

République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة أمحمد بوقرة بومرداس
Université M'hamed Bougara de Boumerdès



Faculté des Sciences - Département de Chimie

Domaine : Science de la matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Projet de fin d'études Présenté par

BRAHIMI Ikram Nour El Wiam

Thème

**« Etude théorique des complexes formés par HCN et la
glace interstellaire »**

Mr KHEFFACHE Djaffar	Maitre de conférences A-UMBB	Président
Mme DJEBARRI Baya	Maitre de conférences B-UMBB	Examinatrice
Mme DJEBRA Nadia	Maitre de conférences B-UMBB	Promotrice

TABLE DES MATIÈRES

Table des matières	
Liste de abréviations	
Remerciements.....	
Dédicaces	
Introduction générale	1
Chapitre I :Le milieu interstellaire	5
I. Introduction	5
II. Les molécules détectées dans le milieu interstellaire (MIS)	6
III. Phase du milieu interstellaire.....	6
IV. Le gaz interstellaire	7
IV.1. Processus chimiques	7
IV.2. Processus thermiques	8
V. Les poussières	8
V.1. Processus thermique.....	9
V.2. Chimie de surface	10
V.3. Sources d'énergie à la surface des glaces interstellaires.....	10
VI. Modélisation astrochimique et interaction gaz poussières	11
VII. Glace dans le Milieu Interstellaire (MIS).....	11
VII.1. Où observe-t-on les glaces dans le Milieu Interstellaire.....	11
VII.2. Les différentes compositions des glaces interstellaires	12
VIII. L'adsorption de molécules sur les glaces interstellaires.....	14
Bibliographie	16
Chapitre II :Méthodes de calculs	21

I.	Introduction	21
II.	Le cadre Hartree-Fock.....	23
II.1.	La méthode de Hartree-Fock-Roothaan pour les systèmes à couches fermées	23
III.	Théorie de la fonctionnelle de la densité	31
III.1.	Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	31
III.2.	Formalisme de Kohn et Sham.....	33
III.3.	Approximation de la fonctionnelle d'échange- corrélation E_{XC}	36
IV.	Fonctions atomiques	41
IV.1.	Fonctions de Slater STO	41
IV.2.	Fonctions Gaussiennes (GTO).....	41
IV.3.	Bases de fonctions contractées.....	42
IV.4.	Fonctions de polarisation (F.P).....	43
IV.5.	Fonctions diffuses	43
	Bibliographie	45
	Chapitre III :Résultats et discussions	47
I.	Introduction	47
II.	Méthodes de calculs	48
III.	Résultats et discussions	48
III.1.	Fragments isolés.....	48
III.2.	Les complexes $(\text{H}_2\text{O})_6 \dots \text{HCN}$	51
III.3.	La stabilité relative des complexes $(\text{H}_2\text{O})_6 \dots \text{HCN}$	60
IV.	Caractérisation de la liaison hydrogène liant les deux fragments du complexe $(\text{H}_2\text{O})_6 \dots \text{HCN}$	61
IV.1.	Aspect géométrique	61
IV.2.	Aspect énergétique.....	62

IV.3. Aspect spectroscopique.....	63
Bibliographie	65
Conclusion générale	66

LISTE DES ABRÉVIATIONS

HF : Hartree Fock

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la Densité

MIS : milieu interstellaire

IRAS : Infrared Astronomical Satellite

ISO : Infrared Space Orbiter

HIM : Hot Ionised Medium

WIM : Warm Ionised Medium

WNM : Warm Neutral Medium

CNM : Cold Neutral Medium

UV : UltraViolet

HAP : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

MIR : l'infrarouge moyen

SCF : Self – Consistent – Field

LCAO : Linear Combination of Atomic Orbitals

LDA : Local Density Approximation

LSDA : Local Spin Density approximation

VWN : Vosko, Wilk et Nusair

GGA : Generalized Gradient approximations

ACM : Adiabatique Connection Méthode

LYP : Lee, Yang et Parr

STO : Slater type orbital

GTO : Gaussian type orbital

CGTO : Contracted Gaussian Type Orbital

REMERCIEMENTS

Je remercie, avant tout, notre Dieu de nous avoir donné la force et le courage pour réaliser ce travail.

Je tiens également à remercier tout particulièrement ma promotrice Madame **DJEBRA Nadia** Maitre de conférences à l'université de Boumerdes, pour ses précieux conseils durant ce travail et pour ses qualités humaines : modestie, bienveillance et moralité qui restera pour moi un exemple à suivre dans ma vie professionnelle. Puisse ce travail vous satisfaire et témoigner ma grande reconnaissance et ma profonde estime.

J'adresse mes chaleureux remerciements aux membres du jury d'avoir bien voulu juger mon travail et pour s'être rendues disponibles. Merci à Monsieur **KHEFFACHE Djaffar** de m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de soutenance. Un grand merci aussi à Madame **DJEBARRI Baya** d'avoir accepté de prendre part à ce jury.

Je souhaite également remercier tous les enseignants ayant assurés nos cours pendant mes années d'études.

Mes remerciements s'adressent également à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation et la réussite de ce travail. Très particulièrement, mon mari Mahdi pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée.

DÉDICACES

JE DEDIE CE TRAVAIL

A mes Parents,

Qui me sont très chers et qui ont su m'apporter toute leur présence, leur soutien, leur temps et leurs prières durant toutes ces années.

Pour tout l'amour dont vous m'avez entouré, pour tout ce que vous avez fait pour moi.

Que dieu, le tout puissant, vous préserve et vous procure santé et longue vie afin que je puisse à mon tour vous combler.

A mes Frères et sœurs

Vous occupez une place particulière dans mon cœur. Je vous dédie ce travail en vous souhaitant un avenir radieux, plein de bonheur et de succès.

A toute ma famille

A mes très chers Amis

A tous ceux qui ont su croire en moi

A tous ceux qui me sont chers

Ikram Nour El Wiam

Résumé

Les surfaces de grains de glaces interstellaires sont responsables de la formation de plusieurs nouvelles molécules modifiant ainsi la composition du milieu interstellaire. Dans le milieu interstellaire, la surface de l'eau peut intervenir dans de nombreux processus physico-chimiques. Ainsi, la glace peut jouer un rôle catalytique dans des réactions se produisant en phase hétérogène entre espèces adsorbées à sa surface. L'acide cyanidrique, HCN, est compte à lui l'une des premières molécules détectées dans le milieu interstellaire. Dans ce projet, nous nous sommes intéressés à l'étude des interactions susceptibles de se produire entre HCN et la glace interstellaire représentée par le cluster $(\text{H}_2\text{O})_6$, notamment, lors de son adsorption sur les grains interstellaires. Nous avons proposé une étude quantique, à l'aide d'une modélisation des complexes formés par HCN avec six molécules d'eau, $(\text{H}_2\text{O})_6$. Les calculs des différents paramètres sont ainsi effectués aux deux niveaux théoriques, Hartree Fock (HF) et DFT/B3LYP. Nos résultats montrent que dans le cluster, $(\text{H}_2\text{O})_6$, les molécules d'eau jouent un double rôle d'accepteur et de donneur de proton, et que l'adsorption de HCN sur les surfaces de glace se fait de préférence en engageant un seul atome (l'atome H) dans l'établissement de la liaison hydrogène avec l'adsorbant.

Mots clés : Milieu interstellaire, glace $(\text{H}_2\text{O})_6$, HCN, Adsorption, Hartree Fock (HF), DFT/B3LYP.

Abstract

The surfaces of interstellar ice grains are responsible for the formation of several new molecules, thus modifying the composition of the interstellar medium. In the interstellar medium, the water surface can be involved in many physicochemical processes. Thus, ice can play a catalytic role in reactions occurring in a heterogeneous phase between species adsorbed on its surface. Cyanidric acid, HCN, is one of the first molecules detected in the interstellar medium. In this project, we were interested in the study of the interactions likely to occur between HCN and the interstellar ice represented by the cluster $(\text{H}_2\text{O})_6$, in particular, during its adsorption on interstellar grains. We proposed a quantum study, using a modeling of complexes formed by HCN with six molecules of water, $(\text{H}_2\text{O})_6$. The calculations of the various parameters are thus carried out at two theoretical levels, Hartree Fock (HF) and DFT / B3LYP. Our results show that in the cluster, $(\text{H}_2\text{O})_6$, water molecules play a dual role of acceptor and proton donor, and that the adsorption of HCN on ice surfaces is preferably done by engaging a single atom (the H atom) in establishing the hydrogen bond with the adsorbent.

Keywords: Interstellar medium, ice $(\text{H}_2\text{O})_6$, HCN, Adsorption, Hartree Fock (HF), DFT / B3LYP.

Introduction générale

Les surfaces de grains de glaces interstellaires sont responsables de la formation de plusieurs nouvelles molécules modifiant ainsi la composition du milieu interstellaire [1]. De fait qu'elles constituent un véritable réservoir de formation de molécules organiques complexes, plusieurs travaux s'intéressant aux réactions susceptibles de se produire sur les surfaces de glaces interstellaires sont réalisés ces dernières années [2-14].

L'adsorption de molécules organiques telles que CH_3CN et CH_3NC [15] ou encore CHON et ses isomères [16], sur les grains interstellaires, ont été abordées récemment. De même, l'influence de ces surfaces sur la désorption d'autres espèces [17,18], à l'exemple de formamide et méthylamine a été examinée [19].

La glace d'eau présente un important polymorphisme : douze formes cristallines et trois amorphes dont la plupart sont obtenues à de haute pression ($1000 \text{ GPa} \geq P \geq 0,1 \text{ GPa}$) [20, 21]. Dans les conditions du milieu interstellaire (basse pression et basse température) seules deux formes cristallines peuvent exister, notées I_h (Ice hexagonal) et I_c (Ice cubic). Ces deux formes sont obtenues pour des pressions inférieures à $0,1 \text{ GPa}$. La glace I_h est la plus étudiée [22].

Dans le milieu interstellaire, l'eau est essentiellement présente sous forme de glace amorphe. Sa surface peut intervenir dans de nombreux processus physico-chimiques du milieu interstellaire. Ainsi, la glace peut jouer un rôle catalytique dans des réactions se produisant en phase hétérogène entre espèces adsorbées à sa surface. C'est le cas de la réaction entre le sous-oxyde de carbone (C_3O_2) et le chlorure d'hydrogène (HCl) [23]. La formation de nouvelles espèces créées à la surface peut être d'une importance capitale pour expliquer l'existence de molécules dans le milieu interstellaire.

L'acide cyanidrique, HCN , est l'une des premières molécules détectées dans le milieu interstellaire, a fait objet de plusieurs études [24,25]. Danger et al. [26] se sont intéressés à la réaction de HCN avec le formaldéhyde, CH_2O , qui produit

l'hydroxyacétonitrile, HOCH₂CN, et le polyoxymethylene, POM, et ses dérivés dans les comètes. Les auteurs ont montré que HCN réagit uniquement en présence de H₂O qui joue le rôle d'un catalyseur. De même, G.Danger et al.[27] ont montré que HCN est à l'origine de formation de produits intermédiaires pour former des acides aminés, tel que l'aminocétonitrile.

Dans ce travail, nous nous attelons à apporter une contribution, par une étude quantique, à l'étude des complexes formés par HCN avec six molécules d'eau, (H₂O)₆, représentant la structure de la glace. Les complexes HCN ... (H₂O)₆ sont formés par le biais de la liaison hydrogène entre l'atome H de HCN et les différents atomes d'oxygène du cluster (H₂O)₆, trois complexes sont alors considérés dans ce travail : le complexe O₁...HCN est obtenu en orientant l'atome H de HCN vers l'atome O₁ de (H₂O)₆, les deux autres complexes, notés O₂...HCN et O₄...HCN, sont issus en orientant l'atome H vers O₂ puis vers O₄.

L'objectif de cette étude est de modéliser les interactions susceptibles de se produire entre HCN et la glace interstellaire, notamment, lors de son adsorption sur les grains interstellaires. La stabilité de chaque complexe formé est discutée ainsi que la stabilité relative de chacun par rapport aux autres complexes.

Ce mémoire est structuré comme suit : après une introduction générale, nous rappelons quelques concepts fondamentaux du milieu interstellaire dans le premier chapitre. Le deuxième chapitre est consacré aux méthodes de calculs quantiques, dans le troisième chapitre sont présentés les résultats de cette étude. Nous terminons par une conclusion générale et des perspectives.

