectra of NGC 7027, BD +30 3639, and NGC 6572. *The Astrophysical Journal*, 183 :87–93, July 1973.

[6] R. W. Russell, B. T. Soifer, and S. P. Willner. The 4 to 8 micron spectrum of NGC 7027. *Astrophysical Journal*, 217 :L149, Nov 1977.

[7] S. P. Willner, R. C. Puetter, R. W. Russell, and B. T. Soifer. Unidentified infrared spectral features. *Astrophysics and Space Science*, 65(1) :95–101, Sep 1979.

[8] W. W. Duley and D. A. Williams. The infrared spectrum of interstellar dust : Surface functional groups on carbon. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 196(2) :269–274, 09 1981.

[9] J. L. Puget, A. Leger, and F. Boulanger. Contribution of large polycyclic aromatic molecules to the infrared emission of the interstellar medium. *Astronomy & Astrophysics*, 142 :L19–L22, January 1985.

[10] L. J. Allamandola, A. G. G. M. Tielens, and J. R. Barker. Polycyclic aromatic hydrocarbons and the unidentified infrared emission bands - Auto exhaust along the Milky Way. *Astrophysical Journal*, 290 :L25–L28, March 1985.

[11] G. P. van der Zwet and L. J. Allamandola. Polycyclic aromatic hydrocarbons and the diffuse interstellar bands. In Frank P. Israel, editor, *Light on Dark Matter*, pages 233–236, Dordrecht, 1986. Springer Netherlands.

[12] T. de Graauw, L. N. Haser, D. A. Beintema, P. R. Roelfsema, H. van Agthoven, L. Barl, O. H. Bauer, H. E. G. Bekenkamp, A. J. Boonstra, D. R. Boxhoorn, J. Cote, P. de Groene, C. van Dijkhuizen, S. Drapatz, J. Evers, H. Feuchtgruber, M. Frericks, R. Genzel, G. Haerendel, A. M. Heras, K. A. van der Hucht, T. van der Hulst, R. Huygen, H. Jacobs, G. Jakob, T. Kamperman, R. O. Katterloher, D. J. M. Kester, D. Kunze, D. Kussendrager, F. Lahuis, H. J. G. L. M. Lamers, K. Leech, S. van der Lei, R. van der Linden, W. Luinge, D. Lutz, F. Melzner, P. W. Morris, D. van Nguyen, G. Ploeger, S. Price, A. Salama, S. G. Schaeidt, N. Sijm, C. Smoorenburg, J. Spakman, H. Spoon, M. Steinmayer, J. Stoecker, E. A. Valentijn, B. Vand enbussche, H. Visser, C. Waelkens, L. B. F. M. Waters, J. Wensink, P. R. Wesselius, E. Wiezorrek, E. Wieprecht, J. J. Wijnbergen, K. J. Wildeman, and E. Young. Observing with the ISO Short-Wavelength Spectrometer. *Astronomy & Astrophysics*, 315 :L49–L54, Nov 1996.

[13] M. F. Kessler, J. A. Steinz, M. E. Anderegg, J. Clavel, G. Drechsel, P. Estaria, J. Faelker, J. R. Riedinger, A. Robson, B. G. Taylor, and S. Ximenez de Ferran. The Infrared Space Observatory (ISO) mission. *Astronomy & Astrophysics*, 500 :493–497, Nov 1996.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

[14] A. G. G. M. Tielens. Interstellar polycyclic aromatic hydrocarbon molecules. *Annual Review of Astronomy & Astrophysics*, 46 :289–337, 2008.

[15] Peeters, E., Hony, S., Van Kerckhoven, C., Tielens, A. G. G. M., Allamandola, L. J., Hudgins, D. M., and Bauschlicher, C. W. The rich 6 to 9 μm spectrum of interstellar pahs. *Astronomy & Astrophysics*, 390(3) :1089–1113, 2002.

[16] Zhen, Junfeng, Yang, Yuanyuan, Zhang, Weiwei, and Zhu, Qingfeng. Formation and photochemistry of covalently bonded large functional pah clusters. *A&A*, 628 :A57, 2019.

[17] A. Candian, J. Zhen, and A.G.G.M. Tielens. The aromatic universe. *Physics Today*, 71(11) :39–43, 2018.

[18] E. L. O. Bakes and A. G. G. M. Tielens. The Photoelectric Heating Mechanism for Very Small Graphitic Grains and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Astrophysical Journal*, 427 :822, Jun 1994.

[19] A. G. G. M. Tielens. *Interstellar PAHs and Dust*, pages 499–548. Springer Netherlands, Dordrecht, 2013.

[20] Nguyen-Duy Dat and Moo Been Chang. Review on characteristics of PAHs in atmosphere, anthropogenic sources and control technologies. *Science of The Total Environment*, 609 :682 – 693, 2017.

[21] W. B. Latter. Large molecule production by mass-losing carbon stars - The primary source of interstellar polycyclic aromatic hydrocarbons ? *Astrophysical Journal*, 377 :187–191, August 1991.

[22] Michael Frenklach and Eric D. Feigelson. Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Circumstellar Envelopes. *The Astrophysic Journal*, 341 :372, Jun 1989.

[23] Ian J. Keyte, Roy M. Harrison, and Gerhard Lammel. Chemical reactivity and long-range transport potential of polycyclic aromatic hydrocarbons – a review. *Chem. Soc. Rev.*, 42 :9333–9391, 2013.

[24] Valery Le Page, Theodore P. Snow, and Veronica M. Bierbaum. Hydrogenation and charge states of polycyclic aromatic hydrocarbons in diffuse clouds. II. results. *The Astrophysical Journal*, 584(1) :316–330, feb 2003.

[25] J. Montillaud, C. Joblin, and D. Toublanc. Evolution of polycyclic aromatic hydrocarbons in photodissociation regions. Hydrogenation and charge states. *Astronomy & Astrophysics*, 552 :A15, Apr 2013.

[26] C. Boersma, J. Bregman, and L. J. Allamandola. Properties of polycyclic aromatic hydrocarbons in the northwest photon dominated region of NGC 7023. III. quantfying the traditional proxy for PAH charge and assessing its role. *The Astrophysical Journal*, 806(1) :121, jun 2015.

[27] C.W. Bauschlicher Jr. and E.L.O. Bakes. Infrared spectra of polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs). *Chemical Physics*, 262(2-3) :285–291, 2000.

[28] G. Féraud, T. Pino, C. Falvo, P. Parneix, T. Combriat, and Ph. Bréchignac. Intramolecular processes revealed using uv-laser-induced ir-fluorescence : A new perspective on the "channel three" of benzene. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(7) :1083–1090, 2014.

[29] J. M. Shull and S. Beckwith. Interstellar molecular hydrogen. *Annual review of Astronomy & Astrophysics*, 20 :163–190, Jan 1982.

[30] N. C. Rana and D. A. Wilkinson. The Role of Metallicity and h2 in Star Formation in the Galaxy. In M. S. Vardya and S. P. Tarafdar, editors, *Astrochemistry*, volume 120 of *IAU Symposium*, page 323, Jan 1987.

[31] George R. Carruthers. Rocket Observation of Interstellar Molecular Hydrogen. *The Astrophysical Journal*, 161 :L81, Aug 1970.

[32] S. Cazaux and M. Spaans. HD and H_2 formation in low-metallicity dusty gas clouds at high redshift. *Astronomy & Astrophysics*, 496 :365–374, March 2009.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

[33] A. K. Jappsen, S. C. O. Glover, R. S. Klessen, and M. M. Mac Low. Star Formation at Very Low Metallicity. II. On the Insignificance of Metal-Line Cooling During the Early Stages of Gravitational Collapse. *The Astrophysical Journal*, 660(2) :1332–1343, May 2007.

[34] Robert J. Gould and Edwin E. Salpeter. The Interstellar Abundance of the Hydrogen Molecule. I. Basic Processes. *Astrophysic Journal*, 138 :393, Aug 1963.

[35] Valentine Wakelam, Emeric Bron, Stéphanie Cazaux, François Dulieu, Cecile Gry, Pierre Guillard, Emilie Habart, Liv Hornekær, Sabine Morisset, Gunnar Nyman, Valerio Pirronello, Stephen Price, Valeska Valdivia, Gianfranco Vidali, and Naoki Watanabe. H_2 formation on interstellar dust grains : The viewpoints of theory, experiments, models and observations. *Molecular Astrophysics*, 9, 11 2017.

[36] T. P. Snow, V. Le Page, Y. Keheyan, and V. M. Bierbaum. The interstellar chemistry of PAH cations. *Nature*, 391 :259, January 1998.

[37] Pety, J., Teyssier, D., Fossé, D., Gerin, M., Roueff, E., Abergel, A., Habart, E., and Cernicharo, J. Are PAHs precursors of small hydrocarbons in photo-dissociation regions ? the horsehead case. *Astronomy & Astrophysics*, 435(3) :885–899, 2005.

[38] H. W. Jochims, E. Ruhl, H. Baumgartel, S. Tobita, and S. Leach. Size Effects on Dissociation Rates of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Cations : Laboratory Studies and Astrophysical Implications. *Astrophysical Journal*, 420 :307, Jan 1994.

[39] N. Katz, I. Furman, O. Biham, V. Pirronello, and G. Vidali. Molecular Hydrogen Formation on Astrophysically Relevant Surfaces. *The Astrophysical Journal*, 522(1) :305–312, Sep 1999.

[40] J. Le Bourlot, F. Le Petit, C. Pinto, E. Roueff, and F. Roy. Surface chemistry in the interstellar medium. I. H_2 formation by Langmuir-Hinshelwood and Eley-Rideal mechanisms. *Astronomy & Astrophysics*, 541 :A76, May 2012.

[41] S. Califano. *Vibrational States*. Wiley, 1976.

[42] Wilson E. B. *Molecular Vibrations*. McGraw-Hill Interamericana, 1955.

[43] Aroca R. *Surface-Enhanced Infrared Spectroscopy*. John Wiley & Sons, Ltd, 2006.

[44] Cotton F. *Chemical Applications of Group Theory, 3rd Edition*. Wiley-Interscience, 1990.

[45] Aaron Sayvetz. The kinetic energy of polyatomic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 7(6) :383–389, 1939.

[46] Kenneth Fox. Theory of absolute intensities for vibration-rotation transitions in methane. *Phys. Rev. A*, 8 :658–662, Aug 1973.

[47] Harald H. Nielsen. The vibration-rotation energies of molecules. *Rev. Mod. Phys.*, 23 :90–136, Apr 1951.

[48] Merzbacher E. *Quantum Mechanics*. John Wilay and Sons Ltd., 1970.

[49] Vincenzo Barone. Anharmonic vibrational properties by a fully automated second-order perturbative approach. *The Journal of Chemical Physics*, 122(1) :014108, 2005.

[50] Vincenzo Barone, Julien Bloino, Ciro A. Guido, and Filippo Lipparini. A fully automated implementation of VPT2 infrared intensities. *Chemical Physics Letters*, 496(1) :157 – 161, 2010.

[51] Vincenzo Barone, Malgorzata Biczysko, Julien Bloino, Monika Borkowska-Panek, Ivan Carnimeo, and Pawel Panek. Toward anharmonic computations of vibrational spectra for large molecular systems. *International Journal of Quantum Chemistry*, 112(9) :2185–2200, 2011.

[52] Loïc Barnes, Baptiste Schindler, Isabelle Compagnon, and Abdul-Rahman Allouche. iGVPT2 : an interface to computational chemistry packages for anharmonic corrections to vibrational frequencies, 2017.

[53] Page iGVPT2 du site de A-R. Allouche. `https://sites.google.com/site/allouchear/igvpt2`.

[54] Jensen F. *Introduction to computational Chemistry*. Wiley, december 2006.

[55] Ostlund N. Szabo A. *Modern Quantum Chemistry : Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications, Inc., 1996.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

[56] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(3B) :B864–B871, 1964.

[57] W. Kohn and L.J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A) :A1133–A1138, 1965.

[58] R. Car. Density functional theory : Fixing jacob's ladder. *Nature Chemistry*, 8(9) :820–821, 2016.

[59] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations : a critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, 58(8) :1200–1211, 1980.

[60] John P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, Koblar A. Jackson, Mark R. Pederson, D. J. Singh, and Carlos Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces : Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B*, 46 :6671–6687, Sep 1992.

[61] A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, 38 :3098–3100, Sep 1988.

[62] Chengteh Lee, Weitao Yang, and Robert G. Parr. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, 37 :785–789, Jan 1988.

[63] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77 :3865–3868, Oct 1996.

[64] Axel D. Becke. Density-functional thermochemistry. IV. a new dynamical correlation functional and implications for exact-exchange mixing. *The Journal of Chemical Physics*, 104(3) :1040–1046, 1996.

[65] Jeng-Da Chai and Martin Head-Gordon. Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals. *The Journal of Chemical Physics*, 128(8) :084106, 2008.

[66] Erin R. Johnson, Iain D. Mackie, and Gino A. DiLabio. Dispersion interactions in density-functional theory. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 22(12) :1127–1135, 12 2009.

[67] Jeng-Da Chai and Martin Head-Gordon. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10 :6615–6620, 2008.

[68] A. Daniel Boese, Wim Klopper, and Jan M. L. Martin. Assessment of various density functionals and basis sets for the calculation of molecular anharmonic force fields. *International Journal of Quantum Chemistry*, 104(5) :830–845, 2005.

[69] Sadtler FTIR databases. `http://www.ir-spectra.com/sadtler/sadtler.htm`.

[70] H. Rosen and T. Novakov. Identification of primary particulate carbon and sulfate species by raman spectroscopy. *Atmospheric Environment (1967)*, 12(4) :923 – 927, 1978.

[71] Mallard W.G. Linstrom, P.J. *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, 2019.

[72] C. Boersma, C. W. Bauschlicher, A. Ricca, A. L. Mattioda, J. Cami, E. Peeters, F. Sánchez de Armas, G. Puerta Saborido, D. M. Hudgins, and L. J. Allamandola. The NASA AMES PAH IR spectroscopic database version 2.00 : updated content, web site, and on(off)line tools. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 211(1) :8, feb 2014.

[73] Charles W. Bauschlicher, A. Ricca, C. Boersma, and L. J. Allamandola. The NASA ames PAH IR spectroscopic database : Computational version 3.00 with updated content and the introduction of multiple scaling factors. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 234(2) :32, feb 2018.

[74] J. Oomens. Laboratory infrared spectroscopy of PAHs. *Eas Publications Series*, 46 :61–73, 01 2011.

[75] C. Joblin, L. D'Hendecourt, A. Leger, and D. Defourneau. Infrared spectroscopy of gas-phase PAH molecules. I. Role of the physical environment. *Astronomy & Astrophysics*, 281 :923–936, Jan 1994.

[76] C. Joblin, P. Boissel, A. Leger, L. D'Hendecourt, and D. Defourneau. Infrared spectroscopy of gas-phase PAH molecules. II. Role of the temperature. *Astronomy & Astrophysics*, 299 :835, Jul 1995.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

[77] J.A. (Hans) Piest, Jos Oomens, Joost Bakker, Gert von Helden, and Gerard Meijer. Vibrational spectroscopy of gas-phase neutral and cationic phenanthrene in their electronic groundstates. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 57(4) :717 – 735, 2001.

[78] Jun Shan, Masako Suton, and L. C. Lee. 3.3 Micron Emission from Ultraviolet Excitation of Some Aromatic Molecules. *Astrophysical Journal*, 383 :459, Dec 1991.

[79] Richard M. Williams and Stephen R. Leone. Laboratory Studies of 3.3 Micron Emission from Naphthalene Induced by 193 and 248 Nanometer Excitation. *Astrophysical Journal*, 443 :675, Apr 1995.

[80] O. Pirali and M. Vervloet. Far-infrared Fourier transform emission spectroscopy in the gas phase. *Chemical Physics Letters*, 423(4) :376–381, Jun 2006.

[81] D. J. Cook, S. Schlemmer, N. Balucani, D. R. Wagner, B. Steiner, and R. J. Saykally. Infrared emission spectra of candidate interstellar aromatic molecules. *Nature*, 380(6571) :227–229, Mar 1996.

[82] L. J. Allamandola, A. G. G. M. Tielens, and J. R. Barker. Interstellar Polycyclic Aromatic Hydrocarbons : The Infrared Emission Bands, the Excitation/Emission Mechanism, and the Astrophysical Implications. *Astrophysical Journal Supplement*, 71 :733, Dec 1989.

[83] F. Pauzat, D. Talbi, M.D. Miller, D.J. DeFrees, and Y. Ellinger. Theoretical ir spectra of ionized naphthalene. *Journal of Physical Chemistry*, 96(20) :7882–7886, 1992.

[84] Jan Szczepanski, Dennis Roser, William Personette, Marc Eyring, Robert Pellow, and Martin Vala. Infrared spectrum of matrix-isolated naphthalene radical cation. *The Journal of Physical Chemistry*, 96(20) :7876–7881, 1992.

[85] James M. Lisy. Infrared studies of ionic clusters : The influence of Yuan T. Lee. *The Journal of Chemical Physics*, 125(13) :132302, 2006.

[86] Hans Piest, Gert von Helden, and Gerard Meijer. Infrared spectroscopy of jet-cooled cationic polyaromatic hydrocarbons : Naphthalene$^+$. *The Astrophysical Journal*, 520(1) :L75–L78, jul 1999.

[87] Jos Oomens, Andre J. A. van Roij, Gerard Meijer, and Gert von Helden. Gas-phase infrared photodissociation spectroscopy of cationic polyaromatic hydrocarbons. *The Astrophysical Journal*, 542(1) :404–410, oct 2000.

[88] Hack-Sung Kim and Richard J. Saykally. Single-photon infrared emission spectroscopy of gaseous polycyclic aromatic hydrocarbon cations : A direct test for proposed carriers of the unidentified infrared emission bands. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 143(2) :455–467, dec 2002.

[89] D. Bakowies and W. Thiel. Theoretical infrared spectra of large carbon clusters. *Chemical Physics*, 151(3) :309–321, 1991.

[90] D.J. De Frees, M.D. Miller, D. Talbi, F. Pauzat, and Y. Ellinger. Theoretical infrared spectra of some model polycyclic aromatic hydrocarbons : Effect of ionization. *Astrophysical Journal*, 408(2) :530–538, 1993.

[91] Pauzat, F. Computational ir spectroscopy for PAHs : from the early years to the present status. *EAS Publications Series*, 46 :75–93, 2011.

[92] F. Pauzat, D. Talbi, and Y. Ellinger. UIR bands : computational experiments on the IR spectra of naphthalene derivatives as models for PAHs. *Astronomy & Astrophysics*, 293 :263–277, Jan 1995.

[93] S. R. Langhoff. Theoretical infrared spectra for polycyclic aromatic hydrocarbon neutrals, cations, and anions. *Journal of Physical Chemistry*, 100(8) :2819–2841, 1996.

[94] Narbe Mardirossian and Martin Head-Gordon. Thirty years of density functional theory in computational chemistry : an overview and extensive assessment of 200 density functionals. *Molecular Physics*, 115(19) :2315–2372, 2017.

[95] C. W. Bauschlicher and S. R. Langhoff. The calculation of accurate harmonic frequencies of large molecules : The polycyclic aromatic hydrocarbons, a case study. *Spectrochimica Acta - Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 53(8) :1225–1240, 1997.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

[96] A. Ricca, C.W. Bauschlicher Jr., C. Boersma, A.G.G.M. Tielens, and L.J. Allamandola. The infrared spectroscopy of compact polycyclic aromatic hydrocarbons containing up to 384 carbons. *Astrophysical Journal*, 754(1), 2012.

[97] G. Devi, M. Buragohain, and A. Pathak. Dft study of five-membered ring PAHs. *Planetary and Space Science*, 2018.

[98] Giuliano Malloci, Christine Joblin, and Giacomo Mulas. On-line database of the spectral properties of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Chemical Physics*, 332(2) :353 – 359, 2007.

[99] C. J. Mackie, A. Candian, X. Huang, E. Maltseva, A. Petrignani, J. Oomens, W. J. Buma, T. J. Lee, and A. G. G. M. Tielens. The anharmonic quartic force field infrared spectra of three polycyclic aromatic hydrocarbons : Naphthalene, anthracene, and tetracene. *Journal of Chemical Physics*, 143(22), 2015.

[100] C. J. MacKie, A. Candian, X. Huang, E. Maltseva, A. Petrignani, J. Oomens, A. L. Mattioda, W. J. Buma, T. J. Lee, and A. G. G. M. Tielens. The anharmonic quartic force field infrared spectra of five non-linear polycyclic aromatic hydrocarbons : Benz[a]anthracene, chrysene, phenanthrene, pyrene, and triphenylene. *Journal of Chemical Physics*, 145(8), 2016.

[101] Giacomo Mulas, Cyril Falvo, Patrick Cassam-Chenaï, and Christine Joblin. Anharmonic vibrational spectroscopy of polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs). *The Journal of Chemical Physics*, 149(14) :144102, 2018.

[102] Shubhadip Chakraborty, Subrata Banik, and Puspendu K. Das. Anharmonicity in the vibrational spectra of naphthalene and naphthalene-d8 : Experiment and theory. *The Journal of Physical Chemistry A*, 120(49) :9707–9718, 2016. PMID : 27973799.

[103] Douglas M. Hudgins and Scott A. Sandford. Infrared spectroscopy of matrix isolated polycyclic aromatic hydrocarbons. 1. pahs containing two to four rings. *The Journal of Physical Chemistry A*, 102(2) :329–343, 1998.

[104] Gaël Rouillé, Cornelia Jäger, Mathias Steglich, Friedrich Huisken, Thomas Henning, Gabriele Theumer, Ingmar Bauer, and Hans-Joachim Knölker. Ir, raman, and uv/vis spectra of corannulene for use in possible interstellar identification. *ChemPhysChem*, 9(14) :2085–2091, 2008.

[105] Amit S. Tiwary and Asok K. Mukherjee. Ab initio and TDDFT study of the structural and spectroscopic properties of buckybowls : Corannulene and two methylcorannulenes. *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM*, 859(1) :107 – 112, 2008.

[106] Bryan Henry, Henrik Kjaergaard, and Christopher Daub. The role of electron correlation on calculated xh-stretching vibrational band intensities. *Molecular Physics*, 90, 07 1997.

[107] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox. Gaussian 09, revision e.01, 2016. Gaussian Inc. Wallingford CT.

[108] Xiaosong Li and Michael J. Frisch. Energy-represented direct inversion in the iterative subspace within a hybrid geometry optimization method. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2(3) :835–839, 2006. PMID : 26626690.

[109] Axel D. Becke. Density-functional thermochemistry. III. the role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7) :5648–5652, 1993.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

[110] Fred A. Hamprecht, Aron J. Cohen, David J. Tozer, and Nicholas C. Handy. Development and assessment of new exchange-correlation functionals. *The Journal of Chemical Physics*, 109(15) :6264–6271, 1998.

[111] Jianmin Tao, John P. Perdew, Viktor N. Staroverov, and Gustavo E. Scuseria. Climbing the density functional ladder : Nonempirical meta–generalized gradient approximation designed for molecules and solids. *Phys. Rev. Lett.*, 91 :146401, Sep 2003.

[112] Yan Zhao and Donald G. Truhlar. Density functional for spectroscopy : No long-range self interaction error, good performance for rydberg and charge-transfer states, and better performance on average than B3LYP for ground states. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(49) :13126–13130, 2006. PMID : 17149824.

[113] Takeshi Yanai, David P Tew, and Nicholas C Handy. A new hybrid exchange–correlation functional using the coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chemical Physics Letters*, 393(1) :51 – 57, 2004.

[114] Stefan Grimme, Stephan Ehrlich, and Lars Goerigk. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *Journal of Computational Chemistry*, 32(7) :1456–1465, 2011.

[115] Renato Colle and Oriano Salvetti. Approximate calculation of the correlation energy for the closed shells. *Theoretica chimica acta*, 37 :329–334, 1975.

[116] Axel D. Becke. Density-functional thermochemistry. v. systematic optimization of exchange-correlation functionals. *The Journal of Chemical Physics*, 107(20) :8554–8560, 1997.

[117] Hisayoshi Iikura, Takao Tsuneda, Takeshi Yanai, and Kimihiko Hirao. A long-range correction scheme for generalized-gradient-approximation exchange functionals. *The Journal of Chemical Physics*, 115(8) :3540–3544, 2001.

[118] Loïc Barnes, Baptiste Schindler, Isabelle Compagnon, and Abdul-Rahman Allouche. Fast and accurate hybrid qm//mm approach for computing anharmonic corrections to vibrational frequencies. *Journal of Molecular Modeling*, 22(11) :285, Nov 2016.

[119] Sabine Kopec. Communication privée.

[120] U. Chandra Singh and Peter A. Kollman. An approach to computing electrostatic charges for molecules. *Journal of Computational Chemistry*, 5(2) :129–145, 1984.

[121] Hao Hu, Zhenyu Lu, and Weitao Yang. Fitting molecular electrostatic potentials from quantum mechanical calculations. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 3(3) :1004–1013, 2007. PMID : 26627419.

[122] Oleg A. Vydrov, Gustavo E. Scuseria, and John P. Perdew. Tests of functionals for systems with fractional electron number. *The Journal of Chemical Physics*, 126(15) :154109, 2007.

[123] John P. Perdew, Robert G. Parr, Mel Levy, and Jose L. Balduz. Density-functional theory for fractional particle number : Derivative discontinuities of the energy. *Phys. Rev. Lett.*, 49 :1691–1694, Dec 1982.

[124] Oleg A. Vydrov and Gustavo E. Scuseria. Assessment of a long-range corrected hybrid functional. *The Journal of Chemical Physics*, 125(23) :234109, 2006.

[125] Iann C. Gerber and János G. Ángyán. Hybrid functional with separated range. *Chemical Physics Letters*, 415(1) :100 – 105, 2005.

[126] Monika Srebro and Jochen Autschbach. Tuned range-separated time-dependent density functional theory applied to optical rotation. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 8(1) :245–256, 2012. PMID : 26592885.

[127] Rolf Seeger and John A. Pople. Self-consistent molecular orbital methods. XVIII. constraints and stability in hartree–fock theory. *The Journal of Chemical Physics*, 66(7) :3045–3050, 1977.

[128] Rüdiger Bauernschmitt and Reinhart Ahlrichs. Stability analysis for solutions of the closed shell kohn–sham equation. *The Journal of Chemical Physics*, 104(22) :9047–9052, 1996.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

[129] Lalitha Ravichandran and Subrata Banik. Anomalous description of the anharmonicity of bending motions of carbon–carbon double bonded molecules with the MP2 method : ethylene as a case study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20 :27329–27341, 2018.

[130] Sabine Kopec, Emilio Martínez-Núñez, Juan Soto, and Daniel Peláez. vdW-TSSCDS—an automated and global procedure for the computation of stationary points on intermolecular potential energy surfaces. *International Journal of Quantum Chemistry*, 119(21), 2019.

[131] Emilio Martínez-Núñez. An automated method to find transition states using chemical dynamics simulations. *Journal of Computational Chemistry*, 36(4) :222–234, 2015.

[132] Emilio Martínez-Núñez. An automated transition state search using classical trajectories initialized at multiple minima. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17 :14912–14921, 2015.

[133] Jr. Charles W. Bauschlicher. The reaction of polycyclic aromatic hydrocarbon cations with hydrogen atoms : The astrophysical implications. *The Astrophysical Journal*, 509(2) :L125–L127, dec 1998.

[134] V. Mennella, L. Hornekær, J. Thrower, and M. Accolla. The catalytic role of coronene for molecular hydrogen formation. *Astrophysical Journal Letters*, 745(1), 2012.

[135] L. Jeloaica and V. Sidis. DFT investigation of the adsorption of atomic hydrogen on a cluster-model graphite surface. *Chemical Physics Letters*, 300(1) :157 – 162, 1999.

[136] N. Rougeau, D. Teillet-Billy, and V. Sidis. Double h atom adsorption on a cluster model of a graphite surface. *Chemical Physics Letters*, 431(1) :135 – 138, 2006.