Bibliographie

- [1] : J.B.Bossa, P.Theulé, F.Duvernay, F.Borget, and T.Chiavassa, *A&A* 492, 719-724 (2008).
- [2] : T. Sabri¹, G. A. Baratta, C. Jäger¹, M. E. Palumbo, T. Henning, G. Strazzulla, and E.Wendler, *A&A* 575, A76 (2015).
- [3] : Z. Kanuchová , Ph. Boduch , A. Domaracka , M.E. Palumbo , H. Rothard , and G. Strazzulla, *A&A* 604, A68 (2017).
- [4] : S. Ioppolo, G. Fedoseev, M. Minissale, E. Congiu, d F. Dulieud and H. Linnartz, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 8270 (2014).
- [5] : M.A. Allodi, R.A. Baragiola, G.A. Baratta, M.A. Barucci, G.A. Blake, P. Boduch, J.R. Brucato, C. Contreras, S.H. Cuyllé, D. Fulvio, M.S. Gudipati, S. Ioppolo, Z. Kanuchová, A. Lignell, H. Linnartz, M.E. Palumbo, U. Raut, H. Rothard, F. Salama, E.V. Savchenko, E. Sciamma-O'Brien, G. Strazzulla, *Space Sci Rev* 180:101–175, (2013).
- [6] : F.Duvernay, T.Chiavassa, F.Borget, and J.P.Aycard, *J. Phys. Chem. A*, 109 (4), pp 603–608 (2005).
- [7] : J. A. Noble, P. Theule, F. Borget, G. Danger, M. Chomat, F. Duvernay, F. Mispelaer, and T. Chiavassa, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 000, 1–12 (2002).
- [8] : V. Vinogradoff, F. Duvernay , N. Fray , M. Bouilloud , T. Chiavassa , and H. Cottin, *The Astrophysical Journal Letters*, 809:L18 (6pp), (2015).
- [9] : V. Vinogradoff, F. Duvernay, G. Danger, P. Theulé, and T. Chiavassa, *A&A* 530, A128 (2011).
- [10] : Yetsedaw A. Tsegaw, Sandor Go' bi, Marko Fö rstel, Pavlo Maksyutenko, Wolfram Sander, and Ralf I. Kaiser, *J. Phys. Chem. A* , 121, 7477–7493 (2017).
- [11] : J.B.Bossa, F.Borget, F.Duvernay, P.Theulé and T.Chiavassa, *J. Phys. Chem. A*, 112 (23), pp 5113–5120 (2008).
- [12] : J.B. Bossa, F. Duvernay, P. Theulé, F. Borget, L. d'Hendecourt and T. Chiavassa, *A&A* 506, 601-608 (2009).

- [13] : M. Minissale , E. Congiu , S. Baouche , H. Chaabouni , A. Moudens , F. Dulieu , G. Manicó , V. Pirronello, *Chemical Physics Letters* 565 52–55 (2013).
- [14] : E. Congiu, G. Fedoseev, S. Ioppolo, F. Dulieu, H. Chaabouni, S. Baouche, J. L. Lemaire, C. Laffon, P. Parent, T. Lamberts, H. M. Cuppen, and H. Linnartz, *The Astrophysical Journal Letters*, 750:L12 (4pp), (2012).
- [15] : M. Bertin, M. Doronin, X. Michaut, L. Philippe, A. Markovits , J.-H. Fillion, F. Pauzat ,Y. Ellinger , and J.-C. Guillemin, *A&A* 608, A50 (2017) *A&A* 608, A50 (2017).
- [16] : M. Lattelais , F. Pauzat , Y. Ellinger, and C. Ceccarelli, *A&A* 578, A62 (2015).
- [17] : M. Bertin, C. Romanzin, X. Michaut, P. Jeseck and J.H. Fillion, *J. Phys. Chem. C*, 115 (26), pp 12920–12928 (2011).
- [18] : M. Minissale and F. Dulieu, *J. Chem. Phys.* **141**, 014304 (2014).
- [19] : H. Chaabouni, S. Diana, T. Nguyen, and F. Dulieu, *Astronomy & Astrophysics manuscript*,(2017).
- [20] : P. Jenniskens, D.F. Blake, *Science*, 265, 1994, 755.
- [21] : C. Lobban, J.L. Finney, W.F. Kuhs, *Nature*, 391, 1998, 268.
- [22] : Thèse de Doctorat, Sébastien Raunier, université Aix-Marseille i (université de Provence), 2003.
- [23] : N. Piétri, T. Chiavassa, A. Allouche, J.P. Aycard, *J. Phys. Chem. A*, 101, 1997, 1093.
- [24] : J. A. Noble, P. Theule, F. Borget, G. Danger, M. Chomat, F. Duvernay, F. Mispelaer, and T. Chiavassa, *MNRAS* 428, 3262–3273 (2013).
- [25] : A. Fresneau, G. Danger, A. Rimola, F. Duvernay, P. Theulé, T. Chiavassa, *Molecular Astrophysics* (2015).
- [26] : G. Danger, A. Rimola, N. Abou Mrad, F. Duvernay, G. Roussin, P. Theule and T. Chiavassa , *Physical chemistry Chemical Physics* (2014).
- [27] : G. Danger, F. Borget, M. Chomat, F. Duvernay, P. Theulé, J.-C. Guillemin, L. Le Sergeant d'Hendecourt and T. Chiavassa, *A&A* 535, A47 (2011).

Chapitre I :
Le milieu interstellaire

I. Introduction

Le milieu interstellaire (MIS) est par définition la matière répartie entre les étoiles. Ce milieu est composé de gaz et de poussières apparaissant sous forme de nuages. Les différents environnements du milieu interstellaire peuvent être classés en deux grandes catégories : les milieux chauds diffus et les milieux froids denses. Les nuages diffus ont des densités de l'ordre de 1 atome/cm^3 alors que les nuages denses ont une densité pouvant atteindre jusqu'à 10^5 atomes/cm^3 [1]. Ces deux milieux sont illustrés sur la figure 1.



Figure 1 : Les différentes composantes du milieu interstellaire : le nuage diffus constitue la partie en rouge de l'image et le nuage moléculaire dense correspond à la partie plus sombre. Cette nébuleuse appelée « tête de cheval » est située à 1400 années-lumière.

II. Les molécules détectées dans le milieu interstellaire (MIS)

Le milieu interstellaire abrite une chimie complexe et variée, l'existence de nombreuses molécules dans ce milieu est mise en évidence grâce aux observations depuis la terre ainsi que les télescopes spatiaux comme IRAS (Infrared Astronomical Satellite), ISO (Infrared Space Orbiter), Spitzer et Hershel.

Plus de 180 molécules ont été détectées par spectroscopie dans les milieux interstellaires et circumstellaires, en phase solide et/ou en phase gazeuse. Par exemple H_2 ; HCN ; NH_3 ; CH_3CN ...etc., sont détectées en phase gazeuse. D'autres molécules simples comme H_2O , CO_2 , NH_3 , CH_3OH , CH_4 , H_2CO , $HCOOH$, et CO ont aussi été détectées en phase solide [2-7].

III. Phase du milieu interstellaire

La matière interstellaire est observée sur un très vaste intervalle de température et de densité. Il est cependant possible de classer le milieu interstellaire en phases en se basant sur l'état de la matière (ionisé, neutre et moléculaire) qui le compose ainsi que de sa température. On décompose en général le MIS en cinq phases, qui regroupent la vaste majorité en masse et en volume de la matière interstellaire [8,9].

- Le gaz coronal (aussi appelé HIM pour "Hot Ionised Medium") est la phase la plus diffuse du milieu interstellaire. Il est composé pour l'essentiel d'hydrogène ionisé dont les densités typiques sont de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-2} cm^{-3} alors que sa température est de l'ordre de 10^6 K . Cette phase occupe environ la moitié, ou moins, du volume de gaz qui remplit le disque galactique.

- Le milieu ionisé tiède (aussi appelé WIM pour "Warm Ionised Medium"). Celui-ci se caractérise par une fraction d'ionisation importante (causée par les photons émis par les étoiles environnantes). Les températures qui y règnent sont de l'ordre de 10^4 K et la densité est comprise entre $n_H \approx 0.2$ et 0.5 cm^{-3} . Cette phase occupe environ 10% du disque.

- Le milieu neutre tiède (aussi appelé WNM pour "Warm Neutral Medium") se compose principalement d'hydrogène atomique neutre. Il a une température caractéristique $T_{\text{gaz}} \approx 5000 \text{ K}$ et une densité $n_{\text{H}} \approx 0.6 \text{ cm}^{-3}$. Cette phase semble occuper une partie importante du disque galactique, pouvant aller jusqu'à 40%.
- Le milieu neutre froid (aussi appelé CNM pour "Cold Neutral Medium") se compose principalement d'hydrogène sous forme atomique. Les densités qui le caractérisent sont comprises entre $n_{\text{H}} \approx 20$ et 50 cm^{-3} . Sa température est de l'ordre de 30 à 100 K et il occupe une faible fraction du volume du disque (quelques %). Cette phase ainsi que le WNM sont à l'équilibre de pression.
- Le gaz moléculaire caractérise le milieu neutre qui se compose principalement d'hydrogène sous forme moléculaire. Il est caractérisé par $T_{\text{gaz}} \approx 10 - 20 \text{ K}$ et $n_{\text{H}} \approx 10^2 - 10^6 \text{ cm}^{-3}$.

IV. Le gaz interstellaire

IV.1. Processus chimiques

Le gaz interstellaire joue un rôle central dans l'histoire, l'évolution et la structuration du milieu interstellaire. Bien que ce milieu soit caractérisé par de faibles densités et températures, les collisions réactives entre particules en font un milieu chimiquement riche et complexe. Même si les collisions réactives restent des événements rares, la taille et les temps caractéristiques d'évolution des structures qui le composent, permettent l'observation d'une multitude de composés [8,9]. La chimie dans le gaz du MIS est principalement contrôlée par [10] :

- Les réactions ions-molécules,
- Les associations radiatives,
- Les recombinaisons dissociatives,
- Les réactions neutres-neutres,
- Les réactions de photodissociation et de photoionisation.

Une bonne connaissance des processus chimiques à l'œuvre dans le MIS est indispensable à la compréhension des processus physiques du milieu. Ceci est particulièrement important pour les processus de refroidissement du gaz qui sont assurés par les particules du gaz elles-mêmes.

IV.2. Processus thermiques

Les processus de refroidissement sont essentiellement initiés par des collisions inélastiques entre les différents constituants du MIS (atomes, molécules, ions, électrons et grains) [8,9]. Ce processus s'opère par un transfert d'énergie cinétique entre deux espèces du gaz lors de la collision. L'énergie ainsi transmise permet donc d'exciter la molécule cible qui se relaxe par émission d'un photon IR qui s'échappe facilement du milieu. Les espèces contribuant de façon efficace à ce processus sont donc les espèces dont les niveaux d'énergies internes sont suffisamment bas pour pouvoir être excités efficacement par le collisionneur.

V. Les poussières

Les poussières interstellaires sont formées dans les atmosphères des étoiles évoluées ainsi que dans les novae et supernovae. La taille de ces grains suit une distribution allant de quelques nanomètres à plusieurs microns pour les plus gros et se composent soit de silicates, soit de carbone amorphe hydrogéné [8,9].

Bien que ne représentant que 1% en masse du milieu interstellaire, ces grains agissent fortement sur la physique et la chimie du milieu. De part leurs propriétés (leur taille notamment), les grains interstellaires absorbent et diffusent efficacement la lumière dans les longueurs d'ondes allant de l'UV au visible (ce processus est souvent appelé l'extinction interstellaire) et la réémettent dans l'infra-rouge et le sub-millimétrique (provoquant ainsi ce qu'il est courant d'appeler le rougissement de la lumière interstellaire). Ces deux processus peuvent être observés sur les différentes images de la Figure 2. Ces six images correspondent à l'observation à différentes longueurs d'ondes du nuage dense Barnard 68. Ce nuage dense se situe à environ 160

pc dans la constellation d'Ophiuchus. Comme il est possible de le voir, les observations de cette région dans le visible (0.4 à 0.8 μm) et l'infrarouge proche (0.8 à 1.4 μm) semblent indiquer "un trou " apparent dans la distribution des étoiles de cette région. Ces trous disparaissent lorsque les observations sont faites à plus grandes longueurs d'ondes ($\approx 2\mu\text{m}$) et sont en fait causés par les poussières interstellaires qui s'interposent au passage de la lumière vers nous.