[137] E. Rauls and L. Hornekær. Catalyzed routes to molecular hydrogen formation and hydrogen addition reactions on neutral polycyclic aromatic hydrocarbons under interstellar conditions. *The Astrophysical Journal*, 679(1) :531–536, may 2008.

[138] J. D. Thrower, B. Jørgensen, E. E. Friis, S. Baouche, V. Mennella, A. C. Luntz, M. Andersen, B. Hammer, and L. Hornekær. Experimental evidence for the formation of highly superhydrogenated polycyclic aromatic hydrocarbons through H atom addition and their catalytic role in H_2 formation. *The Astrophysical Journal*, 752(1) :3, may 2012.

[139] L. Boschman, G. Reitsma, S. Cazaux, T. Schlathölter, R. Hoekstra, M. Spaans, and O. González-Magaña. Hydrogenation of PAH cations : a first step toward H_2 formation. *The Astrophysical Journal*, 761(2) :L33, dec 2012.

[140] N. Foley, S. Cazaux, D. Egorov, L. M. P. V. Boschman, R. Hoekstra, and T. Schlathölter. Molecular hydrogen formation on interstellar PAHs through eley-rideal abstraction reactions. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 479(1) :649–656, 2018.

[141] Mathias Rapacioli, Stéphanie Cazaux, Nolan Foley, Aude Simon, Ronnie Hoekstra, and Thomas Schlathölter. Atomic hydrogen interactions with gas-phase coronene cations : hydrogenation versus fragmentation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20 :22427–22438, 2018.

[142] Georges Trinquier, Aude Simon, Mathias Rapacioli, and Florent Xavier Gadéa. PAH chemistry at ev internal energies. 1. h-shifted isomers. *Molecular Astrophysics*, 7 :27 – 36, 2017.

[143] Georges Trinquier, Aude Simon, Mathias Rapacioli, and Florent Xavier Gadéa. PAH chemistry at ev internal energies. 2. ring alteration and dissociation. *Molecular Astrophysics*, 7 :37 – 59, 2017.

[144] Stéphanie Cazaux, Leon Boschman, Nathalie Rougeau, Geert Reitsma, Ronnie Hoekstra, Dominique Teillet-Billy, Sabine Morisset, Marco Spaans, and Thomas Schlathölter. The sequence to hydrogenate coronene cations : A journey guided by magic numbers. *Scientific Reports*, 6 :19835, 01 2016.

[145] S. Cazaux, Y. Arribard, D. Egorov, J. Palotás, R. Hoekstra, G. Berden, J. Oomens, and T. Schlathölter. The sequence of coronene hydrogenation revealed by gas-phase ir spectroscopy. *Astrophysical Journal*, 875(1), 2019.

[146] Mutsumi Hirama, Takaaki Tokosumi, Toshimasa Ishida, and Jun ichi Aihara. Possible molecular hydrogen formation mediated by the inner and outer carbon atoms of typical PAH cations. *Chemical Physics*, 305(1) :307 – 316, 2004.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

[147] Alessandra Ricca, E. Bakes, C. Bauschlicher, and Jr. The energetics for hydrogen addition to naphthalene cations. *The Astrophysical Journal*, 659 :858, 12 2007.

[148] Hannes Jonsson, Greg Mills, and Karsten Jacobsen. *Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions*, pages 385–404. World Scientific, 06 1998.

[149] Automekin website. `https://rxnkin.usc.es/index.php/AutoMeKin`.

[150] Mathias Rapacioli, Aude Simon, Léo Dontot, and Fernand Spiegelman. Extensions of DFTB to investigate molecular complexes and clusters. *physica status solidi (b)*, 249(2) :245–258, 2012.

[151] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox. Gaussian 16 Revision A.03, 2016. Gaussian Inc. Wallingford CT.

[152] Kenichi Fukui. The path of chemical reactions - the irc approach. *Accounts of Chemical Research*, 14(12) :363–368, 1981.

[153] Hrant P. Hratchian and H. Bernhard Schlegel. Accurate reaction paths using a hessian based predictor–corrector integrator. *The Journal of Chemical Physics*, 120(21) :9918–9924, 2004.

[154] H. P. Hratchian and H. B. Schlegel. Using hessian updating to increase the efficiency of a hessian based predictor-corrector reaction path following method. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 1(1) :61–69, 2005. PMID : 26641116.

[155] Michael Page and James W. McIver. On evaluating the reaction path hamiltonian. *The Journal of Chemical Physics*, 88(2) :922–935, 1988.

[156] Michael Page, Charles Doubleday, and James W. McIver. Following steepest descent reaction paths. the use of higher energy derivatives with ab initio electronic structure methods. *The Journal of Chemical Physics*, 93(8) :5634–5642, 1990.

[157] J. J. P. Stewart. Mopac2016, version 16.299l. `http://OpenMOPAC.net/`, 2016. Stewart Computational Chemistry.

[158] James J. P. Stewart. Optimization of parameters for semiempirical methods VI : more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters. *Journal of Molecular Modeling*, 19(1) :1–32, Jan 2013.

[159] Jiří Hostaš, Jan Řezàč, and Pavel Hobza. On the performance of the semiempirical quantum mechanical PM6 and PM7 methods for noncovalent interactions. *Chemical Physics Letters*, 568-569 :161 – 166, 2013.

[160] So Hirata, Timothy J. Lee, and Martin Head-Gordon. Time-dependent density functional study on the electronic excitation energies of polycyclic aromatic hydrocarbon radical cations of naphthalene, anthracene, pyrene, and perylene. *The Journal of Chemical Physics*, 111(19) :8904–8912, 1999.

[161] Shiro Koseki, Michael W. Schmidt, and Mark S. Gordon. Mcscf/6-31g(d,p) calculations of one-electron spin-orbit coupling constants in diatomic molecules. *The Journal of Physical Chemistry*, 96(26) :10768–10772, 1992.

[162] T. Allain, S. Leach, and E. Sedlmayr. Photodestruction of PAHs in the interstellar medium. I. Photodissociation rates for the loss of an acetylenic group. *Astronomy & Astrophysics*, 305 :602, Jan 1996.

[163] Sabine Morrisset. Communication privée.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Annexe A

Figures complètes constantes de force

Les figures complètes (pour les 48 modes normaux) des constantes de force quartiques diagonales sont présentées ici.

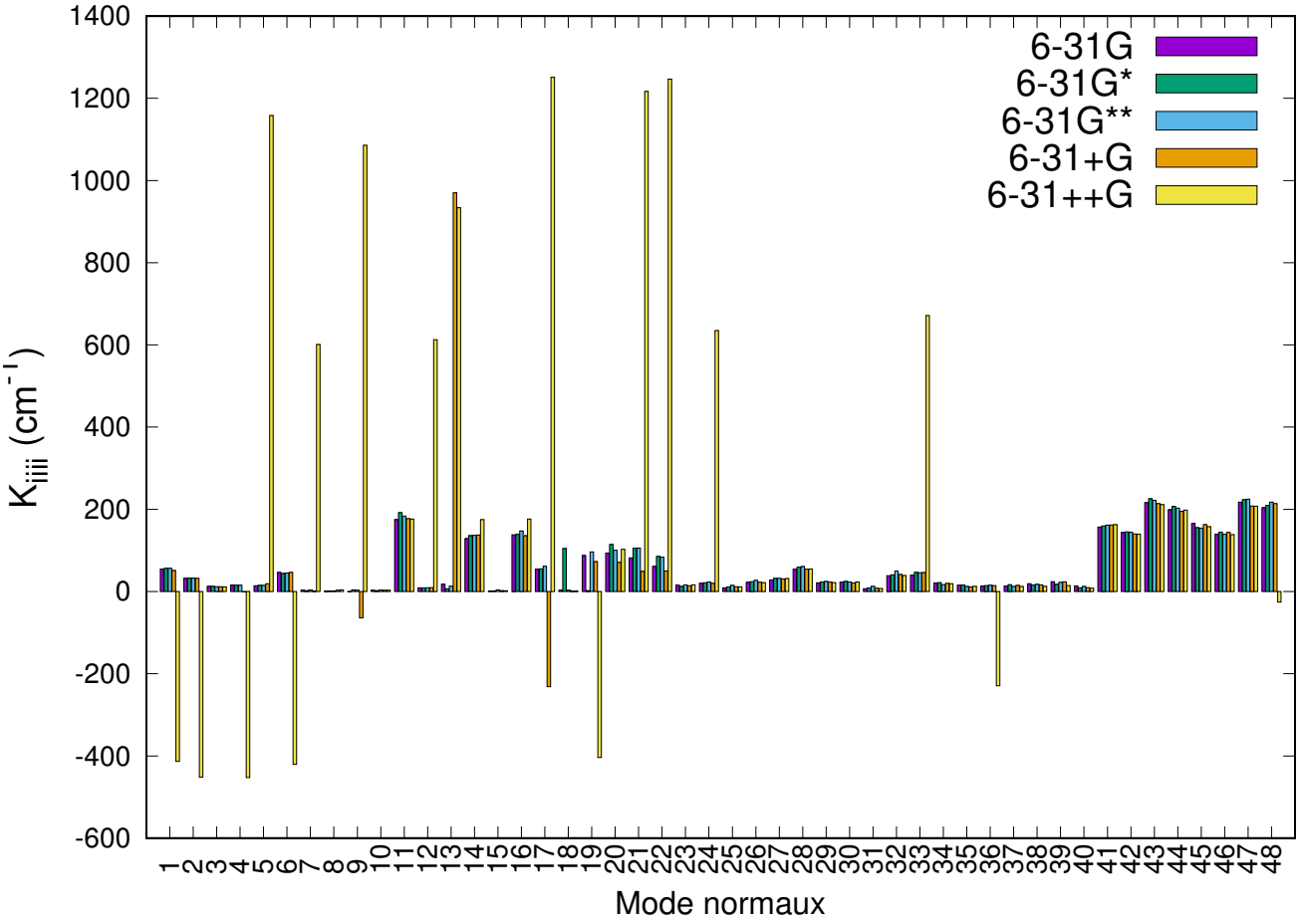


FIGURE A.1 – Valeurs des constantes quartiques K_{iiii} des 48 modes normaux du naphtalène obtenues avec la fonctionnelle B3LYP pour différente bases de Pople certaines avec des fonctions diffuses et d'autres non.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

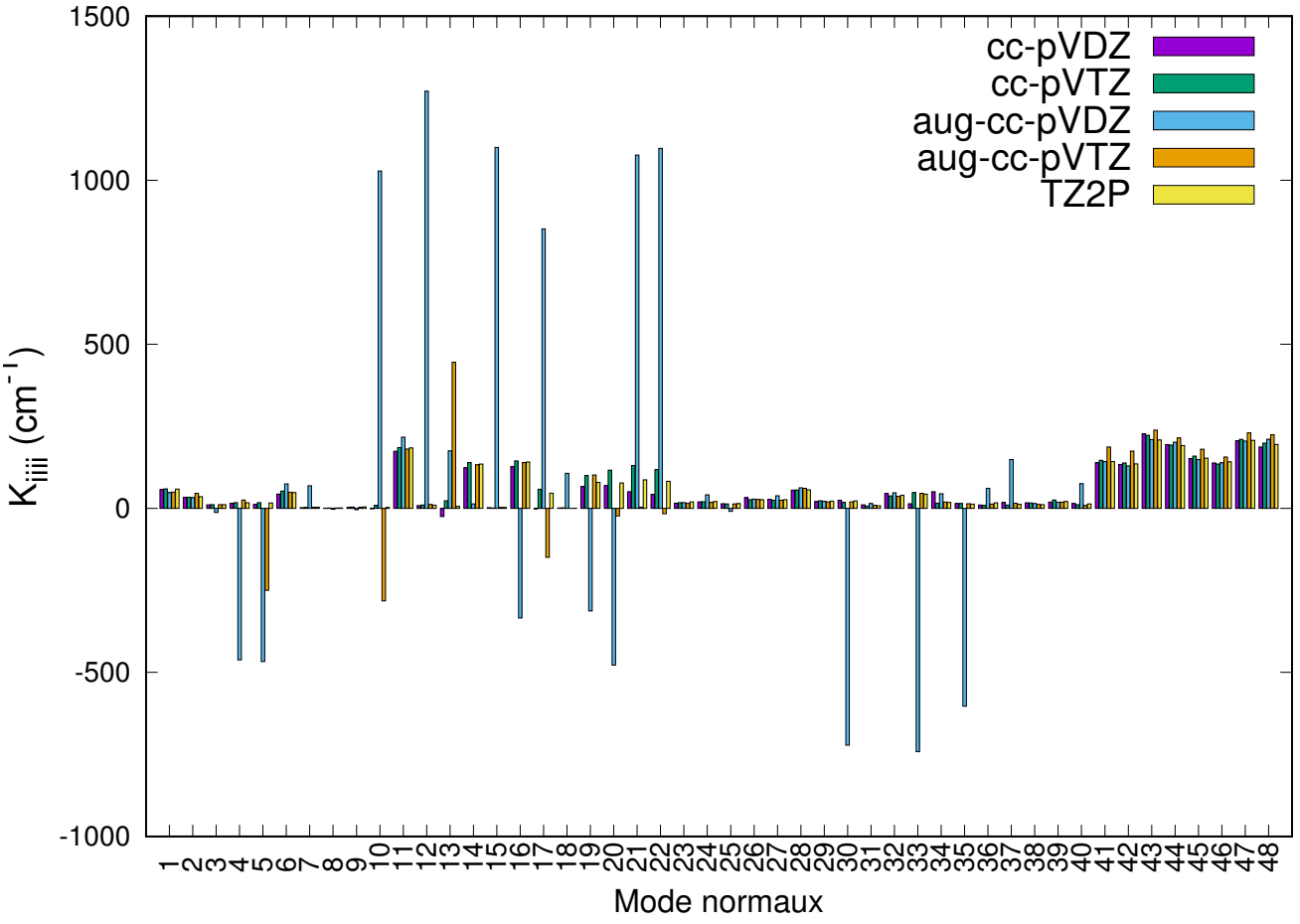


FIGURE A.2 – Valeurs des constantes quartiques K_{iiii} des 48 modes normaux du naphtalène obtenues avec la fonctionnelle B3LYP pour différente bases de Dunning certaines avec des fonctions diffuses et d'autres non.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

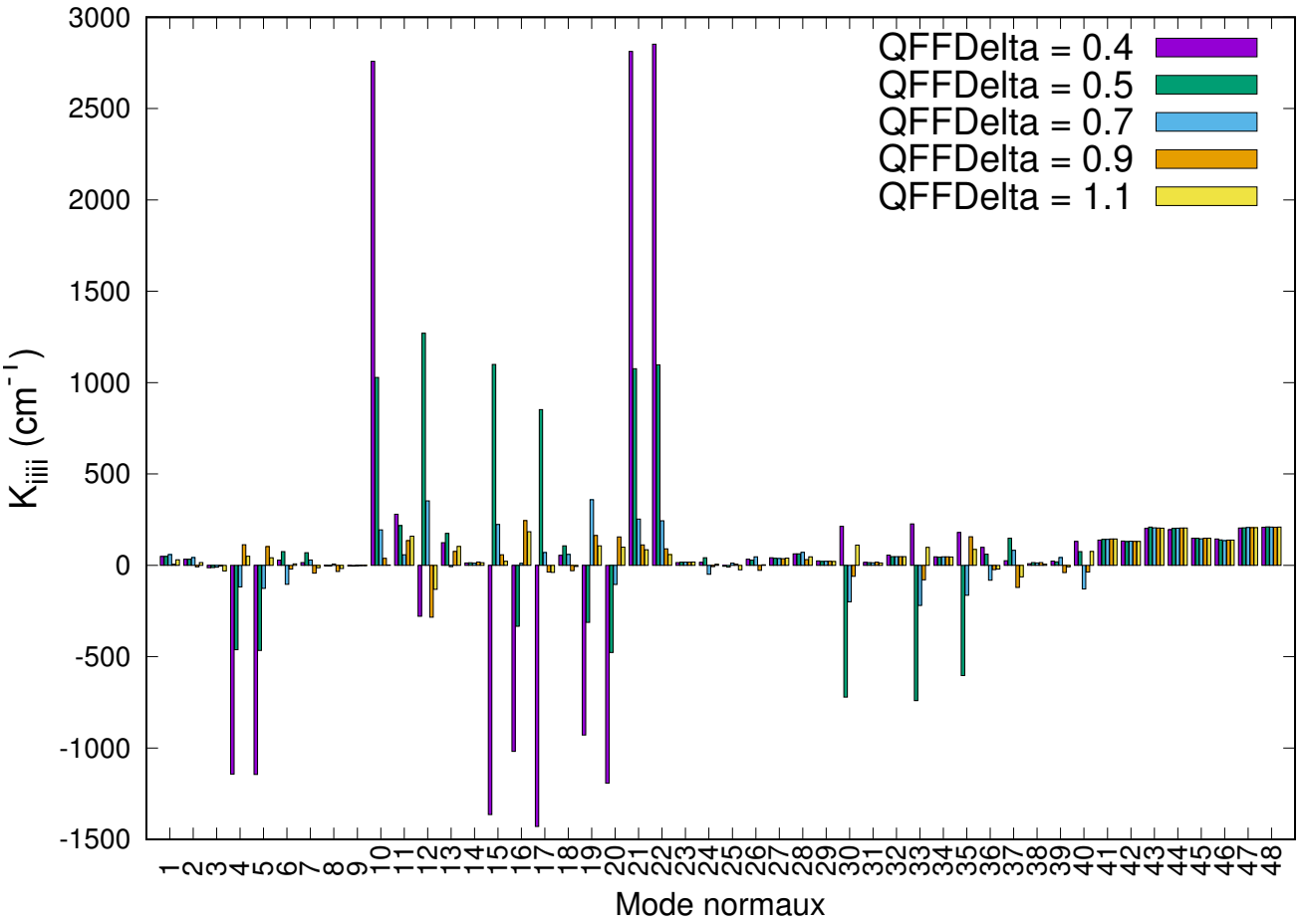


FIGURE A.3 – Valeurs des constantes quartiques K_{iiii} des 48 modes normaux du naphtalène obtenues avec la fonctionnelle B3LYP/aug-cc-pVDZ pour différentes valeurs du pas d'intégration.

© 2020 Tous droits réservés.

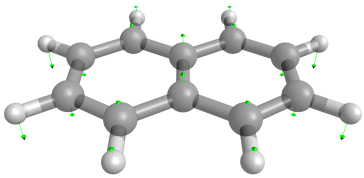
lilliad.univ-lille.fr

Annexe B

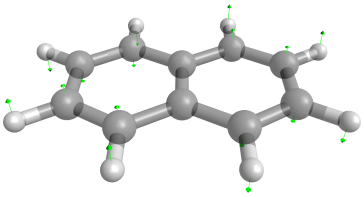
Modes de vibration du Naphtalène

Les 48 modes normaux de vibration du naphtalène obtenus en B3LYP/aug-cc-pVTZ sont montrés ici.

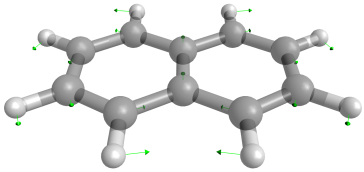
1



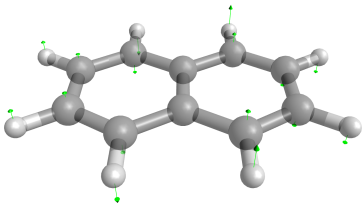
2



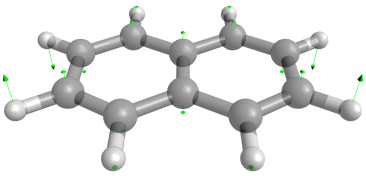
3



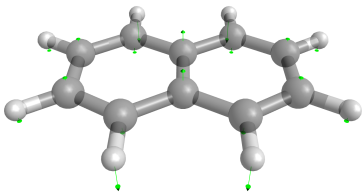
4



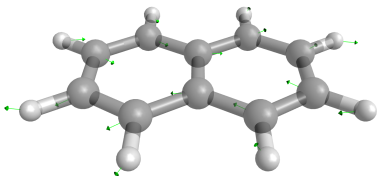
5



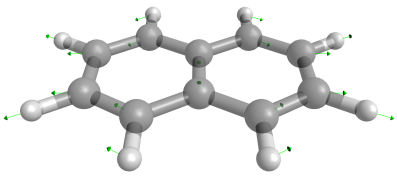
6



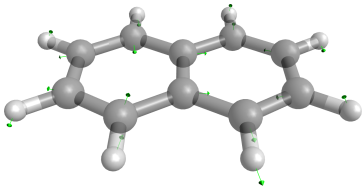
7



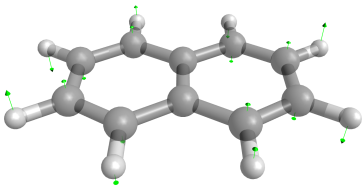
8



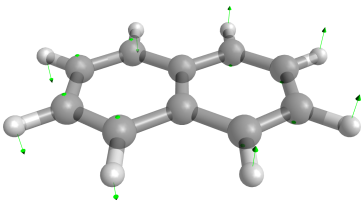
9



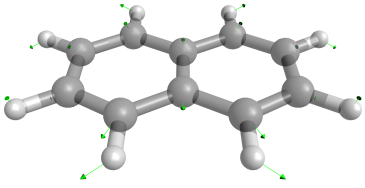
10



11



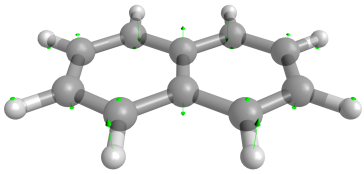
12



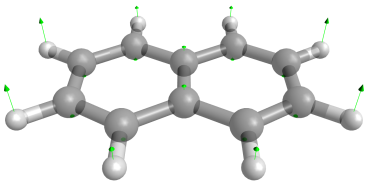
© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

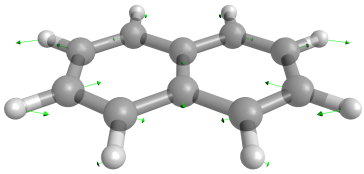
13



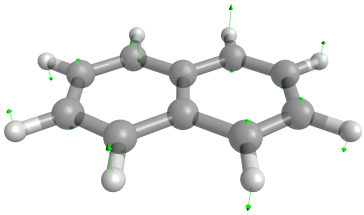
14



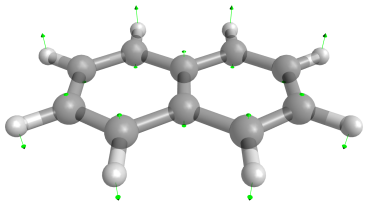
15



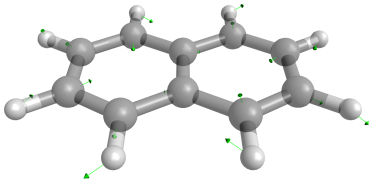
16



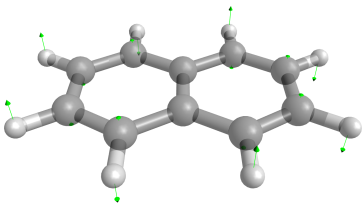
17



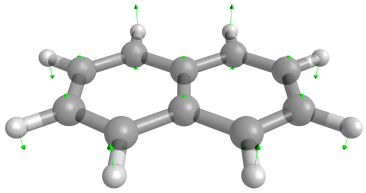
18



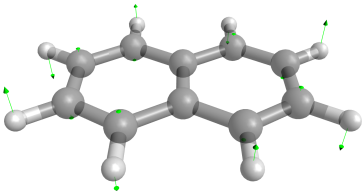
19



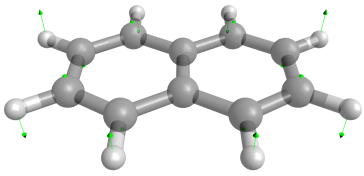
20



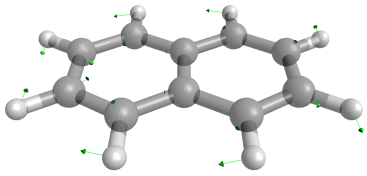
21



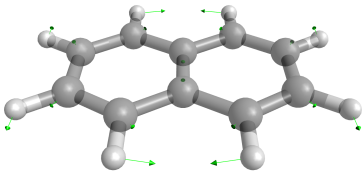
22



23



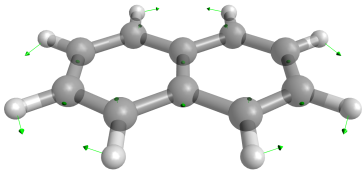
24



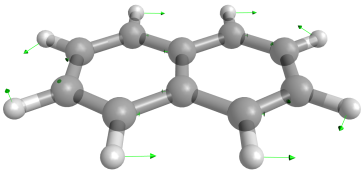
© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

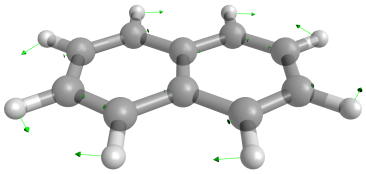
25



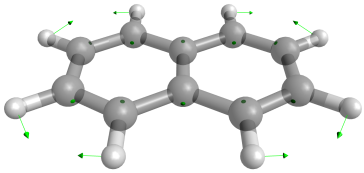
26



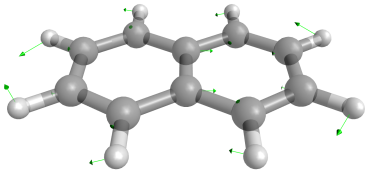
27



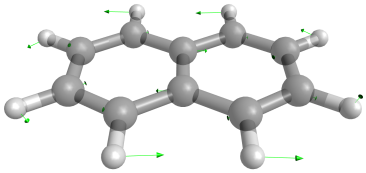
28



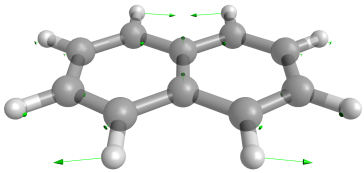
29



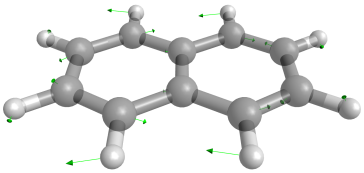
30



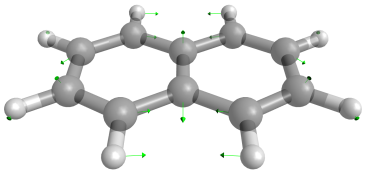
31



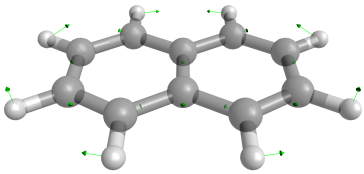
32



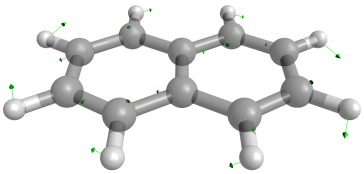
33



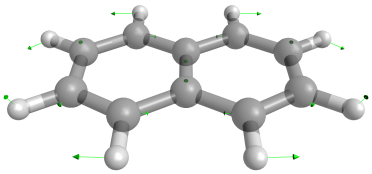
34



35



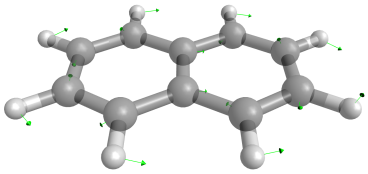
36



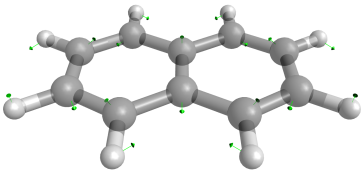
© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