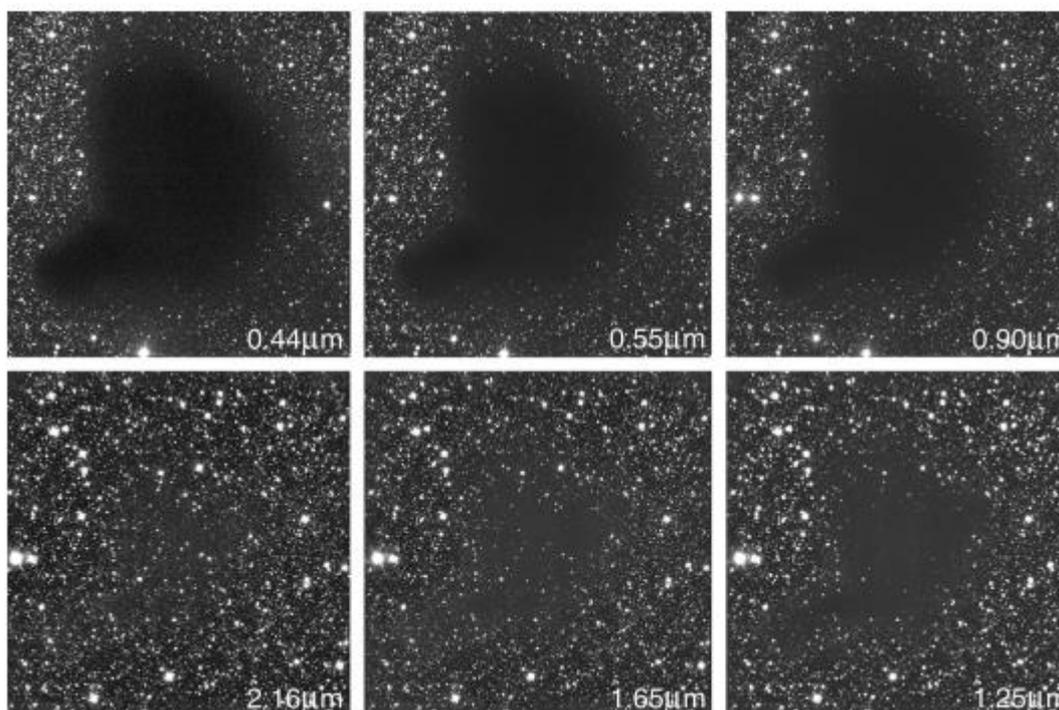


Figure 2 : Barnard 68 à différentes longueurs d'ondes. Ce coeur dense se situe à 160pc dans la constellation d'Ophiuchus. Crédits :ESO

V.1. Processus thermique

Les grains interstellaires ont une très grande influence sur la physique du milieu et participent activement au chauffage du gaz interstellaire dans les régions où le rayonnement UV est important. Dans ce mécanisme, le rayonnement UV incident arrache des électrons de la surface des grains par effet photoélectrique. Ces électrons sont libérés dans la phase gazeuse et fournissent de l'énergie au gaz en se thermalisant avec celui-ci.

V.2. Chimie de surface

En plus d'avoir une très grande influence sur la physique du milieu interstellaire, ces grains participent activement à la chimie du MIS et jouent un rôle de catalyseur de réactions chimiques. Ils permettent notamment la formation de la molécule la plus abondante de l'univers : H_2 [8,9]. La chimie à la surface des grains est un processus complexe qui passe par l'adsorption des espèces du gaz à leur surface. Ces espèces peuvent ensuite diffuser. Lorsque deux espèces qui diffusent à la surface se rencontrent, elles peuvent réagir. La nouvelle molécule formée peut alors rester à la surface du grain ou bien repartir dans la phase gazeuse. La chimie à la surface des grains dans les régions denses (c.-à-d. : là où la température des grains est suffisamment faible pour que les espèces qui s'adsorbent passent un temps significatif à leur surface) est très active et les grains se recouvrent d'épais manteaux de "glaces". Ces "glaces " sont principalement constituées d'un mélange d'eau (H_2O), de monoxyde de carbone (CO) et de dioxyde de carbone (CO_2). Elles comptent aussi une fraction significative d'espèces plus complexes comme le méthane (CH_4), l'ammoniac (NH_3) ou encore le méthanol (CH_3OH) [11]. Bien que la contribution respective de la chimie de surface et de la phase gazeuse ne soit pas encore clairement établie, il semble que les grains interstellaires jouent un rôle fondamental pour la production des molécules organiques complexes (Les molécules organiques complexes sont des molécules composées de six atomes ou plus. Elles contiennent toutes l'élément carbone et sont abondamment observées dans les phases les plus denses du MIS ainsi que dans les régions de formation d'étoiles) observées dans les régions les plus denses du MIS.

V.3. Sources d'énergie à la surface des glaces interstellaires

Les grains de poussières jouent un rôle de catalyseur dans les réactions chimiques. En effet, le manteau glacé des particules de poussières est soumis à différentes sources d'énergies que sont : les cycles thermiques (froids entre les régions proches du centre des nuages moléculaires denses, et chauds dans les régions diffuses),

les rayons cosmiques qui sont des particules chargés (Protons ; particules α ou électrons) et les photons UV provenant des étoiles les plus proches dans les régions diffuses [12].

Les grains glacés soumis à ces différentes sources d'énergie, sont alors un lieu de chimie interstellaire intense. Des molécules plus complexes pourraient alors être synthétisées.

VI. Modélisation astrochimique et interaction gaz poussières

Comme nous l'avons vu, les conditions qui régissent la physique du milieu interstellaire sont exotiques. L'expérimentation directe étant impossible, l'étude de sa chimie requiert l'utilisation de modèles. Dans ce qui suit, nous nous intéresserons aux modèles de chimie dépendant du temps où la chimie en phase gazeuse ainsi qu'en phase solide (à la surface des grains) sont couplées. Pour cela, il est utile d'introduire certaines notions de cinétique chimique ainsi que les différentes méthodes employées pour la résolution de ces systèmes couplés.

VII. Glace dans le Milieu Interstellaire (MIS)

On appelle "glace" dans le Milieu Interstellaire, toute phase solide de composés volatils accrétée sur des grains [22]. Les grains (ou poussières) sont composés de silicates [23], sur lesquels viennent se condenser des molécules plus ou moins complexes présentes dans le milieu interstellaire.

VII.1. Où observe-t-on les glaces dans le Milieu Interstellaire

L'origine des poussières interstellaires est étroitement liée au cycle de vie d'une étoile. Elles sont formées dans les atmosphères des étoiles géantes et sont ensuite projetées dans le milieu interstellaire, vraisemblablement par la pression de rayonnement de l'étoile. Formées de grains silicatés (dans le cas le plus abondant) sur lesquels vont s'accréter un "manteau" de matière organique, elles deviennent le siège d'une chimie et d'une photochimie très riches. En effet, des phénomènes de surface et de volume ("bulk") se combinent et permettent la formation de composés organiques.

Actuellement, d'après les propriétés "optiques" du MIS, trois types de grains ont été caractérisés :

- Les grains de grosse taille (de l'ordre de quelques $1/10 \mu\text{m}$), formés de silicates et probablement recouverts d'un manteau de matière organique, synthétisé dans un nuage moléculaire ou dans le milieu interstellaire diffus.
- Les grains de taille moyenne ($< 1/100 \mu\text{m}$) composés de petites particules carbonées.
- Les grains de très petite taille qui sont probablement des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) [24].

Au moment de la formation d'un système planétaire, se forment aussi les comètes qui sont des agrégats de particules et de poussières interstellaires non incorporés aux planètes [25]. Par conséquent, les comètes sont composées essentiellement de glaces qui proviennent du nuage moléculaire primordial bien que l'origine exacte des comètes soit toujours sujet à un vaste débat. Elles apparaissent néanmoins comme une "archive" de la composition du nuage natal car une fois formé, l'intérieur des comètes n'évolue quasiment plus.

De plus, on retrouve de la glace à la surface des planètes et de certains satellites de planètes du système solaire. Certains de ces satellites possèdent une surface recouverte de glace, dont l'un des constituants essentiels est l'eau. L'activité volcanique, tectonique et le rayon de ces satellites vont déterminer les conditions externes auxquelles sera soumise la glace ; la morphologie de ces glaces dépend de ces conditions.

VII.2. Les différentes compositions des glaces interstellaires

Les glaces interstellaires sont majoritairement formées d'eau et de monoxyde de carbone (CO). Ces deux types de glaces sont donc les plus étudiés. Nous présentons ici

une brève analyse des principales compositions des glaces observées dans le milieu interstellaire.

C'est en 1973 que la glace d'eau fut observée pour la première fois et caractérisée à l'aide de l'infrarouge moyen (MIR) par une bande centrée à 3250 cm^{-1} ($3\text{ }\mu\text{m}$) correspondant aux vibrations d'élongation OH des molécules d'eau. On définit le caractère amorphe de la glace interstellaire en comparant les spectres infrarouges (IR) observés pour la glace interstellaire avec ceux obtenus en laboratoire. Depuis, de nombreux autres modes de vibration de la glace d'eau ont pu être observés.

CO est aussi une molécule très abondante dans la phase gazeuse du milieu interstellaire. Dans la phase solide, sa détection peut être réalisée à l'aide du MIR, la fréquence de la bande d'absorption observée, de l'ordre de 2139 cm^{-1} , se déplaçant en fonction des interactions avec les différents environnements moléculaires. Elle a été identifiée pour la première fois par Lacy et al [26].

CO₂ fait aussi partie des constituants des glaces interstellaires. Cette molécule est observée maintenant dans la majorité des sources protostellaires et peut être formée par irradiation UV d'une glace de type H₂O/CO. CO₂ a été observé pour la première fois en 1989 par l'utilisation du premier satellite infrarouge IRAS.

Des espèces azotées sont aussi présentes dans les glaces interstellaires, parmi lesquelles le diazote (N₂) mais dont la symétrie empêche toute observation dans l'infrarouge. L'ammoniac (NH₃) est la molécule azotée la plus abondante après N₂. Mélangée avec de l'eau, cette molécule peut former des hydrates. La détection de l'ammoniac solide dans le MIS donne lieu actuellement à une controverse entre une abondance élevée (jusqu'à 30% de H₂O) et une non détection. Il est intéressant de constater que ces derniers auteurs suspectent la présence d'hydrates d'ammonium pour expliquer une raie faible et large observée à 2882 cm^{-1} ($3.47\text{ }\mu\text{m}$). De plus à 2165 cm^{-1} est observée une bande appelée XCN, car elle se situe dans la zone des nitriles et des iso nitriles ($-\text{C}\equiv\text{N}$ ou $-\text{N}\equiv\text{C}$). Le meilleur candidat pour cette bande est l'ion isocyanate

OCN⁻. Il faut toutefois noter que les espèces azotées restent peu abondantes dans les glaces interstellaires.

Le dioxygène (O₂) est un composé que les modèles de chimie des grains prédisent comme ayant une abondance relative significative. Cependant, pour des raisons de symétrie, son observation directe par infrarouge est impossible. Son irradiation UV conduit à la formation d'ozone (O₃) dont la bande principale apparaît à 1040 cm⁻¹, dans une zone du spectre rendue difficilement exploitable en raison du recouvrement de cette bande par celles des silicates. Cependant, des expériences de laboratoire montrent que l'hypothèse de la présence d'O₂ et d'ozone (O₃) au sein des glaces interstellaires est plausible.

Dans les glaces interstellaires, d'autres molécules organiques ont été mises en évidence suivant les sources observées. Ces composés sont aussi divers que le méthane, le méthanol, le formaldéhyde et des molécules soufrées. Leurs concentrations relatives varient en fonction des sources observées.

VIII. L'adsorption de molécules sur les glaces interstellaires

Il est bien connu que la chimie en phase gazeuse ne peut à elle seule rendre compte de la diversité des molécules organiques complexes observées dans le milieu interstellaire (MIS) et que les réactions solide-gaz, et même les processus chimiques impliquant des partenaires adsorbés, doivent être pris en compte pour une modélisation des phénomènes chimiques dans le milieu interstellaires.

Au cours des 45 dernières années, un certain nombre de modèles de grains ont été proposés. Ils comprennent des minéraux réfractaires, tels que les silicates et les oxydes métalliques (éventuellement mélangés avec du carbone graphitique [27] et glaces et / ou revêtements carbonés sur particules minérales [28]. Suivant ces idées de base, divers composants ont été identifiés plus tard, principalement à partir de la spectroscopie infrarouge moyen, qui est l'une des techniques les plus utiles pour

sonder les matériaux solides [29]. D'un point de vue chimique, le cas de glaces [30] est particulièrement intéressante pour la synthèse de molécules contenant de l'oxygène comme par exemple les isomères H_2O , CO_2 , H_2CO , CH_3OH ou glycine [31]. Ainsi, M. Lattalais & All (2011) [32], montrent que la liaison hydrogène peut jouer un rôle important dans la libération d'espèces organiques à partir des grains. Les mêmes auteurs, présente en 2017 une étude sur l'adsorption du nitrile et de l'iso nitrile dans la surface de grains interstellaire [33] et confirme que la force de l'interaction de surface moléculaire entre les isomères n'est pas liée à leur stabilité intrinsèque mais plutôt à leur capacité respective à générer différents types de liaisons hydrogène. Le couplage de la TPD aux simulations du premier principe est une méthode puissante pour étudier le rôle possible des surfaces interstellaires dans la libération d'espèces organiques provenant de grains, selon l'environnement.

Bibliographie

- [1] :Wooden, D. H., et al., 2004. Composition and evolution of interstellar clouds. Comets II. 33- 66.
- [2] :Gibb, E. L., et al., 2000. An inventory of interstellar ices toward the embedded protostar W33A. *Astrophysical Journal*. 536, 347-356.
- [3] :Gibb, E. L., et al., 2004. Interstellar ice : The Infrared Space Observatory legacy. *Astrophysical Journal Supplement Series*. 151, 35-73.
- [4] :Dartois, E., 2005. The ice survey opportunity of ISO. *Space Science Reviews*. 119, 293-310.
- [5] :Dartois, E., et al., 2005. Spitzer's large CO₂ ice detection toward the L723 class 0 object. *Astronomy & Astrophysics*. 444, L57-L60. D
- [6] :Boogert, A. C. A., et al., 2008. The c2d Spitzer spectroscopic survey of ices around low-mass young stellar objects. I. H₂O and the 5-8 μ m bands. *Astrophysical Journal*. 678, 985-1004.
- [7] : Oberg, K. I., et al., 2011. The Spitzer Ice Legacy : Ice Evolution from Cores to Protostars. *Astrophysical Journal*. 740.
- [8] : J. Lequeux, «The Interstellar Medium.,» 2005.
- [9]: B. T. Draine, «Physics of the Interstellar and Intergalactic Medium,» 2011.
- [10]: E. Herbst, «Astrochemistry and Star Formation : Successes and Challenges,» *In Roeser, S., editor, Reviews in Modern Astronomy*, vol. 19, p. 167, 2006.
- [11]: Boogert, A. A., Gerakines, P. A., and Whittet, D. C., « Observations of the icy universe,» *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, vol. 53(1), p. 541–581, 2015.
- [12]: Thèse de Doctorat, Fanomezantsoa Mamiarimanana Michaëlle Bouilloud-Randriarimanana (Raveloson), Université Paris-Est, 2015.

[13]: Tielens, A. G. G. M. and Hagen, W., «Model calculations of the molecular composition of interstellar grain mantles,» *A&A*, vol. 114, p. 245–260, 1982.

[14]: D'Hendecourt, L. B., Allamandola, L. J., and Greenberg, J. M., «Time dependent chemistry in dense molecular clouds. I - Grain surface reactions, gas/grain interactions and infrared spectroscopy,» *A&A*, vol. 152, p. 130–150, 1985.

[15]: Hasegawa, T. I., Herbst, E., and Leung, C. M., «Models of gas-grain chemistry in dense interstellar clouds with complex organic molecules,» *ApJS*, vol. 82, p. 167–195, 1992.

[16]: Hasegawa, T. I. and Herbst, E., «Three-Phase Chemical Models of Dense Interstellar Clouds - Gas Dust Particle Mantles and Dust Particle Surfaces,» *MNRAS*, vol. 263, p. 589, 1993b.

[17]: Taquet, V., Ceccarelli, C., and Kahane, C. , «Multilayer modeling of porous grain,» *A&A*, vol. 538, p. A42, 2012.

[18]: Andersson, S. and van Dishoeck, E. F., « Photodesorption of water ice. A molecular dynamics study,» *A&A*, vol. 491, p. 907–916, 2008.

[19]: Öberg, K. I., Garrod, R. T., van Dishoeck, E. F., and Linnartz, H, «Formation rates of complex organics in UV irradiated CH₃OH-rich ices. I. Experiments,» *A&A*, vol. 504, p. 891–913, 2009a.

[20]: Kalvans, J. and Shmeld, I., «Subsurface chemistry of mantles of interstellar dust grains in dark molecular cores,» *A&A*, vol. 521, p. A37, 2010.

[21]: R. T. Garrod, «A Three-phase Chemical Model of Hot Cores : The Formation of Glycine,» *ApJ*, vol. 765, p. 60, 2013.

[22]: F. BORGET, «Etude de l'Adsorption de l'Ozone et du Cyanoacétylène sur une Surface de Glace d'Eau : un Modèle de Chimie du Milieu Interstellaire,» l'universite de provence, (aix-marseille i), 2000.

- [23] : Pineau des Forêts, G.; Flower, D, «in *Molecules in Astrophysics: Probes and Process*,» *Kluwer Academic Publishers? Dordrecht*, p. 113, 1997.
- [24]: Li, A.; Greenberg, J.M., «*Astron*,» *Astrophys*, vol. 566, p. 323, 1997.
- [25] : H. Cottin, «Thèse de l'Université de Paris XII,» l'Université de Paris XII, Paris, 1999.
- [26] : Lacy, J.H. ; Baas, F. ; Allamandola, L.J. ; van de Bult, C.E.P. ; Persson, S.E. ; Mc Gregor, P.J. ; Lonsdale, C.J. ; Geballe, T.R. ; *Astrophys. J.* ; 1984, 276, 533
- [27] : Mathis, J. S., Rumpl, W., & Nordsieck, K. H, *ApJ*, vol. 217, p. 425, 1977.
- [28] : J. M. Greenberg, *Astrophys. Space Sci*, vol. 39, p. 9, 1976.
- [29] : Tielens, A. G., & Allamandola, L. J., «*Physical Processes in Interstellar Clouds*, ed. G. Morfill, & M. Scholler,» *NATO ASI (Kluwer)*, p. 333, 1987.
- [30] : Watanabe, N., & Kouchi, A., « *Progress in Surface Science*,» vol. 439, p. 97, 2008.
- [31] : M. Lattelais, M. Bertin, H. Mokrane, C. Romanzin, X. Michaut, P. Jeseck, J.-H. Fillion, H. Chaabouni, E. Congiu, F. Dulieu, S. Baouche, J.-L. Lemaire, F. Pauzat, J. Pilmé, C. Minot, and Y. Ellinger, «*Differential adsorption of complex organic molecules isomers at interstellar ice surfaces*,» *A&A*, vol. A12, p. 532, 2011.
- [32] : M. Bertin , M. Doronin, J.-H. Fillion , X. Michaut , L. Philippe , M. Lattelais , A. Markovits , F. Pauzat, Y. Ellinger, and J.-C. Guillemin, «*Nitrile versus isonitrile adsorption at interstellar grains surfaces*,» *A&A* , vol. A18, p. 598, 2017.
- [33] : Gillet, F.C.; Forrest, W.J, «*Astron. J*,» 1973.

Chapitre II :
Méthodes de calculs

I. Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des éléments de base de chimie quantique, essentiels à la compréhension des méthodes de calcul qui seront utilisées dans ce travail.

On sait que l'état et toutes les propriétés observables d'un système quantique, atome, molécule, ensembles de molécules, macromolécule ou solide sont en principe déterminés par sa fonction d'onde Ψ . Celle-ci dépend des variables d'espace (position) et de spin de chaque particule soit 4 paramètres par particule, et doit satisfaire à l'équation de Schrödinger [1] :

$$H\Psi = E\Psi \quad (1)$$

La résolution d'une telle équation se fait généralement en considérant le mouvement électronique indépendant du mouvement lent des noyaux qui sont alors supposés fixes : c'est l'approximation de Born Oppenheimer [2] ou approximation adiabatique. L'approximation non relativiste est aussi négligée en négligeant la variation de la masse des particules du système avec leurs vitesses ainsi que les termes de couplage dus aux spins.

En termes de la mécanique quantique, l'approximation de Born Oppenheimer équivaut à supposer que la fonction d'onde totale $\Psi(r, R)$, peut s'exprimer sous forme d'un produit de fonctions : électronique $\Psi_e(r, R)$ et nucléaire $\Psi_N(R)$:

$$\Psi(r, R) = \Psi_e(r, R) \times \Psi_N(R) \quad (2)$$

Les principaux problèmes de la théorie de la structure moléculaire se ramènent le plus souvent à la résolution de l'équation de Schrödinger électronique :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (3)$$

L'hamiltonien électronique H_e , pour une molécule comportant N électrons et M noyaux, est défini comme :

$$H_e = -\sum_i^N \left(\frac{\hbar^2}{2} \Delta_i + \sum_K^M \frac{Z_K}{r_{Ki}} \right) + \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (4)$$

Δ_i est l'opérateur laplacien relatif à l'électron i et qui s'écrit :

$$\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad (5)$$

Z_K représente le numéro atomique du noyau K, r_{Ki} la distance entre le noyau K et l'électron i et r_{ij} celle entre l'électron i et l'électron j.

La résolution de l'équation (3) permet d'obtenir l'énergie électronique E_e . L'énergie totale E du système est ensuite obtenue, dans le cadre de l'approximation de Born Oppenheimer, en ajoutant à E_e , l'énergie de répulsion nucléaire E_N donnée par :

$$E_N = \sum_{K < L} \frac{Z_K Z_L}{R_{KL}} \quad (6)$$

et qui est constante pour une configuration nucléaire donnée.

La présence des termes de répulsion biélectronique en $\frac{1}{r_{ij}}$ dans l'expression (4), empêche toute séparation des variables pouvant permettre la résolution analytique exacte de l'équation (3). De ce fait, l'équation de Schrödinger n'est exactement soluble que dans le cas des problèmes les plus simples à l'exemple des systèmes hydrogénoïdes. Dans la plupart des cas, on se contente alors de solutions approchées obtenues en recourant à des simplifications qui portent généralement sur l'expression de l'hamiltonien H_e ou sur la forme analytique de la fonction d'onde ψ_e .

Plusieurs théories ont ainsi été mises au point donnant lieu à des méthodes non empiriques (rigoureuses), semi-empiriques et empiriques.

II. Le cadre Hartree-Fock

II.1. La méthode de Hartree-Fock-Roothaan pour les systèmes à couches fermées

II.1.a. Le modèle de Hartree

Ce modèle suggère de remplacer, pour un électron i du système tous les termes de répulsion entre cet électron i et le reste de l'ensemble des autres électrons par un champ répulsif moyen V_i [3] :

$$V_i = \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (8)$$

Dans ce modèle, l'équation (3) insoluble à n inconnues se ramène à un système de n équations à une seule inconnue, décrivant chacune un électron unique et qui s'écrit :

$$\left(h_i^c(i) + V_i(i)\right)\varphi_i(i) = e_i\varphi_i(i) \quad (9)$$

où $h_i^c(i)$ est l'hamiltonien de cœur : cet hamiltonien est associé à l'électron i (il figure entre parenthèses dans l'expression (4)), c'est l'hamiltonien d'un électron tout seul dans le champ des M noyaux. La fonction d'onde totale ϕ_e électronique s'écrit alors :

$$\phi_e = \prod_{i=1}^{occ} \varphi_i(i) \quad (10)$$

Le calcul de la fonction ϕ_e nécessite la connaissance de toutes les fonctions φ_i , le problème (9) n'étant pas un problème aux valeurs propres, on le résoud de manière itérative :

- On résout l'équation (9) dans laquelle $V_i(i)$ est supposé nul, soit :

$$h^c(i)\varphi_i(i) = e_i(i)\varphi_i(i) \quad (11)$$

On obtient un premier jeu de fonctions φ_i qui permet une première estimation du potentiel V donné par :

$$V = \sum_{i=1}^{occ} \sum_{j>i}^{occ} \iint \phi_i^2(1) \frac{1}{r_{ij}} \phi_j^2(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (12)$$

Ce potentiel V est porté dans l'équation monoélectronique (9) que l'on résoud de nouveau pour obtenir un nouveau potentiel V . on répète cette opération jusqu'à l'obtention de la même fonction ϕ_e ou de la même valeur de l'énergie électronique totale de Hartree donnée par l'expression :

$$E_e = \sum_{i=1}^{occ} \left[e_i + \sum_{j \neq i}^{occ} \iint \phi_i^2(1) \frac{1}{r_{ij}} \phi_j^2(2) d\tau_1 d\tau_2 \right] \quad (13)$$

La valeur finale obtenue du potentiel V est la vraie valeur du champ électronique répulsif de Hartree. On dit qu'on a atteint la convergence ou l'auto-cohérence : cette méthode est dite « méthode du champ auto-cohérent » notée SCF (Self – Consistent – Field).

Le modèle de Hartree souffre cependant d'une faiblesse en ce sens que la forme de la relation (10) suggère l'indépendance des fonctions $\phi_i(i)$ entre elles, ce qui équivaut à l'indépendance du mouvement de chacun des électrons vis-à-vis des autres électrons du système étudié : cela contredit le principe de Pauli.