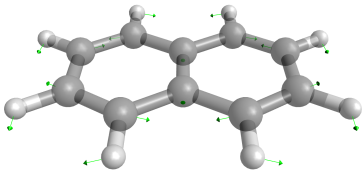
37



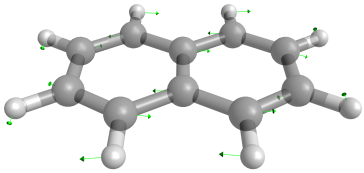
38



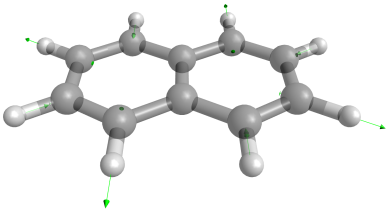
39



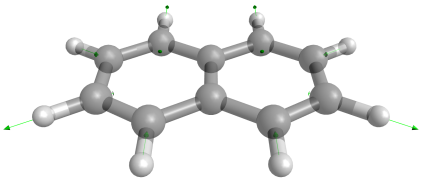
40



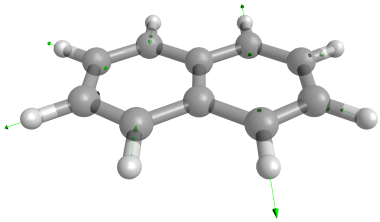
41



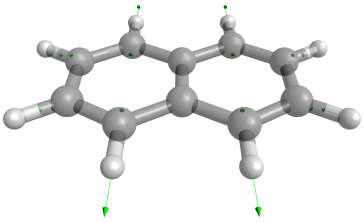
42



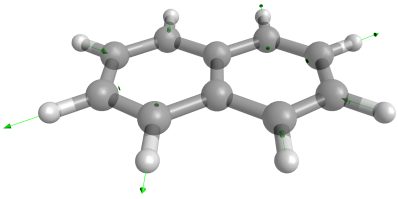
43



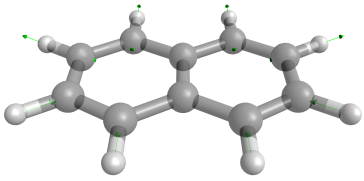
44



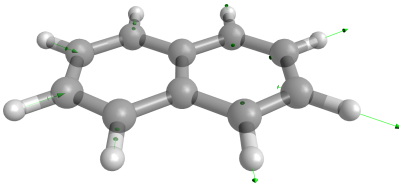
45



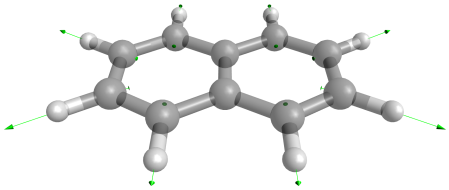
46



47



48



© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Annexe C

Première hydrogénation du naphtalène

C.1 Tableaux énergies

Les énergies absolues en E_h, relatives en kcal/mol et cm^{-1} et corrigées par la ZPE en kcal/mol de toutes les structures trouvées à l'aide de vdW-TSSCDS sont présentées ici dans les tableaux C.1, C.2 et C.3.

Tableau C.1 – Énergies absolues en E_h, relatives en kcal/mol et cm^{-1} et corrigées par la ZPE en kcal/mol des minima du réseau de réaction de la première hydrogénation obtenues avec UB3LYP/cc-pVTZ.

Nom	(E_h) E_{abs}	(kcal/mol) E_{rel}	(cm^{-1}) E_{rel}	(kcal/mol) ZPE	(kcal/mol) E_{rel}^{corr}	(kcal/mol) E_{rel} [147]
M1	−386.349794456	0.0	0.0	99.26	0.0	0.0
M3	−386.344964444	3.03	1060.07	99.05	2.82	3.0
M7	−386.324242655	16.03	5607.97	97.70	14.47	-
M8	−386.318170552	19.84	6940.64	98.58	19.16	-
M9	−386.310385005	24.73	8649.37	99.17	24.63	-
M10	−386.299041980	31.85	11138.88	98.93	31.52	-

Tableau C.2 – Énergies absolues en E_h, relatives en kcal/mol et cm^{-1}, corrigées par la ZPE en kcal/mol et fréquences imaginaires en cm^{-1} des états de transition du réseau de réaction de la première hydrogénation obtenues avec UB3LYP/cc-pVTZ.

Nom	(E_h) E_{abs}	(kcal/mol) E_{rel}	(cm^{-1}) E_{rel}	(cm^{-1}) Im. Freq.	(kcal/mol) ZPE	(kcal/mol) E_{corr}	(kcal/mol) E_{rel} [147]
TS1	−386.323549794	16.47	5760.04	−862.79	97.51	14.72	13.4
TS2	−386.315380808	21.59	7552.92	−943.36	97.30	19.63	-
TS3	−386.309378161	25.36	8870.35	−843.42	97.23	23.33	-
TS4	−386.284878716	40.73	14247.36	−492.57	98.04	39.51	-
TS5	−386.276159769	46.21	16160.95	−404.32	98.01	44.95	-
TS6	−386.247345650	64.29	22484.91	−1236.14	96.05	61.07	-
TS7	−386.247487067	64.20	22453.88	−1267.96	96.28	61.22	-
TS22	−386.208836172	88.45	30936.77	−562.45	95.41	84.60	-
TS23	−386.186653537	102.37	35805.29	−170.41	89.56	92.66	-
TS25	−386.183910524	104.09	36407.31	−230.63	89.32	94.15	-
TS26	−386.153379335	123.25	43108.13	−1047.34	92.51	116.51	-

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Tableau C.3 – Énergies absolues en E_h, relatives en kcal/mol et cm^{-1}, corrigées par la ZPE en kcal/mol et fréquences imaginaires en cm^{-1} des états de transition supplémentaires de la première hydrogénation obtenues avec UB3LYP/cc-pVTZ.

Name	Abs. energy (E_h)	Rel. energy (kcal/mol)	Rel. energy (cm^{-1})	Im. Freq. (cm^{-1})
TS9	−386.226012354	77.67	27167.03	−13.45
TS10	−386.226693250	77.25	27017.59	−81.44
TS11	−386.226176184	77.57	27131.07	−90.27
TS12	−386.226467264	77.39	27067.19	−34.98
TS13	−386.226210156	77.55	27123.62	−52.16
TS14	−386.226453571	77.40	27070.20	−22.18
TS15	−386.226197132	77.56	27126.48	−14.39
TS16	−386.226499512	77.37	27060.11	−17.73
TS17	−386.226283781	77.50	27107.46	−22.87
TS18	−386.223504976	79.25	27717.34	−318.90
TS19	−386.223542731	79.22	27709.05	−309.85
TS20	−386.224014001	78.93	27605.62	−31.54
TS21	−386.213602261	85.46	29890.73	−138.61
TS23	−386.186653537	102.37	35805.29	−170.41
TS24	−386.185518027	103.09	36054.51	−63.64

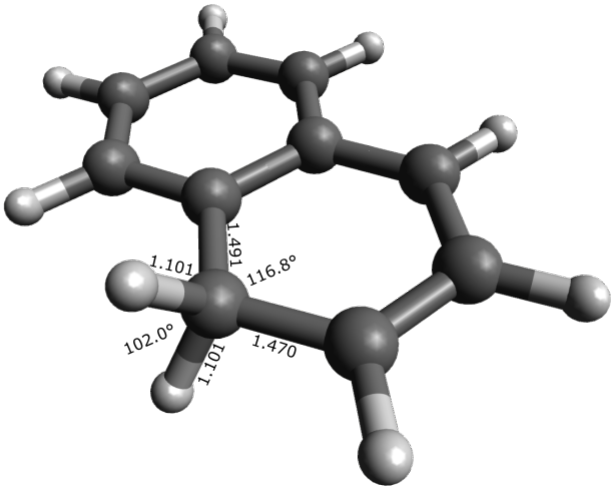
© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

C.2 Structures détaillées première hydrogénation

Les géométries détaillées ainsi que l'énergie absolue en E_h et la ZPE en kcal/mol calculées avec UB3LYP/cc-pVTZ des structures du réseau réactionnel de la première hydrogénation sont données ici.

Minimum 1



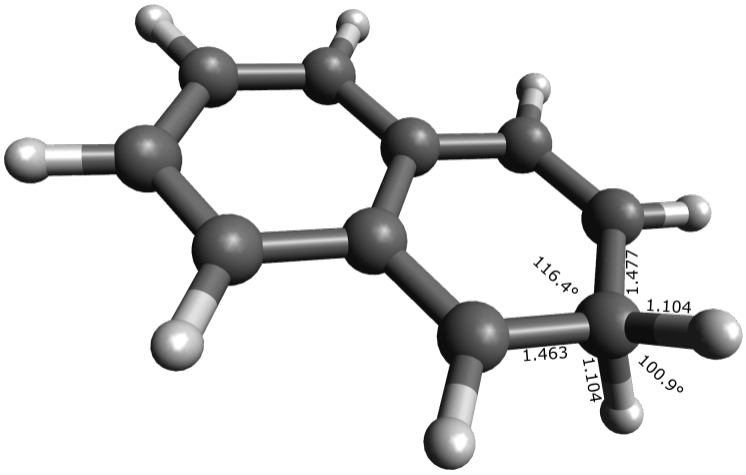
$$E = -386{,}349\,794\,456\,E_h$$
$$ZPE = 99{,}26\,\text{kcal/mol}$$

C	0.030145	−0.711134	0.000010
C	1.228439	−1.407621	−0.000028
C	2.434769	−0.717550	−0.000036
C	2.477508	0.685212	−0.000002
C	1.305635	1.398704	0.000030
C	0.062387	0.715974	0.000022
H	1.229177	−2.489491	−0.000060
H	3.361698	−1.275069	−0.000073
H	3.430341	1.194340	−0.000002
H	1.313888	2.480305	0.000062
C	−1.289206	−1.405394	0.000053
C	−2.487358	−0.553442	−0.000039
C	−2.410308	0.805371	−0.000050
C	−1.145873	1.424130	0.000003
H	−1.358185	−2.094425	0.856301
H	−3.451105	−1.047002	−0.000062
H	−3.303304	1.413260	−0.000088
H	−1.101184	2.507372	0.000026
H	−1.358150	−2.094792	−0.855886

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Minimum 3



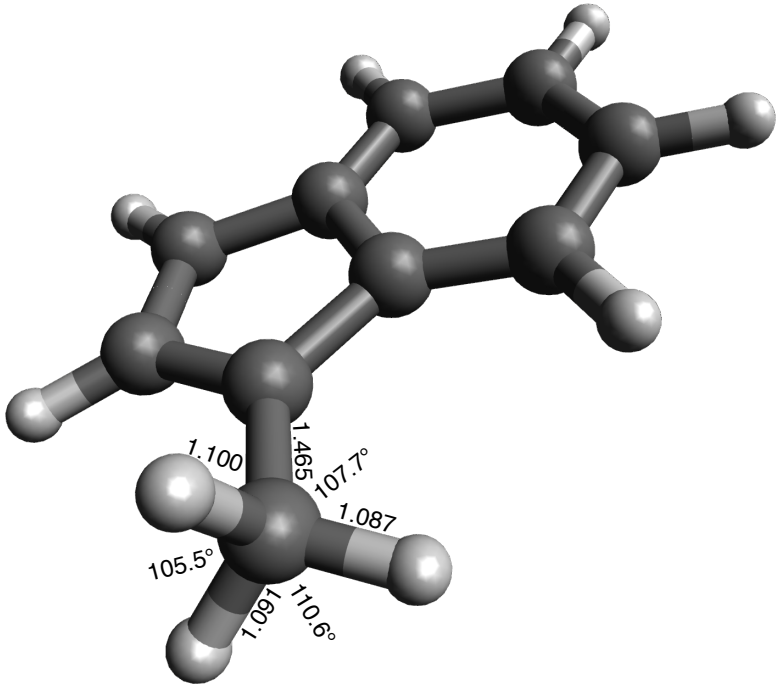
$\mathrm{E} = -386{,}344\,964\,444\,E_\mathrm{h}$
$\mathrm{ZPE} = 99{,}05\,\mathrm{kcal/mol}$

C	0.055254	−0.712766	0.000000
C	−1.133862	−1.395847	0.000000
C	−2.428104	−0.713551	0.000000
C	−2.391971	0.762781	0.000000
C	−1.222594	1.432031	0.000000
C	0.031279	0.736636	0.000000
H	−1.131919	−2.479679	0.000000
H	−3.022730	−1.087860	−0.851134
H	−3.335569	1.290626	0.000000
H	−1.206694	2.513478	0.000000
C	1.309024	−1.403842	0.000000
C	2.477625	−0.701164	0.000000
C	2.442153	0.712326	0.000000
C	1.251870	1.415709	0.000000
H	1.307961	−2.485522	0.000000
H	3.429446	−1.212052	0.000000
H	3.376453	1.258234	0.000000
H	1.261740	2.496751	0.000001
H	−3.022728	−1.087858	0.851137

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Minimum 7



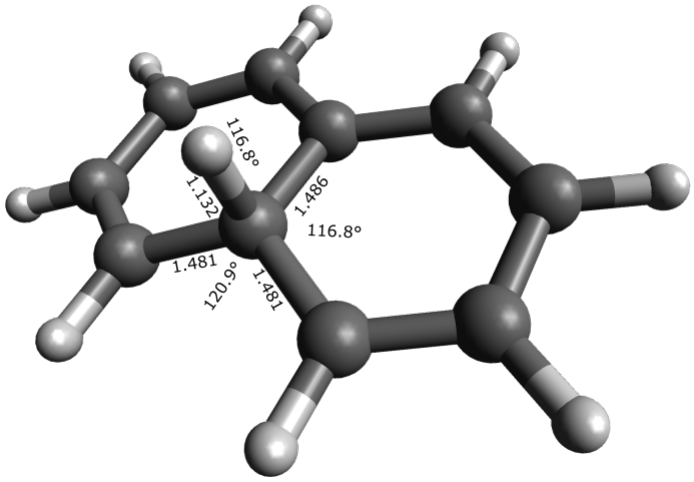
$\mathrm{E} = -386{,}324\,242\,655\,E_\mathrm{h}$
$\mathrm{ZPE} = 97{,}70\,\mathrm{kcal/mol}$

C	−0.140326	−0.367745	−0.009181
C	−2.559681	−1.348722	0.010248
C	−1.590739	−0.249731	−0.014135
C	−1.919707	1.136140	−0.011811
C	−0.757255	1.862069	−0.001825
C	0.389402	0.945146	0.001349
H	−2.133928	−2.307133	−0.274315
H	−3.433359	−1.120119	−0.602432
H	−2.921937	1.532227	−0.018864
H	−0.686010	2.940601	0.001082
C	0.687187	−1.466208	−0.014372
C	2.092166	−1.252524	−0.003142
C	2.600559	0.020910	0.008397
C	1.736674	1.161304	0.010494
H	0.297909	−2.475410	−0.028642
H	2.757473	−2.103488	−0.006065
H	3.670328	0.174837	0.014734
H	2.157817	2.157407	0.019251
H	−2.937973	−1.442756	1.039111