II.1.b. Le modèle de Hartree-Fock-Slater

Dans le but de respecter le principe de Pauli et de tenir compte de l'indiscernabilité des électrons entre eux, Slater suggère de choisir pour fonction d'onde, une fonction antisymétrisée, de sorte qu'une permutation de deux électrons quelconques du système, provoque un changement de signe de cette fonction d'onde. Slater suggère de décrire cette fonction par un déterminant appelé déterminant de Slater [4,5]. Celui-ci s'écrit, dans le cadre de la méthode RHF (ie. : pour un système à couches fermées où $N = 2m$, N étant le nombre total d'électrons de ce système), comme suit :

$$\Phi_e = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots & \phi_i(1) & \dots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \dots & \phi_i(2) & \dots & \phi_N(2) \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot & \dots & \cdot \\ \phi_1(n) & \phi_2(n) & \dots & \phi_i(n) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix} \quad (14)$$

Où chaque fonction d'espace ϕ_i est appelée orbitale moléculaire (OM). Afin de tenir compte des spins des électrons, Fock propose de considérer une fonction d'onde Φ_e construite, non pas sur la base des orbitales d'espace ϕ_i , mais sur la base de fonctions χ_i , produits de fonctions d'espace par une fonction de spin α ou β . Ces fonctions χ_i sont appelées spin-orbitales :

$$\chi_i = \begin{cases} \phi_i \cdot \alpha & \text{notée } \phi_i \\ \phi_i \cdot \beta & \text{notée } \bar{\phi}_i \end{cases} \quad (15)$$

Le déterminant (14) s'écrit alors, dans le cadre du modèle de Hartree-Fock-slater comme suit :

$$\Phi_e = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(1)\beta(1) & \dots & \phi_i(1)\alpha(1) & \phi_i(1)\beta(1) & \phi_m(1)\alpha(1) & \phi_m(1)\beta(1) \\ \phi_1(2)\alpha(2) & \phi_1(2)\beta(2) & \dots & & \dots & & \dots \\ \vdots & & \dots & & \dots & & \dots \\ \phi_1(N)\alpha(N) & \phi_1(N)\beta(N) & \dots & \dots & \dots & \phi_m(N)\alpha(N) & \phi_m(N)\beta(N) \end{vmatrix}$$

Ou bien de façon abrégée, comme suit :

$$\Phi_e = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1 & \bar{\phi}_1 & \phi_2 & \bar{\phi}_2 & \dots & \phi_i & \bar{\phi}_i & \dots & \phi_m & \bar{\phi}_m \end{vmatrix} \quad (16)$$

Le déterminant de Slater traduit le fait qu'il y a N! possibilités de placer les électrons dans les OM $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_m$.

L'énergie électronique totale du système est donnée par la relation :

$$E_e = \frac{\langle \Phi_e | H_e | \Phi_e \rangle}{\langle \Phi_e | \Phi_e \rangle} \quad (17)$$

H_e est l'opérateur hamiltonien donné par la relation (4). La fonction ϕ_e qui n'est pas fonction propre de l'hamiltonien H_e , étant normée, la relation (17) devient :

$$E_e = \langle \Phi_e | H_e | \Phi_e \rangle \quad (18)$$

En portant dans cette expression de E_e , les expressions de H_e et de ϕ_e et en intégrant sur les variables d'espace et de spin, on obtient l'expression suivante de l'énergie :

$$E_e = 2 \sum_{i=1}^m h_{ii}^c + \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (19)$$

Où h_{ii}^c est l'intégrale moléculaire de cœur donnée par :

$$h_{ii}^c = \langle \phi_i(\nu) | h^c(\nu) | \phi_i(\nu) \rangle \quad (20)$$

J_{ij} et K_{ij} sont respectivement les intégrales coulombienne et d'échange données par les relations suivantes :

$$J_{ij} = \langle \phi_i(\nu) \phi_i(\nu) | \frac{1}{r_{\nu\mu}} | \phi_j(\mu) \phi_j(\mu) \rangle \quad (21)$$

$$K_{ij} = \langle \phi_i(\nu) \phi_j(\nu) | \frac{1}{r_{\nu\mu}} | \phi_j(\mu) \phi_i(\mu) \rangle \quad (22)$$

Dans J_{ij} et K_{ij} , l'intégration porte sur les coordonnées d'espace des électrons ν et μ .

Les meilleures OM ϕ_i peuvent être obtenues en appliquant le principe variationnel : les spin-orbitales $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N$ sont déduites du minimum de l'énergie E_e en tenant compte de la contrainte d'orthonormalité des spin-orbitales

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (23)$$

Pour traiter ce problème d'extremum avec contrainte, on établit une nouvelle fonction (fonctionnelle) :

$$\Phi_e = E_e - \sum_i^m \sum_j^m L_{ij} \int \phi_i \phi_j d\tau$$

Ou bien (24)

$$\Phi_e = E_e - \sum_i^m L_{ii} \int \phi_i^2 d\tau$$

qui fait intervenir les multiplicateurs de lagrange L_{ij} . Une petite variation $\delta\phi_i$ des orbitales fait passer E_e à $E_e + \delta E_e$ et la condition du minimum s'écrit :

$$\delta\phi_i = \delta E_e - \delta \left(\sum_i^m L_{ii} \int \phi_i^2 d\tau \right) = 0 \quad (25)$$

Cette condition de minimum n'est vérifiée que si les coefficients associés à toutes les variations $\delta\phi_i$ des OM ϕ_i sont simultanément nuls, c'est à dire que lorsque se vérifient les équations monoélectroniques appelées équations de Hartree-Fock, données ci-dessous sous leur forme canonique :

$$F(\nu)\phi_i(\nu) = e_i\phi_i(\nu) \quad (26)$$

Où l'opérateur de Fock F s'exprime par :

$$F = h^c(\nu) + \sum_{j=1}^m (2J_j(\nu) - K_j(\nu)) \quad (27)$$

Les opérateurs de coulomb et d'échange respectivement notés J_j et K_j se définissent par leur application sur les OM comme suit :

$$J_j(\nu)\phi_i(\nu) = \left[\int \frac{1}{r_{\nu\mu}} |\phi_j(\mu)|^2 d\tau_\mu \right] \phi_i(\nu) \quad (28)$$

$$K_j(v)\phi_i(v) = \left[\int \phi_j(\mu)\phi_i(\mu) \frac{1}{r_{v\mu}} d\tau_\mu \right] \phi_j(v) \quad (29)$$

L'opérateur de Fock F dépend (par l'intermédiaire de J_j et K_j) de toutes les OM ϕ_k que l'on cherche à déterminer. La résolution des équations (26) ne s'effectue que par un processus itératif.

II.1.c. Equations de Roothaan et Hall

Si chaque fonction monoélectronique (OM) ϕ_i est développée, dans le cadre de la théorie LCAO [8], sur la base de fonctions φ_r connues :

$$\phi_i = \sum_r C_{ri} \varphi_r \quad (30)$$

Les équations de Hartree – Fock (26) prennent alors la forme matricielle suivante :

$$FC_i = e_i SC_i \quad (31)$$

Ou encore sous forme canonique

$$\sum_i C_{ri} (F_{rs} - e_i S_{rs}) = 0 \quad (32)$$

Dans le formalisme ainsi obtenu, encore appelé formalisme d'Hartree-Fock-Roothaan [6,7], S_{rs} et F_{rs} sont respectivement les éléments de la matrice des recouvrements S et de la matrice de Fock F , dont les éléments s'écrivent :

$$S_{rs} = \langle \varphi_r | \varphi_s \rangle \quad (33)$$

$$F_{rs} = h_{rs} + \sum_p \sum_q P_{pq} \left[(sr/rq) - \frac{1}{2}(sp/rq) \right] \quad (34)$$

h_{rs} , P_{pq} et (sr/pq) étant respectivement les intégrales monoélectroniques de cœur, les éléments de la matrice densité et les intégrales de répulsions électroniques, donnés par les relations suivantes :

$$h_{rs} = \langle \varphi_r | h | \varphi_s \rangle \quad (35)$$

$$P_{pq} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} C_{pi} C_{qi} \quad (36)$$

$$(sr/pq) = \langle \varphi_s(\mu) \varphi_p(\nu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \varphi_r(\mu) \varphi_q(\nu) \rangle \quad (37)$$

La résolution du système séculaire (32) conduit aux énergies e_i et aux coefficients C_{ri} des OM ϕ_i . Lorsque la résolution des équations de Hartree-Fock-Roothaan s'effectue sans qu'aucune approximation supplémentaire sur l'hamiltonien du système, la méthode est dite de type ab initio [9].

III. Théorie de la fonctionnelle de la densité

III.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le cadre de Hartree-Fock pose comme préalable le calcul de la fonction d'onde pour la détermination de toute propriété électronique d'un système moléculaire. D'autres approches, comme la théorie X_α de Slater [10], permettent la détermination de ces propriétés électroniques sans pour autant recourir au calcul de la fonction

d'onde. Ainsi en 1964, Hohenberg et Kohn dans leur théorie dite de la fonctionnelle de la densité [11] ont montré que l'énergie E_0 , la fonction d'onde et toutes les autres propriétés électroniques de l'état fondamental peuvent être déterminées uniquement par la connaissance de la densité de probabilité électronique $\rho(x_i, y_i, z_i)$, fonction des coordonnées d'espace x_i, y_i, z_i des particules. On écrit alors :

$$E = E[\rho] \quad (69)$$

A la différence d'une fonction (à une variable par exemple) qui fait correspondre un nombre à toute valeur de la variable, une fonctionnelle est une opération qui associe un nombre à toute fonction : l'intégrale $E(\phi) = \frac{\langle \phi | H | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle}$ par exemple, est une fonctionnelle de la fonction ϕ puisqu'elle fait correspondre une valeur de E à toute fonction ϕ prédéterminée.

L'introduction de la densité électronique ρ comme variable d'état est rendue possible grâce aux deux théorèmes suivants énoncés par Hohenberg et Kohn [11] :

- La densité d'électrons est suffisante pour déterminer, à une constante additive près le potentiel v dans lequel ces électrons se déplacent.
- La densité ρ exacte d'un système polyélectronique est celle qui minimise l'énergie de ce système. Ainsi, tout autre densité ρ' est telle que :

$$E[\rho'] \geq E_0[\rho] \quad (70)$$

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn montrent que la densité ρ suffit pour atteindre les propriétés de l'état fondamental du système à N électrons. En effet, ρ détermine le nombre total N d'électrons et le potentiel v (celui des noyaux) dans lequel

ces électrons se déplacent et par conséquent, l'hamiltonien complet du système. Hohenberg et Kohn [11] montrent que l'énergie totale E s'écrit comme :

$$E[\rho] = \int \rho(r) \cdot v(r) dr + F_{HK}[\rho(r)] \quad (71)$$

où $F_{HK}[\rho(r)]$ est la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn qui est indépendante du potentiel $v(r)$ mais dont l'expression analytique ou approchée est inconnue. De la sorte, les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne nous indiquent pas comment trouver l'énergie E à partir de la densité ρ ou comment déterminer ρ avant d'avoir trouvé la fonction d'onde Ψ

III.2. Formalisme de Kohn et Sham

Pour rendre possible le calcul de l'énergie, Kohn et sham [12] ont, en 1965, reformulé le problème (71) en introduisant des orbitales $\varphi(x_i, y_i, z_i)$, fonctions des coordonnées x, y, z d'espace des électrons : ces orbitales sont appelées orbitales de Kohn- Sham. Celles-ci n'ont aucune signification physique réelle si ce n'est celle de permettre le calcul de la densité exacte ρ d'électrons qui, pour un système de N particules supposées non interagissantes, est définie par la relation suivante établie par Kohn et Sham [12] :

$$\rho_{KS} = \sum_i^N |\varphi_i|^2 \quad (72)$$

Tout comme pour le même système de référence, l'énergie cinétique $T(\rho)$ d'un électron ν est définie par ces mêmes auteurs, comme suit :

$$T_{KS}[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i(\nu) | \Delta | \varphi_i(\nu) \rangle \quad (73)$$

Où Δ est l'opérateur laplacien.

La fonctionnelle énergie totale d'un système, est constituée de :

- L'énergie cinétique $T[\rho_{KS}]$ des électrons
- les énergies potentielles classiques d'interaction coulombienne $J(\rho_{KS})$ identiques à celles données par la relation (21) mais où les spin-orbitales ϕ_i sont remplacées par celles φ_i de Kohn-Sham
- le potentiel $v(r)$ externe dû au champ dans lequel évoluent les électrons et qui n'est autre que celui des noyaux du système moléculaire.

A ces contributions s'ajoute un terme supplémentaire $E_{XC}[\rho_{KS}]$ appelé énergie d'échange-corrélation. Kohn et Sham ont établi la relation suivante de la fonctionnelle énergie totale :

$$E_{KS}(\rho_{KS}) = T_{KS}(\rho_{KS}) + J(\rho_{KS}) + \int v(r)\rho_{KS}(r)dr + E_{XC}(\rho_{KS}) \quad (74)$$

La condition de minimisation en tenant compte de l'orthonormalité des orbitales φ_i s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial \varphi_i} \left[E_{KS}[\rho_{KS}] - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \xi_{ij} \int \varphi_i^*(r)\varphi_j(r)dr \right] = 0 \quad (75)$$

ξ_{ij} : coefficients de Lagrange

Cette condition n'est satisfaite que lorsque les n équations monoélectroniques de Kohn- Sham suivantes, sont vérifiées :

$$F_{KS}\varphi_i = e_{i,KS}\varphi_i \quad (76)$$

Où l'opérateur de Kohn-Sham F_{KS} est donné par

$$F_{KS}(\nu) = -\frac{1}{2}\Delta_\nu - \sum_K \frac{Z_K}{r_{\nu K}} + \sum_{j=1}^n J_j(\nu) + V_{XC}(\nu) \quad (77)$$

dans cette relation, $J_j(\nu)$ est l'opérateur de coulomb défini comme (28) et $V_{XC}(\nu)$ le potentiel dit d'échange- corrélation et qui s'exprime comme la dérivée de E_{XC} par rapport à la densité ρ_{KS} :

$$V_{XC} = \frac{\partial E_{XC}[\rho_{KS}]}{\partial \rho_{KS}} \quad (78)$$

L'opérateur F_{KS} dépendant de la densité ρ_{KS} via V_{XC} , la résolution des équations (76) est itérative : on se donne une densité ρ de départ qui permet de construire F_{KS} et de résoudre les équations (76) pour définir une nouvelle densité ρ et ainsi jusqu'à la convergence. L'énergie totale est calculée à partir de la formule suivante :

$$E_0 = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \left(\varphi_i(\mu) | \Delta_\mu | \varphi_i(\mu) \right) - \sum_K \int \frac{Z_K \cdot \rho(\mu)}{r_{K\mu}} d\tau_\mu + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\nu)\rho(\mu)}{r_{\mu\nu}} d\tau_\mu d\tau_\nu + E_{XC}(\rho) \quad (79)$$

L'unique difficulté pour le calcul de E_0 et ρ selon le schéma de Kohn-Sham est l'absence d'une expression analytique de $E_{XC}[\rho]$. Il existe actuellement plusieurs approches possibles de la fonctionnelle énergie d'échange- corrélation $E_{XC}[\rho]$: la validité de l'une ou l'autre de ces approches étant appréciée par comparaison des résultats de calculs aux valeurs expérimentales. Nous nous limitons ici aux approximations les plus couramment utilisées.

III.3. Approximation de la fonctionnelle d'échange- corrélation E_{XC}

III.3.a. Approche locale

L'approche LDA (Local Density Approximation) est l'approche la plus simple de $E_{XC}[\rho]$ où on montre que si la densité ρ varie très lentement avec la position \vec{r} des électrons (distribution sphérique des charges), $E_{XC}[\rho]$ est donnée par :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \zeta_{XC}(\rho) dr \quad (80)$$

Où l'intégration porte sur les coordonnées d'espace et $\zeta_{XC}(\rho)$ est l'énergie d'échange- corrélation par électron dans un gaz homogène de densité électronique ρ . Rappelons qu'un gaz homogène d'électrons est un système hypothétique neutre, constitué d'un nombre infini d'électrons en mouvement dans un espace où les charges positives sont continûment et uniformément distribuées.

L'expression (80) peut se scinder en la somme de l'énergie d'échange E_X et l'énergie de corrélation E_C comme suit :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho \zeta_X(\rho) dr + \int \rho \zeta_C(\rho) dr \quad (81)$$

Où l'énergie d'échange- corrélation par électron ζ_X est donnée [13] par

$$\zeta_X = \frac{0.4582}{r_e} \quad (82)$$

Où r_e est le rayon de la sphère représentant le volume d'un électron soit :

$$\frac{4}{3} \pi r_e^3 = \frac{1}{\rho} \quad (83)$$

Une meilleure version de l'approche LDA est l'approximation dite LSDA (Local Spin Density approximation). Celle-ci utilise différentes orbitales et différentes densités ρ^α et ρ^β pour les électrons de spins différents. Elle utilise la relation suivante pour ζ_X :

$$\zeta_X^{LSDA}[\rho] = -2^{1/3} A_X \rho^{1/3} \left[(1+\zeta)^{4/3} + (1-\zeta)^{4/3} \right] \quad (84)$$

Où $A_x = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3}$ et ζ est la polarisation de spin donnée par :

$$\zeta = \frac{\rho^\alpha - \rho^\beta}{\rho^\alpha + \rho^\beta} \quad (85)$$

La meilleure expression pour l'énergie d'échange- corrélation par électron est celle de Vosko, Wilk et Nusair [14] (VWN) donnée par :

$$\zeta_e = \frac{A}{2} \left[\text{Ln} \frac{x^2}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \text{arctg} \frac{Q}{2x+b} - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left(\text{Ln} \frac{(x-x_0)^2}{X(x)} + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \text{arctg} \frac{Q}{2x+b} \right) \right] \quad (86)$$

Où :

$$x = \sqrt{r_e} , X(x) = x^2 + c(b+1) , Q = (4c - b^2)^{1/2}$$

A , x_0 , b et c sont des paramètres dont les valeurs sont ajustées empiriquement. Les valeurs suivantes sont généralement utilisées :

$$A = 0.0621814 ; x_0 = -0.743294 ; b = 20.1231 \text{ et } c = 101.578.$$

Dans une molécule, la charge positive n'obéit pas à une distribution uniforme, mais est localisée sur le seul noyau. De ce fait, ρ varie rapidement avec la position de l'électron dans la molécule. L'approximation locale n'est par conséquent qu'une façon

très approchée de E_X dans le cas de l'étude des propriétés moléculaires. D'autres méthodes dites de densité non locale ont de ce fait, été proposées.

III.3.b. Approches non locales

Les plus importantes de ces méthodes sont les méthodes du gradient généralisé : GGA (Generalized Gradient approximations). Les plus utilisées sont : Les fonctionnelles d'échange GGA et les fonctionnelles de corrélation GGA.

- **Les fonctionnelles d'échange GGA**

Mises au point successivement par Perdew et Wang [15] en 1986 puis par Becke [16] en 1988, ces fonctionnelles sont une modification des énergies d'échange respectivement LDA et LSDA et s'expriment par les relations (87) et (88) ci-dessous :

$$\zeta_X^{PW86} = \zeta_X^{LDA} \cdot F[s] \quad (87)$$

Avec :

$$F[s] = \left(1 + as^2 + bs^4 + cs^6\right)^{1/5} \quad (88)$$

où a , b et c sont des contraintes valant respectivement 1.296, 14, et 0.2 et s est donnée par :

$$s = \frac{\Delta\rho}{6\pi^2 \rho^{4/3}} \quad (89)$$

Et :

$$E_X^{B88} = E_X^{LDA} - b \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{4/3} \frac{x_{\sigma}^2}{1 + 6bx_{\sigma} \sinh^{-1} x_{\sigma}} dr \quad (90)$$

$\sigma = \alpha$ ou β et $b = 0.0042$ u.a.

Citons enfin, la nouvelle fonctionnelle énergie d'échange (PW91) mise au point par Perdew et Wang en 1991 et qui, basée sur celle de Becke (B88), a pour expression :

$$E_X^{PW91} = E_X^{LDA} \left(\frac{1 + a.s.\sinh^{-1}(b.s) + (c + de^{-100s^2}).s^2}{1 + a.s.\sinh^{-1}(b.s) + e.s^5} \right) \quad (91)$$

où s est donnée par le relation (89) et où les différentes valeurs des paramètres a , b , etc... sont : $a = 0.19645$, $b = 7.7956$, $c = 0.2743$, $d = 0.1508$ et $e = 0.004$.

- **Les fonctionnelles de corrélation GGA**

La fonctionnelle de corrélation (E_C^{LYP}) la plus utilisée est celle proposée par Lee, Yang et Parr [17]. Celle-ci n'a aucun lien avec l'approche LDA et a pour expression :

$$E_C^{LYP} = -a \int \frac{\rho}{1 + d\rho^{-1/3}} dr - ab \int \omega \rho^2 \left[c\rho^{8/3} + |\nabla\rho|^2 \times \left(\frac{5}{12} - \delta \frac{7}{12} \right) \right] - \frac{11}{24} \rho^2 |\nabla\rho|^2 dr \quad (92)$$

avec

$$\omega = \frac{e^{-c\rho^{-1/3}}}{1 + d\rho^{-1/3}} \rho^{-11/3} \quad (93)$$

$$\delta = c\rho^{-1/3} + \frac{d\rho^{-1/3}}{1 + d\rho^{-1/3}} \quad (94)$$

et :

$$a = 0.04918 \quad , \quad b = 0.132 \quad , \quad c = 0.2533 \quad \text{et} \quad d = 0.349$$

III.3.c. Approche hybride

Le formalisme de Kohn et Sham suppose le système d'électrons non interagissant alors que le système réel physique d'électrons est complètement interagissant. La connexion dite adiabatique : ACM (Adiabatique Connection Méthode) tente d'exprimer la fonctionnelle énergie d'échange- corrélation $E_{XC}[\rho]$ comme une intégration qui relie les deux limites : système non interagissant - système interagissant. Ceci est possible par l'introduction d'un paramètre λ de couplage électronique : ce paramètre valant 0 dans le cas où le système est non interagissant et 1 lorsque le système est interagissant. Becke [18] a montré que la plus simple approximation de $E_{XC}[\rho]$ était une formule en deux points [half-and-half formula] :

$$E_{XC}^{ACM} = \frac{1}{2} [E_{XC,\lambda=0} + E_{XC,\lambda=1}] \quad (95)$$

avec

$$E_{XC,\lambda=0} = E_X^{HF} \quad (96)$$

$$E_{XC,\lambda=1} = E_{XC}^{LDA} \quad (97)$$

Où E_X^{HF} est l'énergie d'échange donnée par la méthode Hartree-Fock.

Becke [19] a, en 1993 proposé une version généralisée de la méthode half-and-half en introduisant des paramètres semi-empiriques pour coupler les fonctionnelles d'échange- corrélation GGA à l'énergie d'échange Hartree-Fock. L'expression de la fonctionnelle E_{XC} la plus populaire est la fonctionnelle hybride B3LYP (ou Becke3LYP) qui associe la fonctionnelle d'échange de Becke B88 et la fonctionnelle de corrélation LYP définie précédemment : elle est donnée par

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_1)E_X^{LSDA} + a_1E_X^{HF} + a_2\Delta E_x^{B88} + E_C^{VWN} + a_3\Delta E_C^{LYP} \quad (98)$$

a_1, a_2, a_3 étant trois paramètres semi-empiriques.

IV. Fonctions atomiques

Elles sont classées en deux catégories qui sont d'un usage courant :

- Bases constituées d'orbitales atomiques de type Slater (STO : Slater type orbital)
- Bases constituées d'orbitales atomiques de type gaussiennes (GTO : Gaussian type orbital)

IV.1. Fonctions de Slater STO

Les fonctions de types Slater (STOs) [20] sont des fonctions qui ont un bon comportement à très courte et très longue distance du noyau, elles semblent bien appropriées pour la description d'un système atomique. Ce sont aussi les meilleures OA qu'on présente sous une forme analytique simple, on les obtient généralement en minimisant l'énergie des atomes correspondants. Cependant, ces fonctions ne sont pas utilisées à grande échelle dans les programmes moléculaires ab initio, cela est dû à la complexité du calcul d'intégrales moléculaires sur la base STO, excessivement long.

Pour cette raison les théoriciens ont exploré d'autres voies afin de faciliter et d'accélérer les calculs d'intégrales. Boys [21] fut le premier à proposer l'utilisation des fonctions Gaussiennes dans le domaine de la chimie quantique.

IV.2. Fonctions Gaussiennes (GTO)

Les fonctions gaussiennes sont largement utilisées, très populaires en chimie quantique, spécialement pour les calculs ab initio [22]. Ces fonctions présentent une propriété essentielle : le produit de deux Gaussiennes est aussi une Gaussienne [23]. Cette propriété permet de faciliter considérablement le calcul d'intégrales moléculaires

multicentriques. Cependant de telles fonctions n'ont pas un comportement physique tout à fait satisfaisant. En effet, contrairement aux STO les fonctions GTO reproduisent mal la région proche du noyau, et les grandes distances. Huzinaga[24]a donné une impulsion déterminante aux calculs sur les bases de Gaussiennes, en considérant une combinaison de plusieurs OA gaussiennes (GTO) (comme fonctions de base) pour reproduire une orbitale atomique OA de Slater (STO). Cela veut dire que le nombre de fonctions nécessaires pour atteindre l'énergie HF sur une base GTO est beaucoup plus élevé sur une base STO [24]. Ces fonctions sont appelées « fonctions gaussiennes contractées ».

IV.3. Bases de fonctions contractées

Dans une base de fonctions Gaussiennes contractées (CGTO : Contracted Gaussian Type Orbital), chaque fonction est une combinaison linéaire de Gaussiennes. On utilise n Gaussiennes pour produire une STO.

La base STO-3G, aussi appelée « base minimale d'orbitale atomique » est la plus simple des bases gaussiennes. Cela signifie que les orbitales de type Slater (STO) sont représentées par trois fonctions gaussiennes.

La base 3-21G dans laquelle les orbitales de cœur (couches internes) sont exprimées par une contraction de 3 gaussiennes primitives. Les orbitales de la couche de valence sont réparties en deux groupes : les orbitales proches du noyau sont décrites par une contraction de 2 primitives, et les orbitales éloignées par une seule gaussienne primitive.

En effet, pour une plus grande flexibilité, il faut tenir compte du fait que, dans la molécule, les atomes subissent des distorsions dues à l'environnement. Ce phénomène peut être pris en compte en incluant dans la base atomique des fonctions supplémentaires dites de polarisation (déformation du nuage électronique).