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Minimum 8



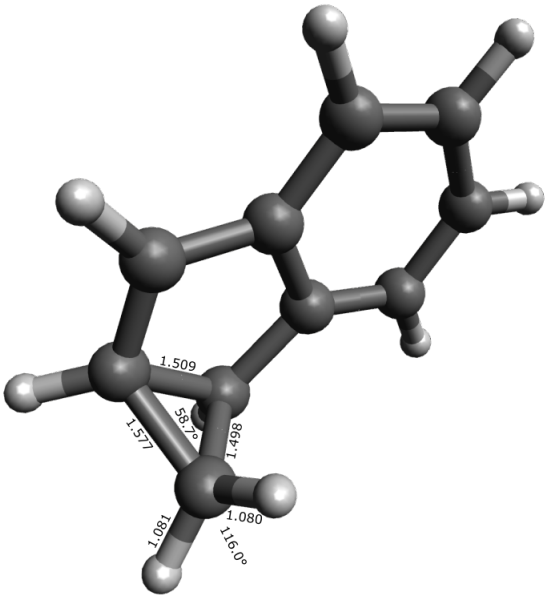
$\mathrm{E} = -386{,}318\,170\,552\,E_\mathrm{h}$
$\mathrm{ZPE} = 98{,}58\,\mathrm{kcal/mol}$

C	0.000000	−0.720167	0.219335
C	−1.288527	−1.411107	−0.019123
C	−2.434760	−0.701875	−0.126228
C	−2.408599	0.721604	−0.080875
C	−1.236155	1.427670	0.030018
C	−0.000000	0.759592	0.087312
H	−1.290715	−2.492996	−0.022123
H	−3.379296	−1.210393	−0.256930
H	−3.344086	1.259817	−0.155965
H	−1.248177	2.508941	0.018290
C	1.288527	−1.411107	−0.019125
C	2.434761	−0.701874	−0.126229
C	2.408599	0.721604	−0.080874
C	1.236155	1.427670	0.030019
H	1.290715	−2.492996	−0.022125
H	3.379296	−1.210392	−0.256930
H	3.344086	1.259817	−0.155965
H	1.248177	2.508941	0.018293
H	0.000001	−0.802802	1.348078

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Minimum 9



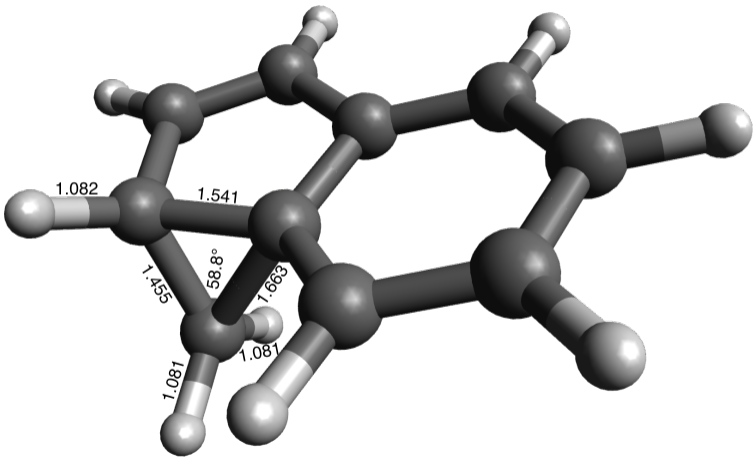
$$\mathrm{E} = -386{,}310\,385\,005\,E_\mathrm{h}$$
$$\mathrm{ZPE} = 99{,}17\,\mathrm{kcal/mol}$$

C	−0.042342	−0.617135	−0.231672
C	1.038705	−1.464508	−0.137817
C	2.302695	−0.893864	0.040728
C	2.499962	0.493459	0.166597
C	1.429589	1.354431	0.104838
C	0.145776	0.799257	−0.103604
H	0.930353	−2.536584	−0.220118
H	3.166546	−1.544455	0.079923
H	3.500809	0.874550	0.308112
H	1.560265	2.423894	0.196286
C	−1.494802	−0.895807	−0.375679
C	−2.280566	−0.562213	0.855282
C	−2.155565	0.459786	−0.339836
C	−1.097664	1.420575	−0.170006
H	−1.862889	−1.671225	−1.032359
H	−1.759728	−0.317437	1.768997
H	−3.083527	0.708602	−0.830820
H	−1.260367	2.488806	−0.095808
H	−3.266182	−0.990034	0.972803

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Minimum 10



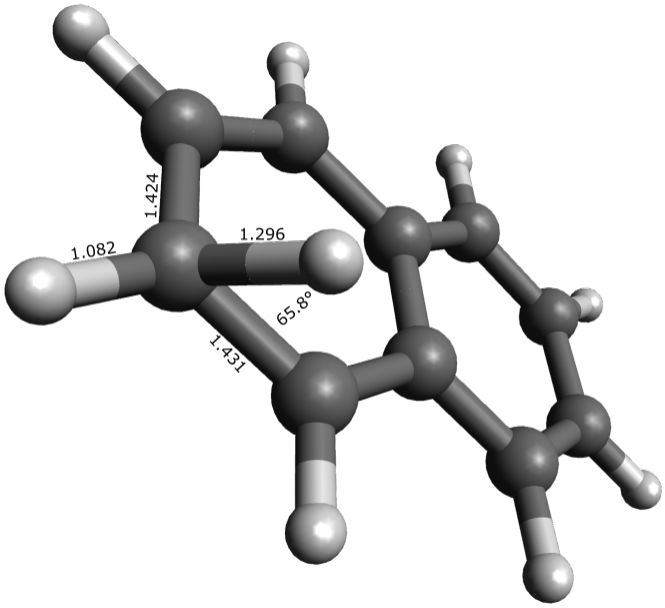
$\mathrm{E} = -386{,}299\,041\,980\,E_\mathrm{h}$
$\mathrm{ZPE} = 98{,}93\,\mathrm{kcal/mol}$

C	0.159161	−0.547180	−0.096713
C	1.260797	−1.306455	0.891677
C	1.645611	−0.801196	−0.416869
C	2.257519	0.565056	−0.349486
C	1.339869	1.500532	−0.045606
C	0.036364	0.883181	0.074579
H	1.055328	−2.358455	1.032020
H	1.883615	−1.494066	−1.212499
H	3.323613	0.714758	−0.432930
H	1.532642	2.550002	0.113364
C	−1.000761	−1.352086	−0.295146
C	−2.233848	−0.759214	−0.190545
C	−2.335998	0.620860	0.069180
C	−1.221528	1.447007	0.197324
H	−0.905731	−2.413795	−0.478000
H	−3.131953	−1.346731	−0.312256
H	−3.322083	1.060957	0.141140
H	−1.343717	2.511633	0.338058
H	1.465170	−0.727335	1.780737

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

État de transition 1



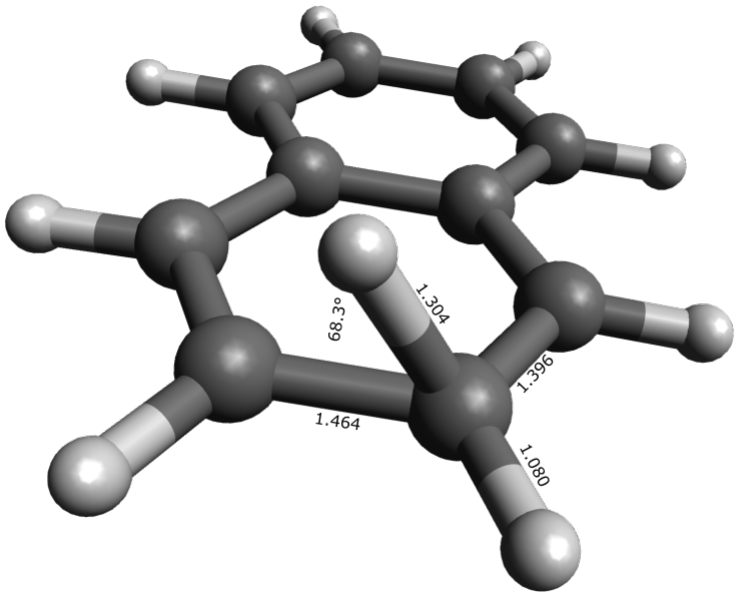
$\mathrm{E} = -386{,}323\,549\,794\,E_\mathrm{h}$
$\mathrm{ZPE} = 97{,}51\,\mathrm{kcal/mol}$

C	0.047835	−0.706810	−0.004974
C	1.269049	−1.404607	−0.009538
C	2.452961	−0.705004	−0.010251
C	2.450896	0.702116	0.004759
C	1.268669	1.406648	0.012948
C	0.038818	0.723368	0.001852
H	1.268759	−2.486197	−0.018357
H	3.393840	−1.236775	−0.019603
H	3.392413	1.233441	0.009338
H	1.274183	2.487882	0.025098
C	−1.201868	−1.388092	−0.042003
C	−2.430019	−0.653741	−0.043329
C	−2.405525	0.770119	−0.023899
C	−1.204673	1.418818	−0.009360
H	−1.922655	−1.123610	1.052997
H	−3.360034	−1.196789	−0.149966
H	−3.339388	1.311406	−0.029302
H	−1.184123	2.500993	−0.005638
H	−1.239843	−2.467242	−0.121794

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

État de transition 2



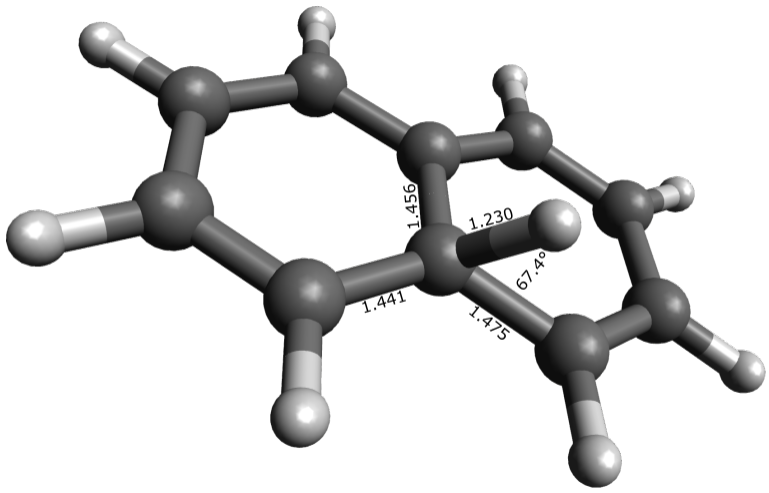
$$\mathrm{E} = -386{,}315\,380\,808\,E_\mathrm{h}$$
$$\mathrm{ZPE} = 97{,}30\,\mathrm{kcal/mol}$$

C	0.035038	−0.724218	−0.009051
C	−1.180962	−1.414657	−0.030146
C	−2.398375	−0.732231	−0.034907
C	−2.398375	0.732231	−0.034907
C	−1.180962	1.414657	−0.030146
C	0.035038	0.724218	−0.009051
H	−1.185098	−2.495724	−0.054134
H	−3.343546	−1.251789	−0.098337
H	−3.343546	1.251789	−0.098337
H	−1.185098	2.495724	−0.054134
C	1.276617	−1.410682	0.002275
C	2.449040	−0.709411	0.007722
C	2.449040	0.709411	0.007722
C	1.276617	1.410682	0.002275
H	1.279069	−2.491925	0.004183
H	3.393020	−1.236285	0.011865
H	3.393020	1.236285	0.011865
H	1.279069	2.491925	0.004183
H	−2.463182	0.000000	1.042132

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

État de transition 3



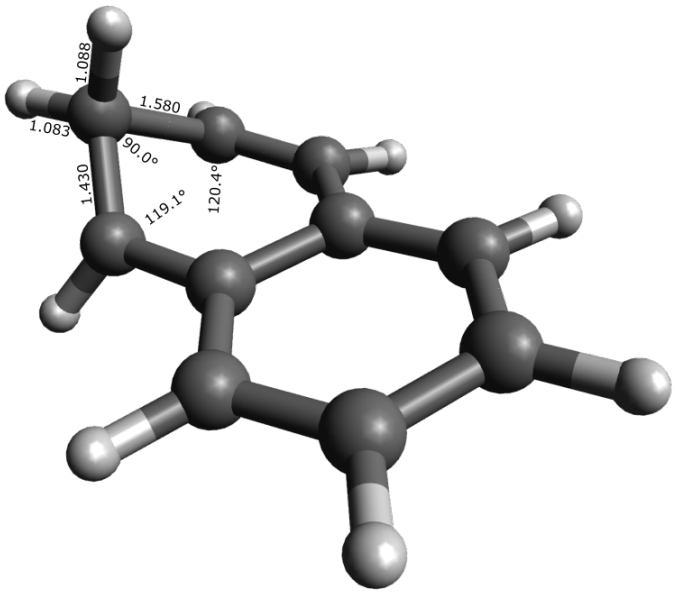
$\mathrm{E} = -386{,}309\,378\,161\,E_\mathrm{h}$
$\mathrm{ZPE} = 97{,}23\,\mathrm{kcal/mol}$

C	−0.021780	−0.708401	0.052673
C	−1.278159	−1.411803	−0.005473
C	−2.437905	−0.705071	−0.052809
C	−2.430912	0.716887	−0.035409
C	−1.259548	1.421088	0.011982
C	−0.015828	0.747730	0.035450
H	−1.276765	−2.493173	−0.007070
H	−3.382479	−1.227560	−0.107939
H	−3.373832	1.244868	−0.063089
H	−1.266245	2.502279	0.016876
C	1.279731	−1.396611	−0.039697
C	2.453784	−0.664068	−0.067925
C	2.417596	0.732777	−0.035064
C	1.215949	1.416935	0.016654
H	1.276512	−2.477770	−0.059213
H	3.397411	−1.186629	−0.131950
H	3.345906	1.286146	−0.056280
H	1.216535	2.498861	0.024128
H	0.525391	−1.043790	1.102245

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

État de transition 4



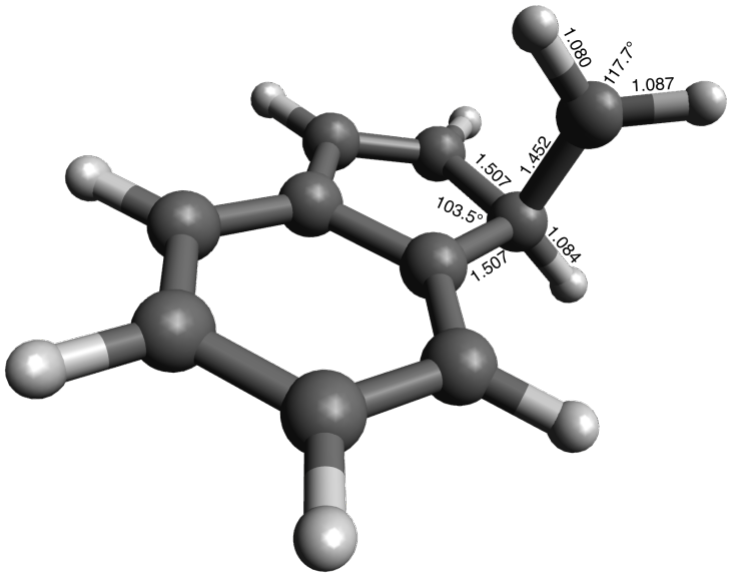
$\mathrm{E} = -386{,}284\,878\,716\,E_\mathrm{h}$
$\mathrm{ZPE} = 98{,}04\,\mathrm{kcal/mol}$

C	0.040440	−0.655590	−0.164623
C	1.199864	−1.410869	−0.160043
C	2.428881	−0.761184	0.048282
C	2.478959	0.611126	0.182482
C	1.302178	1.381637	0.104249
C	0.085478	0.751047	−0.038201
H	1.167265	−2.484510	−0.284744
H	3.338808	−1.343507	0.067112
H	3.431006	1.107816	0.303792
H	1.362255	2.461778	0.116359
C	−1.306335	−1.184127	−0.285673
C	−2.316839	−0.726104	0.616666
C	−2.339444	0.671899	−0.119961
C	−1.217295	1.397994	−0.234569
H	−1.569784	−1.841051	−1.111363
H	−2.003278	−0.575468	1.647784
H	−3.316309	0.996826	−0.446511
H	−1.266821	2.441091	−0.521592
H	−3.278469	−1.217963	0.537510

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

État de transition 5



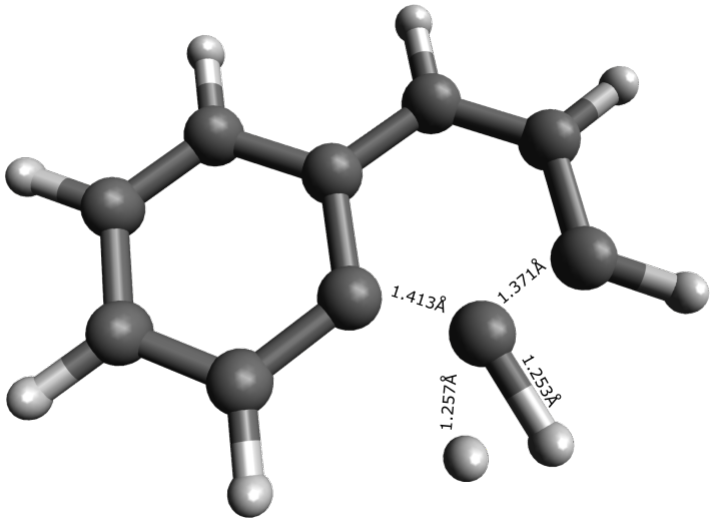
$\mathrm{E} = -386{,}276\,159\,769\,E_\mathrm{h}$
$\mathrm{ZPE} = 98{,}01\,\mathrm{kcal/mol}$

C	0.111143	−0.507550	−0.262908
C	1.890447	−1.135202	0.910608
C	1.594780	−0.704141	−0.443586
C	2.148379	0.695104	−0.358134
C	1.135705	1.570814	−0.078196
C	−0.114739	0.883350	−0.008955
H	2.415126	−2.056153	1.149504
H	1.942833	−1.351053	−1.240979
H	3.200052	0.914631	−0.444571
H	1.260489	2.636092	0.051438
C	−0.937627	−1.427684	−0.277827
C	−2.214864	−0.936957	−0.087280
C	−2.447527	0.431200	0.166220
C	−1.414860	1.347365	0.212969
H	−0.766631	−2.476830	−0.474074
H	−3.058406	−1.610617	−0.142230
H	−3.463974	0.765617	0.320770
H	−1.606070	2.392759	0.409670
H	1.571575	−0.512240	1.733017

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

État de transition 6



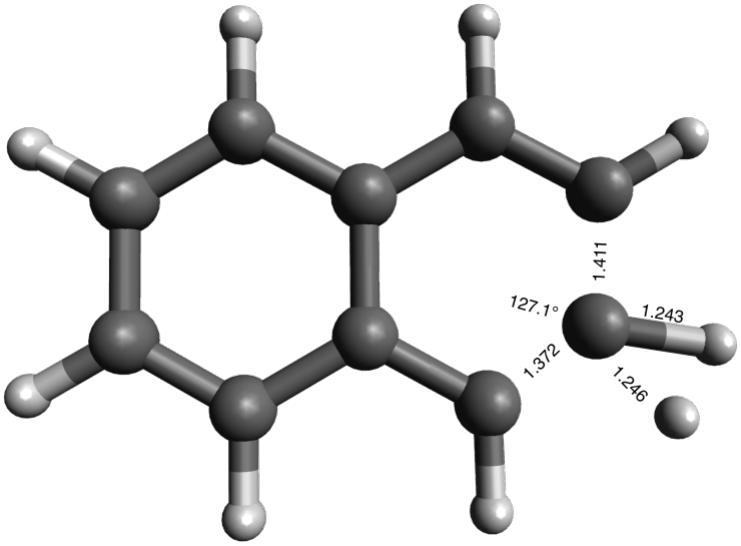
$\mathrm{E} = -386{,}247\,345\,650\,E_\mathrm{h}$
$\mathrm{ZPE} = 96{,}05\,\mathrm{kcal/mol}$

C	0.041097	0.690207	0.000003
C	1.259460	1.398785	−0.000014
C	2.443764	0.709468	−0.000000
C	2.453500	−0.701789	0.000010
C	1.279789	−1.408234	0.000007
C	0.032095	−0.740879	−0.000001
H	1.264563	2.484813	−0.000052
H	3.379481	1.250165	−0.000010
H	3.399273	−1.224479	0.000013
H	1.288595	−2.489643	0.000011
C	−1.248186	1.267218	−0.000029
C	−2.460625	0.626353	0.000012
C	−2.410223	−0.779359	−0.000010
C	−1.201811	−1.432669	−0.000002
H	−1.691467	2.438865	0.000089
H	−3.404295	1.151567	0.000023
H	−3.338952	−1.330234	−0.000024
H	−1.182323	−2.514212	0.000007
H	−0.848038	2.458552	0.000095

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

État de transition 7



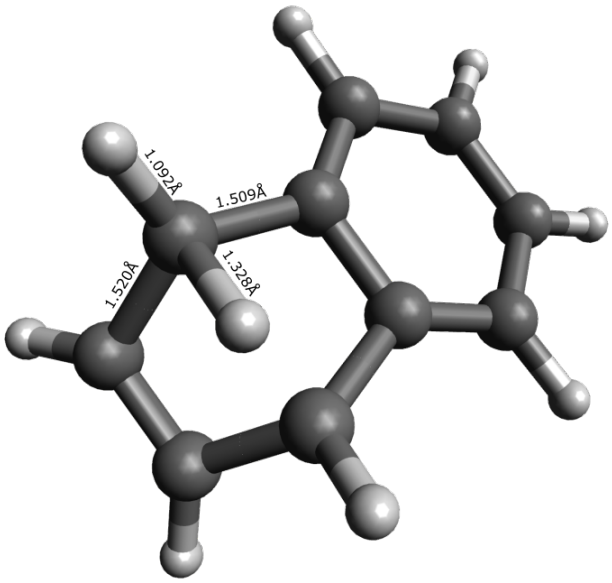
$\mathrm{E} = -386{,}247\,487\,067\,E_\mathrm{h}$
$\mathrm{ZPE} = 96{,}28\,\mathrm{kcal/mol}$

C	−0.044584	−0.708698	−0.000052
C	1.191042	−1.392633	−0.000190
C	2.321796	−0.616301	0.000164
C	2.386725	0.792725	0.000157
C	1.175564	1.433471	0.000069
C	−0.050441	0.725058	−0.000124
H	1.217901	−2.472911	−0.000534
H	3.139671	−1.555642	−0.000580
H	3.321146	1.332361	0.000707
H	1.159928	2.514787	0.000230
C	−1.270540	−1.413798	0.000132
C	−2.454654	−0.725264	0.000181
C	−2.465127	0.686290	−0.000051
C	−1.292632	1.397129	−0.000208
H	−1.261962	−2.495273	0.000244
H	−3.391600	−1.264186	0.000433
H	−3.411400	1.208919	−0.000106
H	−1.305774	2.478426	−0.000397
H	3.549201	−0.814363	−0.000468

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

État de transition 22



$\mathrm{E} = -386{,}208\,836\,172\,E_\mathrm{h}$
$\mathrm{ZPE} = 95{,}41\,\mathrm{kcal/mol}$

C	−0.095063	0.695961	−0.266847
C	1.349617	1.046971	−0.522895
C	2.285022	0.661656	0.610900
C	2.284978	−0.661738	0.610906
C	1.349528	−1.047014	−0.522831
C	−0.095099	−0.695945	−0.266882
H	1.619393	0.000239	−1.295180
H	2.740573	1.369687	1.285052
H	2.740448	−1.369830	1.285053
H	1.635924	−1.810057	−1.249537
C	−1.235938	1.426347	−0.028383
C	−2.404411	0.693163	0.246421
C	−2.404435	−0.693132	0.246396
C	−1.235991	−1.426334	−0.028443
H	−1.254890	2.506764	−0.060348
H	−3.325823	1.224596	0.437361
H	−3.325863	−1.224544	0.437319
H	−1.254954	−2.506749	−0.060416
H	1.635940	1.810284	−1.249348

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

C.3 Structures seconde hydrogénation

Toutes les structures obtenues avec vdW-TSSCDS sont montrées ici, sur les figures C.1 et C.2, dans leurs géométries optimisées en UB3LYP/cc-pVTZ