IV.4. Fonctions de polarisation (F.P)

Les fonctions de polarisation doivent augmenter la flexibilité de la base utilisée et donc, permettre la description de la déformation des orbitales de valence lors de la formation de la molécule.

Alors, l'écriture d'une base de fonctions Gaussiennes de polarisation sera marquée par l'ajout d'un astérisque sur cette base (par exemple 6-31G*), qui est la dénomination la plus ancienne. Et dans une désignation plus récente, le type de la fonction ajoutée est explicitement donné : 6-31G(d), cela signifie ainsi qu'un jeu de fonctions « d » a été ajouté à tous les atomes (sauf H) dans la molécule, si on ajoute à cette base la lettre P alors la base sera nommée 6-31G** ou 6-31G(p,d), cela signifie qu'un jeu de fonctions « p » a été ajouté aux hydrogènes et que des fonctions « d » ont été ajoutées aux autres atomes.

Un autre type de fonctions doit obligatoirement étoffer la base d'orbitales atomiques à chaque fois que le phénomène physique décrivant la propriété étudiée nécessite une bonne description de l'espace situé au-delà des orbitales de valence (espace diffus): ce sont les fonctions diffuses [23].

IV.5. Fonctions diffuses

Ces fonctions sont généralement non contractées, elles augmentent la taille du nuage électronique, la présence d'orbitales diffuses est indispensable dès lors que le calcul est relatif à des espèces ayant des doublets libres et/ou chargés négativement [25]. Celles-ci sont caractérisées par des faibles exposants et permettent aux électrons de se trouver loin du noyau ce qui est particulièrement important pour les calculs des anions afin de réduire les répulsions inter-électroniques. Plusieurs méthodes de détermination de ces exposants ont été proposées. Ainsi, Dunning [26] et Huzinaga [24] ont proposé des exposants de diffuses de type p (autres bases gaussiennes).

Les orbitales diffuses, sont désignées par le signe (+). Par exemple la base 6-31+G* désigne une base 6-31G avec des orbitales diffuses (+), et de polarisation sur

les atomes lourds (*); si on ajoute un deuxième signe (+) la base sera 6-311++G* avec des orbitales diffuses sur tous les atomes, et des orbitales de polarisation uniquement sur les atomes lourds.

Bibliographie

- [1]: E. Schrödinger , Ann. Physik ,**79**, 361 (1926)
- [2]: M .Born et J.R. Oppenheimer, Ann. Physik, **84**, 457 (1927)
- [3]: D.R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc., **24**, 89 (1928)
- [4]: J.C.Slater, Phys. Rev., **35**, 509 (1930)ibid., **34**, 1293 (1929)
- [5]: V. Fock, Z. Physik, **61**, 126 (1930)
- [6]: C.C.J.Roothaan, Rev.Mod.Phys., **23**,69 (1951)
- [7]: G.G.Hall, Proc.Roy.Soc.,**A205** , 541 (1951)
- [8]: J.A Pople et D.L.Bevridge, « Approximate Molecular Orbital Theory » , Mc Graw-Hill, New York (1970), p 12-13
- [9]: L.C.Allen and A.M.Karro, Rev.Mod.Phys., **32**, 275 (1960)
- [10]: J.C.Slater, « The Self Consistent Field For Molecules solids », vol. 4, p.60 , Mc Graw-Hill Book Company, New York (1974)
- [11]: P.Hohenberg and W.Kohn, Phys.Rev.,**136**, B864 (1964)
- [12]: W.Kohn and L.J.Sham, Phys.Rev., **140**, A1133 (1964)
- [13]: P.A.M.Dirac, Proc.Cambridge Philos. Soc., **26**, 376 (1930)
- [14]: S.J.Vosko, L.Wilk and M.Nusair, Can.J.Phys., **58**, 1200 (1980)
- [15]: J.P.Perdew and Y.Wang, Phys. Rev., **33**, B8800 (1986)
- [16]: A.D.Becke, Phys.Rev., **38**, B3098 (1988)
- [17]: C.Lee, W.Yang and R.G.Parr, Phys.Rev., **37**, B785 (1988)
- [18]: A.D.Becke, J.Chem.Phys., **98**, 1372 (1992)
- [19]: A.D.Becke, J.Chem.Phys., **98**, 5648 (1993)
- [20]: J. C. Slater, *J. Chem. Phys.* , vol. 36, p. 57, 1930.
- [21]: S. Boys, *Proc. Roy. Soc*, vol. A200, p. 542, 1950.
- [22]: E. E. Clementi, «Modern Techniques in Computational Chemistry,» *MOTECCTM89, (ESCOM,Leiden)*, 1989.

[23] : S. Azizi, « these de magister de chimie minerale " etudes theoriques es interactions entre l'ion oxonium et l'ion hydroxyde",» université de tlemcen, tlemcen, 1994-1995.

[24] : S. Huzinaga, *J. Chem. Phys*, vol. 42, p. 1293, 1965.

[25] : F. Driessler, R. Ahlrichs, V.Staemmler, W.Kutzelnigg, *Theoret. Chim. Acta*, vol. 30, p. 315, 1937.

[26] : T. H. Dunning, *J. Chem. Phys*, vol. 55, p. 716, 1971.

Chapitre III :
Résultats et discussions

I. Introduction

Pour comprendre comment s'adsorbe HCN sur la surface de glace, nous avons d'abord modéliser la surface de glace d'eau en la représentant par un cluster constitué de six molécules d'eau, $(\text{H}_2\text{O})_6$. La structure optimisée de ce cluster est donnée sur la figure III.1. Les six molécules d'eau sont liées entre elles par le biais de liaisons hydrogènes, les molécules H_2O jouent alors un double rôle : accepteur et donneur de proton. De même, pour le cyanure d'hydrogène, HCN, nous avons optimisé sa géométrie et la structure obtenue est illustrée sur la figure III.2.

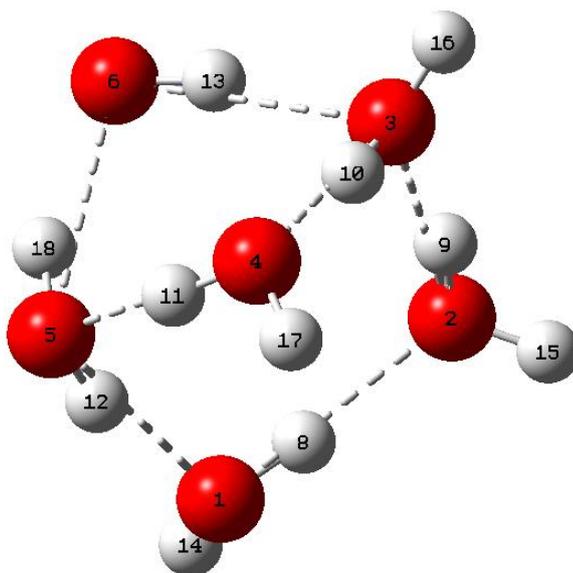


Figure III.1 : Représentation d'un cluster de glace d'eau $(\text{H}_2\text{O})_6$

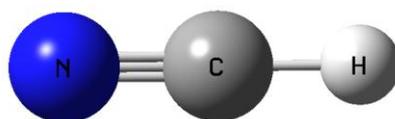


Figure III.2 : Représentation de la structure de HCN.

II. Méthodes de calculs

L'ensemble des calculs, effectués dans ce travail, sont réalisés en employant deux méthodes quantiques : la méthode Hartree-Fock, HF, [1] et la Théorie de la fonctionnelle de la Densité (DFT) dans son option B3LYP [2,3], ces méthodes sont implantées dans la chaîne de programmes Gaussian09 [4]. Les bases 6-31G, 6-31+G* et 6-311++G** sont employées pour l'ensemble des calculs.

III. Résultats et discussions

III.1. Fragments isolés

Dans le tableau 1 sont consignées les valeurs des énergies correspondantes aux fragments isolés, en l'occurrence HCN et (H₂O)₆, ces valeurs sont obtenues en effectuant des optimisations complètes de géométries.

Tableau 1 : Energies, en (u.a), de HCN et (H₂O)₆ isolés obtenues en HF et DFT/B3LYP.

	HF			DFT/B3LYP		
	6-31G	6-31+G*	6-311++G**	6-31G	6-31+G*	6-311++G**
CN	-92.8283156	-92.8786346	-92.9014695	-93.3924882	-93.4286170	-93.4545043
H₂O)₆	-456.0189811	-456.1740999	-456.3806224	-458.4651967	-458.6209092	-458.8286336

[5]: a) en SCF : $E_{\text{HCN}} = -92.898724$ (u.a)

b) en PW91PW91: $E_{\text{HCN}} = -93.415761$ (u.a)

La comparaison de ces résultats à ceux de la littérature, montre que les deux méthodes sont fiables et reproduisent bien les énergies notamment en utilisant les bases 6-31+G* et 6-311++G**.

Les paramètres géométriques relatifs à HCN et $(\text{H}_2\text{O})_6$ isolés, sont présentés respectivement dans les tableaux 2 et 3 suivants :

Tableau 2 : Paramètres géométriques de HCN obtenus en HF et DFT/B3LYP (Les longueurs de liaison en Å et les angles en degrés).

Méthode	HF			DFT/B3LYP			Référence [5]
	6-31G	6-31+G*	6-311++G**	6-31G	6-31+G*	6-311++G**	
H-C	1.053	1.060	1.058	1.067	1.071	1.067	1.067 ^a 1.065 ^b
C-N	1.144	1.133	1.127	1.168	1.157	1.149	1.166 ^a 1.153 ^b
H-C-N	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	

[5]: ^a : valeurs issues au niveau CCSD(T)

^b : valeurs expérimentales.

Tableau 3 : Paramètres géométriques de (H₂O)₆ obtenus en HF et DFT/B3LYP (Les longueurs de liaison en Å et les angles en degrés).

Méthode		HF			DFT/B3LYP		
		6-31G	6-31+G*	6-311++G**	6-31G	6-31+G*	6-311++G**
	O ₁ -O ₂	2.744	2.923	2.950	2.645	2.802	2.814
	O ₂ -O ₃	2.674	2.856	2.874	2.542	2.747	2.750
	O ₃ -O ₄	2.619	2.801	2.815	2.472	2.679	2.677
	O ₄ -O ₅	2.610	2.790	2.803	2.478	2.661	2.659
	O ₅ -O ₆	2.855	2.977	3.023	2.711	2.845	2.873
	O ₆ -O ₃	2.960	3.004	3.061	2.792	2.850	2.879
	O ₁ -H ₈	0.965	0.956	0.949	1.005	0.987	0.979
	O ₂ -H ₉	0.968	0.956	0.950	1.021	0.985	0.978
	O ₃ -H ₁₀	0.981	0.963	0.955	1.064	1.005	0.996
	O ₄ -H ₁₁	0.978	0.963	0.955	1.055	1.004	0.995
	O ₅ -H ₁₂	0.963	0.954	0.948	1.004	0.984	0.977
	O ₆ -H ₁₃	0.955	0.952	0.946	0.988	0.981	0.973
	O ₁ -O ₂ -O ₃	103.363	99.723	101.122	101.716	95.949	97.341
	O ₃ -O ₄ -O ₅	95.048	91.205	92.234	94.895	89.220	90.385
	O ₅ -O ₆ -O ₃	83.058	87.474	83.444	83.001	82.373	82.306
	O ₁ -O ₂ -O ₃ -O ₄	16.285	12.695	13.603	4.631	31.449	29.201
	O ₅ -O ₆ -O ₃ -O ₄	-18.367	-19.010	-19.044	-19.324	-27.232	-26.097

Les paramètres géométriques de HCN, issus par les deux méthodes quantiques, sont en accord avec ceux de la littérature [5].

Dans le but de vérifier si la structure des fragments HCN et (H₂O)₆ est stable, c'est-à-dire qu'elle correspond à un point stationnaire, nous avons effectué des calculs de fréquences de vibrations. Les résultats sont consignés dans le tableau 4.

En examinant ces résultats, nous constatons que toutes les valeurs de fréquences de vibrations sont positives, ce qui confirme que HCN et (H₂O)₆ sont bien stables.

Tableau 4 : Fréquences de vibration (en cm⁻¹) de HCN et (H₂O)₆ isolés obtenues en HF et DFT/B3LYP, dans le mode de vibration fondamental.

Méthode		HF			DFT/B3LYP		
		6-31G	6-31+G*	6-311++G**	6-31G	6-31+G*	6-311++G**
HCN	1	<u>883.1597</u>	<u>878.6972</u>	<u>877.1348</u>	<u>778.3183</u>	<u>748.1123</u>	<u>765.0167</u>
	2	883.1597	878.6972	877.1348	778.3183	748.1123	765.0168
	3	2362.5927	2425.9141	2406.3656	2149.0896	2204.4746	2195.2227
	4	3696.7839	3666.9029	3621.4045	3498.9352	3469.7640	3454.6957
(H ₂ O) ₆	1	<u>36.0944</u>	<u>17.0050</u>	<u>18.1148</u>	<u>54.6506</u>	<u>35.9962</u>	<u>32.7400</u>
	2	60.9720	41.5342	42.6097	66.9378	46.0003	49.3482
	3	78.3377	54.2893	53.4875	96.6188	63.9281	60.6874
	4	88.3746	62.5374	59.0592	104.9535	72.3906	69.9083

III.2. Les complexes (H₂O)₆ ...HCN

D'après notre étude antérieure [6] portant sur les complexes H₂O...HCN et HCN...H₂O, où la molécule d'eau joue le rôle d'accepteur de proton dans le cas du premier complexe alors que pour le deuxième complexe la molécule d'eau est plutôt

donneur de proton, il a été montré que le caractère de H₂O comme accepteur de proton l'emporte. De ce fait les complexes (H₂O)₆ ...HCN sont formés en orientant l'atome H de HCN tour à tour vers les différents atomes O de (H₂O)₆. Après avoir optimisé la géométrie des deux fragments, HCN et (H₂O)₆, nous avons, ensuite, approché l'atome H de HCN tour à tour vers les différents atomes d'oxygène de (H₂O)₆ formant ainsi les complexes (H₂O)₆....HCN. Les trois complexes obtenus en orientant l'atome H vers O₁, O₂ puis O₄, sont notés, respectivement, O₁....HCN, O₂....HCN et O₄....HCN.

III.2.a. Le complexe O₁....HCN

Le complexe obtenu en orientant l'atome H de HCN vers l'atome O₁ du cluster (H₂O)₆, noté O₁....HCN, est représenté sur la figure III.3.

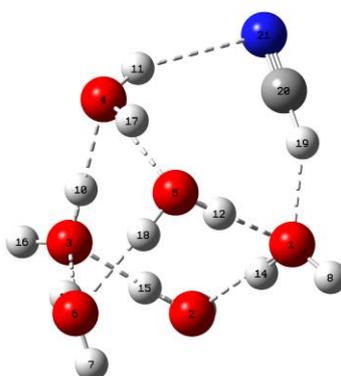


Figure III.3: Représentation du complexe O₁....HCN

Les résultats de l'énergie et des paramètres géométriques relatifs à ce complexe sont regroupés dans les tableaux 5 et 6, respectivement.

Tableau 5 : Energies, en (u.a), du complexe O₁....HCN obtenues en HF et DFT/B3LYP.

HF			DFT/B3LYP	
6-31G	6-31+G*	6-311++G**	6-31+G*	6-311++G**
-548.8567711	-549.0609686	-549.2895646	-552.0573625	-552.2903411

Tableau 6 : Paramètres géométriques du complexe O₁...HCN, obtenus en HF et DFT/B3LYP (Les longueurs de liaison en Å et les angles en degrés).

Méthode		HF			DFT/B3LYP	
		6-31G	6-31+G*	6-311++G**	6-31+G*	6-311++G**
	H ₁₉ -O ₁	1.955	2.113	2.132	1.994	2.019
	N ₂₁ -H ₁₁	2.779	2.731	2.758	2.567	2.574
	H ₁₉ -C ₂₀	1.067	1.067	1.065	1.084	1.079
	C ₂₀ -N ₂₁	1.146	1.134	1.128	1.158	1.150
	O ₁ -O ₂	2.711	2.890	2.902	2.792	2.802
	O ₂ -O ₃	2.685	2.824	2.868	2.705	2.709
	O ₃ -O ₄	2.767	2.903	2.952	2.767	2.776
	O ₄ -O ₅	2.662	3.411	2.891	2.754	2.766
	O ₅ -O ₆	2.738	2.928	2.928	2.832	2.854
	O ₆ -O ₃	2.796	2.915	2.948	2.801	2.827
	O ₁ -H ₁₄	0.973	0.960	0.953	0.992	0.984
	O ₂ -H ₁₅	0.947	0.947	0.949	0.987	0.961
	O ₃ -H ₁₀	0.977	0.963	0.955	1.002	0.993
	O ₄ -H ₁₇	0.969	0.957	0.950	0.990	0.981
	O ₅ -H ₁₂	0.956	0.951	0.945	0.977	0.970
	O ₅ -H ₁₈	0.958	0.953	0.946	0.981	0.973
	O ₆ -H ₇	0.947	0.947	0.940	0.968	0.961
	O ₁ -O ₂ -O ₃	103.980	99.148	102.486	96.275	97.956
	O ₃ -O ₄ -O ₅	71.794	72.408	71.848	72.783	72.824
	O ₁ -O ₂ -O ₃ -O ₄	35.886	37.185	39.518	33.998	32.808
	O ₅ -O ₆ -O ₃ -O ₄	-26.796	-28.080	-27.444	-29.932	-28.078

Dans ce complexe la molécule HCN s'adsorbe sur le cluster (H₂O)₆ en effectuant deux types de liaisons avec le cluster : une liaison hydrogène H...O₁, notée H₁₉-O₁, dont la longueur varie de 1.955 Å à 2.132 Å, et une autre liaison π...H-O établie entre H₁₁-O₄ et la liaison π de N₂₁-C₂₀.

La stabilité d'un tel complexe est vérifiée en effectuant un calcul de fréquences de vibration, les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 7. Ces valeurs de fréquences de vibration témoignent de la stabilité du complexe O₁...HCN du fait qu'elles soient toutes positives.

Tableau 7 : Fréquences de vibration (en cm⁻¹) du complexe O₁...HCN, obtenues en HF et DFT/B3LYP, dans le mode de vibration fondamental.

Méthode		HF			DFT/B3LYP	
		6-31G	6-31+G*	6-311++G**	6-31+G*	6-311++G**
O ₁ ...HCN	1	<u>34.4496</u>	<u>24.0460</u>	<u>28.0758</u>	<u>28.7649</u>	<u>31.1916</u>
	2	36.7074	31.5775	36.1249	38.0767	37.8148
	3	48.6595	41.3291	41.1200	43.9884	43.5644
	4	49.0368	46.5013	43.1719	52.6526	51.7838

III.2.b. Le complexe O₂...HCN

L'atome H de HCN est orienté cette fois ci vers O₂ du cluster (H₂O)₆ comme le montre la figure III.4.

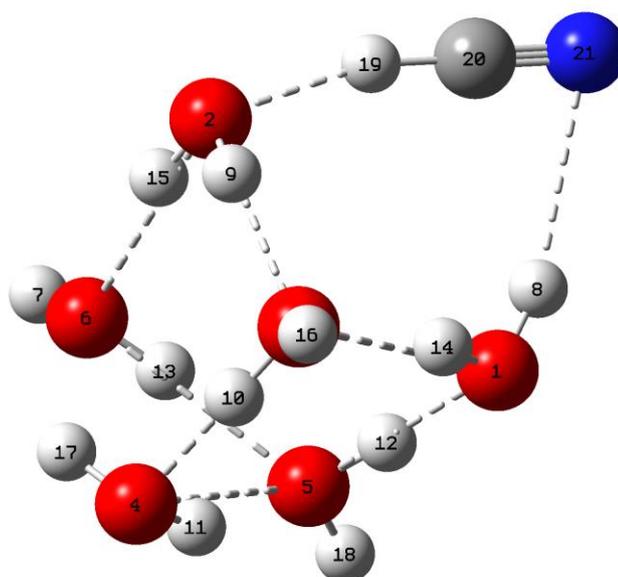


Figure III.4: Représentation du complexe O₂...HCN

Tableau 8 : Energies, en (u.a), du complexe O₂...HCN obtenues en HF et DFT/B3LYP.

HF			DFT/B3LYP (*)		
6-31G	6-31+G*	6-311++G**	6-31G	6-31+G*	6-311++G**
-548.8623396	-549.0635975	-549.2932732	-551.8316024	-551.9296653	-552.2840848

(*) Les calculs en DFT/6-31G et DFT/6-311++G** sont effectués en considérant la géométrie obtenue en HF/6-311++G**.

Tableau 9 : Paramètres géométriques du complexe O₂...HCN, obtenus en HF et DFT/B3LYP (Les longueurs de liaison en Å et les angles en degrés).

Méthode		HF			DFT/B3LYP
		6-31G	6-31+G*	6-311++G**	6-31+G*
	H ₁₉ -O ₂	1.852	2.008	2.047	1.863
	N ₂₁ -H ₈	2.928	2.419	7.090	2.673
	H ₁₉ -C ₂₀	1.076	1.071	1.068	1.105
	C ₂₀ -N ₂₁	1.147	1.134	1.128	1.171
	O ₁ -O ₂	3.489	5.259	3.239	2.816
	O ₂ -O ₃	2.884	4.621	2.987	2.948
	O ₄ -O ₅	2.801	2.832	2.988	2.835
	O ₅ -O ₆	2.778	3.050	2.924	2.813
	O ₁ -H ₁₄	0.963	0.956	0.948	0.997
	O ₂ -H ₁₅	0.958	0.959	0.948	0.991
	O ₂ -H ₉	0.956	0.947	0.946	0.989
	O ₃ -H ₁₀	0.974	0.954	0.953	1.012
	O ₆ -H ₁₃	0.965	0.951	0.941	0.996
	O ₅ -O ₆ -O ₂	94.198	120.321	95.448	94.540
	O ₁ -O ₃ -O ₄ -O ₅	-6.375	-13.059	-0.263	-14.998
	O ₁ -O ₃ -O ₂ -O ₅	42.91652	44.460	44.144	45.098

Comme pour le complexe précédent, la molécule HCN établit deux types de liaisons avec le cluster (H₂O)₆ dans le cas de O₂...HCN. La longueur de la liaison H₁₉-O₂ varie de 1.852 Å à 2.047Å, alors que la valeur de la longueur de liaison N₂₁-H₈ est, au minimum, de 2.419 Å et peut atteindre 2.928Å. Néanmoins, une exception est observée concernant cette dernière liaison au niveau HF/6-311++G**, puisque la longueur de liaison N₂₁-H₈ est de 7.090 Å.

L'analyse des valeurs des fréquences de vibrations relatives à ce complexe (voir tableau 10), montre que contrairement à la B3LYP, la méthode Hartree-Fock remet complètement en cause la stabilité du complexe O₂...HCN. Toutes les fréquences de vibration obtenues par cette dernière méthode sont négatives.

Tableau 10 : Fréquences de vibration (en cm⁻¹) du complexe O₂...HCN, obtenues en HF et DFT/B3LYP, dans le mode de vibration fondamental.

Méthode		HF			DFT/B3LYP
		6-31G	6-31+G*	6-311++G**	6-31+G*
O ₂ ...HCN	1	-940.5014	-853.1411	-828.1145	<u>34.8717</u>
	2	-518.4628	-462.9012	-450.6426	41.7100
	3	-340.8217	-293.5094	-262.8286	54.5840
	4	-196.2926	-258.0059	-184.6138	70.1268

III.2.c. Le complexe O₄...HCN

Lorsque nous orientons l'atome H de HCN vers O₄ de (H₂O)₆, nous obtenons le complexe O₄...HCN (voir la figure III.5). Comme nous pouvons le constater, la molécule HCN ne forme qu'une seule liaison d'hydrogène avec (H₂O)₆

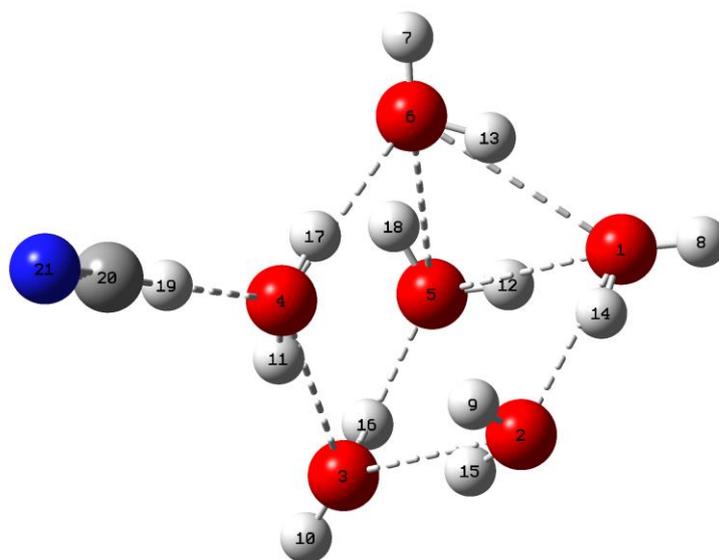


Figure III.5: Représentation du complexe $O_4\dots HCN$

Les différents résultats obtenus, aussi bien de l'énergie, de la géométrie ainsi que les fréquences de vibration, sont consignés dans les tableaux suivants.

Tableau 11 : Energies, en (u.a), du complexe $O_4\dots HCN$ obtenues en HF et DFT/B3LYP.

HF			DFT/B3LYP ^(*)		
6-31G	6-31+G*	6-311++G**	6-31G	6-31+G*	6