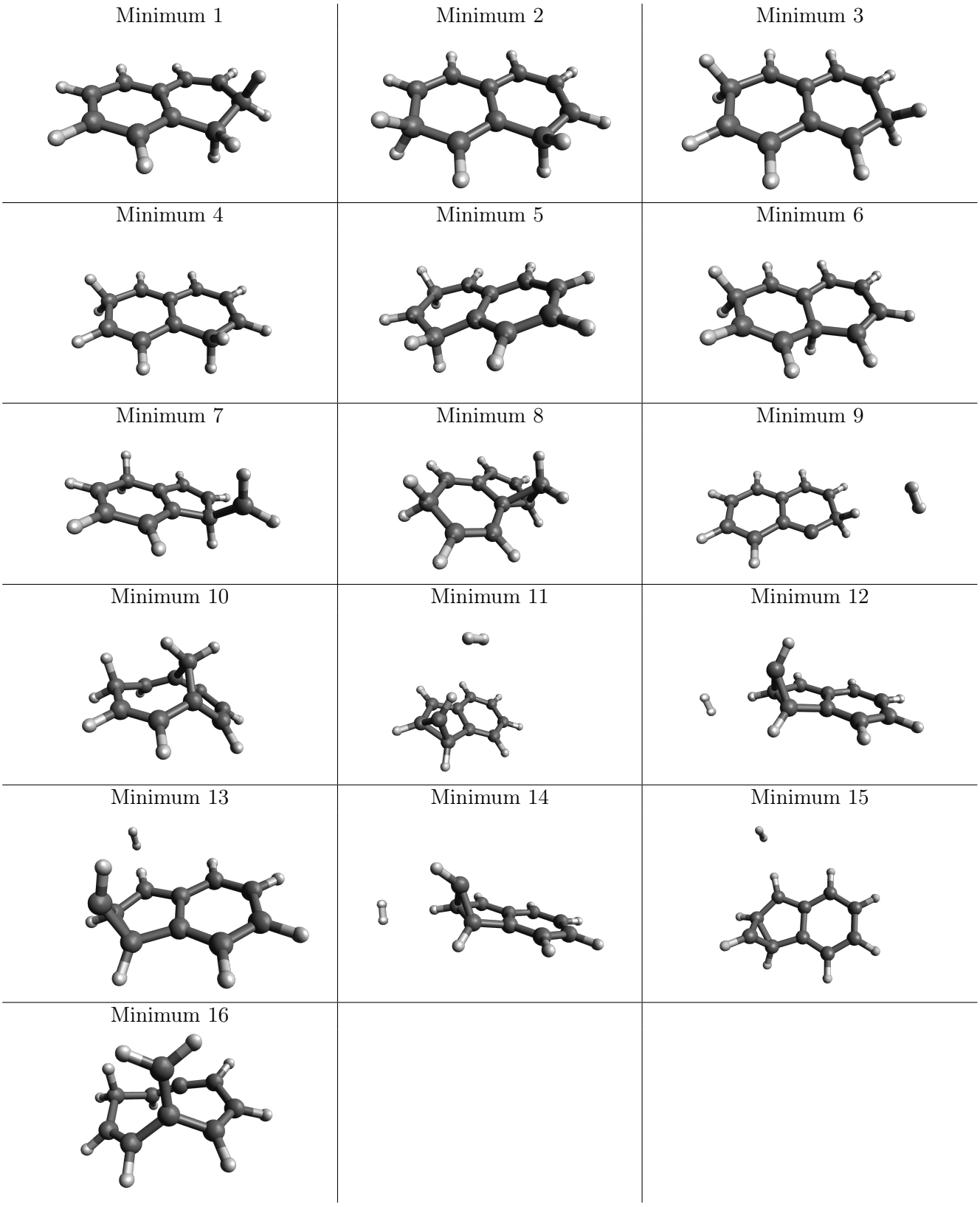


FIGURE C.1 – Géométries d'équilibre des minima de la seconde hydrogénation

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

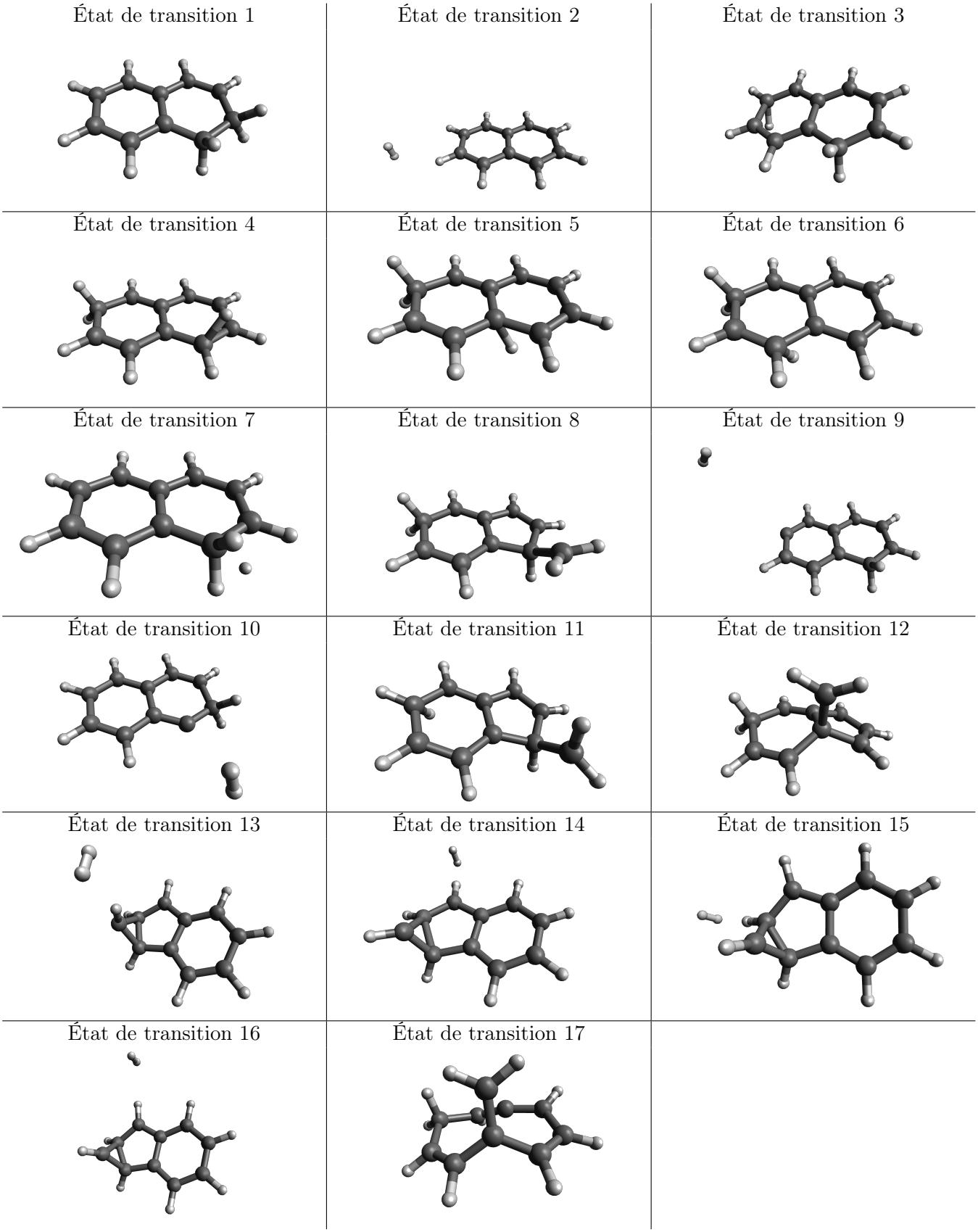


FIGURE C.2 – Géométries d'équilibre des états de transition de la seconde hydrogénation

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Annexe D

Liste des scripts développés au cours de cette thèse

Le travail effectué durant cette thèse a nécessité le développement de plusieurs scripts utilisant les langages Python et Bash. Les principaux utilisés pour obtenir les résultats de ce manuscrit sont présentés dans le tableau D.1, d'autres scripts sont présentés dans le tableau D.2.

Tableau D.1 – Liste des principaux scripts utilisés pour obtenir les résultats présentés dans ce manuscrit

Nom	Langage	Fonctions
sak	Python	Récupération et traitement des données
geoGenerator	Python	Génération de géométries déformées le long d'un mode normal
liic	Python	Génération de géométries intermédiaires entre deux géométries
dmpc	Bash & Python	Gère toutes les étapes pour obtenir les courbes de variation de dipôle et charges partielles
ircReader	Python	Récupère et formate l'évolution de l'énergie le long des IRC

sak : ce script permet d'obtenir l'énergie, la géométrie finale, les spectres infrarouges et Raman, le moment dipolaire, les charges partielles et la ZPE. Pour chacune de ces données, il existe plusieurs options, pour l'énergie ou les charges partielles par exemple il est possible de comparer les valeurs entre deux fichiers. L'aspect le plus développé concerne le spectre infrarouge, le script récupère les fréquences, intensités, masses réduites, constantes de force et les vecteurs de déplacement en détectant le logiciel utilisé (compatible avec Gaussian, MOLCAS, MOLPRO et iGVPT2) et si le calcul est harmonique ou anharmonique. Il peut ensuite écrire des fichiers de sortie contenant ces données ou permettant d'afficher des spectres, normalisés ou non, en bâtons ou convolués avec des fonctions gaussiennes ou lorentziennes dont la largeur à mi-hauteur peut-être choisie. Il peut également produire des fichiers de sortie permettant de visualiser la valeur de certaines constantes de force, ou encore sélectionner un ensemble de modes pour faire des calculs à dimension réduite.

geoGenerator : ce script permet de créer notamment les géométries utilisées dans les calculs de variation du moment dipolaire et des charges partielles du chapitre 4. Il utilise l'équation 4.14 et le facteur de normalisation de l'équation 4.15. Il est possible de déformer la géométrie selon un seul mode avec un facteur variant dans un intervalle, mais aussi selon plusieurs modes de manière aléatoire.

liic : ce script permet de créer des géométries intermédiaires entre deux géométries données sous forme de z-matrice. Il a été utilisé pour tenter de trouver des états de transition de manière simple.

dmpc : c'est ce script, composé de plusieurs modules, qui a permis d'obtenir les courbes de variation de moment dipolaire et de charges partielles. Il utilise le script **geoGenerator** pour générer les géométries, crée ensuite les fichiers d'input et lance les calculs sur le serveur. Une seconde fonction permet ensuite de récupérer les données et de calculer les différences pour créer les fichiers nécessaires au dessin des courbes.

ircReader : ce script permet de récupérer les énergies des différents points lors d'un calcul d'IRC *reverse* et *forward* puis de créer le fichier de données pour dessiner les courbes.

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Tableau D.2 – Liste de scripts utilisés pour obtenir les résultats présentés dans ce manuscrit

Nom	Langage	Fonctions
xST	Python	Génère les fichiers pour des courbes d'énergie des états excités
checkMO	Python	Compare les orbitales moléculaires de deux calculs
DipSurf	Bash & Python	Gère toutes les étapes pour obtenir des surfaces de moment dipolaire

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Thèse de Hugo Geindre, Université de Lille, 2020

Résumé

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), une famille de molécules composées de cycle de carbones agrégés, sont suspectés depuis de nombreuses années d'être à l'origine des bandes infrarouges non identifiées (UIB) qui sont des bandes d'émission détectées dans de très nombreuses régions du milieu interstellaire. Il est communément admis de nos jours que les HAP sont omniprésents dans le milieu interstellaire (MIS) et sont donc un acteur majeur de nombreux phénomènes s'y déroulant, de la naissance des étoiles à la formation de l'hydrogène moléculaire. Malgré cela, aucune identification certaine d'un HAP au sein du milieu interstellaire n'a pu être menée à bien. Pour attaquer le problème de l'attribution de bandes dans le spectre infrarouge, il est nécessaire, entre autres, de disposer de données théoriques précises sur les différents HAP (linéaires, coudées, etc.) dans leurs différents états de charge, d'hydrogénation ou, même, environnements (adsorption sur des grains de poussière interstellaires, présence de glace. . .). En ce sens, on peut également considérer que les HAP constituent des sondes moléculaires très appropriées pour interroger le milieu interstellaire. Le but de cette thèse est d'analyser en profondeur les différents outils théoriques les plus répandus ainsi que de proposer méthodologies et développements techniques permettant d'améliorer les descriptions théoriques actuelles et de déverrouiller des limitations techniques afin de servir de guide dans le choix des méthodes pour les études futures. Dans un premier temps, nous nous sommes penchés sur le problème de la surestimation des intensités des bandes dans la zone de stretching-CH dans les spectres infrarouges théoriques des HAP, qui est particulièrement difficile à reproduire. Afin de comprendre les fondements sous-jacents à cette description anormale, nous avons systématiquement échantillonné les différentes familles de fonctionnelles DFT ainsi que les différentes bases électroniques pour étudier le HAP modèle, naphtalène, et d'autres molécules chimiquement proches. Nous avons démontré que la correction longue portée possède un fort impact sur ces calculs (cas harmonique et anharmonique), en particulier dans la région qui nous intéresse, la stretching C-H. Notre étude met aussi en évidence des erreurs numériques dues à la présence de bases contenant des fonctions diffuses. Enfin, nous proposons une approche méthodologique qui minimes toutes ces erreurs.

Dans un second temps, nous présentons la première application d'un nouvel algorithme, van der Waals Transition State Search Using Chemical Dynamics Simulation (dit vdW-TSSCDS), dans le champ de la réactivité des HAP dans le MIS, plus spécifiquement pour l'étude de l'hydrogénation de notre HAP modèle, le naphtalène. L'hydrogénation des HAP est un mécanisme crucial, notamment pour la formation de l'hydrogène moléculaire dans le MIS qui est essentielle pour les modèles astrophysiques. La méthode vdW-TSSCDS permet de trouver de manière totalement automatisée tous les points stationnaires de la surface d'énergie potentielle d'un système moléculaire ou intermoléculaire pouvant contenir des liaisons covalentes et van der Waals et en considérant les trois approximations : monomère rigide, semi-rigide et complètement flexible. Nous avons démontré la faisabilité et l'efficacité de cette méthodologie dans le cadre de la première hydrogénation du naphtalène en obtenant le réseau de réaction complet, c'est-à-dire tous les états de transition (TS) et les minima, ainsi que les chemins de plus basse énergie les reliant. Nos résultats nous ont permis d'obtenir tous les TS qui n'étaient pas encore décrits ainsi que des configurations stables de basse énergie de type indène. Nous présentons également quelques résultats préliminaires sur la seconde hydrogénation et établissons des lignes claires pour l'avancement de ce type de recherche en utilisant cette méthodologie qui permet d'aller au-delà de l'intuition chimique.

Mots-clefs : hydrocarbures aromatiques polycycliques ; analyse méthodologique ; correction longue portée DFT ; réactivité ; hydrogénation

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Thèse de Hugo Geindre, Université de Lille, 2020

Abstract

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), a family of molecule consisting of fused carbon cycles are suspected for many years to be responsible for the unidentified infrared bands (UIB) which are some emission features detected in many regions of the interstellar medium. It is now generally accepted that PAHs are ubiquitous in the interstellar medium and a key factor in a lot of events in these regions, from the birth of stars to molecular hydrogen formation. However, no PAH has never been formally identified in the interstellar medium. To address the bands allocation problem in the infrared spectra, scientists need, among others, precise theoretical data on different PAHs (linear, bent, etc.) in different charge, hydrogenation state or, even, environment (adsorption on interstellar dust, occurrence of ice...). In this regard, one can also view the PAH as a molecular probe for the interstellar medium. The goal of this thesis is to perform an in-depth analysis of the most common theoretical tools as well as provide new methodologies and technical developments in order to improve current theoretical descriptions and unlock technical limitations with the aim to serve as a guide for future studies. At first, we looked at the problem of the intensity overestimation in the CH-stretching region of the PAH infrared spectra, which is especially difficult to reproduce. In order to understand the foundations of this anomalous description, we have systematically sampled the different families of DFT functionals as well as the electronic basis set to study the model PAH, naphthalene and some chemically close molecules. We have demonstrated that the long-range correction strongly impact these calculations (harmonic and anharmonic cases), especially in our region of interest, the CH-stretching. Our study highlights some numerical errors due to the presence of diffuse functions in the electronic basis set. Finally, we propose a methodological approach to minimise all these errors.

Secondly, we report the first application of a new algorithm, van der Waals Transition State Search Using Chemical Dynamics Simulation (vdW-TSSCDS), in the field of PAH reactivity in ISM, more specifically the hydrogenation of our model PAH, naphthalene. PAH hydrogenation is a key mechanism, especially for molecular hydrogen formation in the ISM, which is critical for astrophysical models. vdW-TSSCDS method provides, in a totally automated fashion, all the stationary points for the potential energy surface of a molecular or intermolecular system which may contain covalent and van der Waals bonds, taking into account the three approximations : rigid monomer, semi-rigid and fully flexible. We have demonstrated the feasibility and efficiency of this methodology in the context of the first hydrogenation of naphthalene by obtaining the whole reaction network, i.e. all the transition states, minimas and lowest energy paths between them. With our results, we were able to find all the previously undescribed TS as well as low-energy species of the indene type. Furthermore, we report some preliminary results on second hydrogenation and establish some clear lines for the progress of this type of research by using this methodology allowing going beyond chemical intuition.

Keywords : polycyclic aromatic hydrocarbons ; methodological analysis ; long-range corrected DFT ; reactivity ; hydrogenation

© 2020 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr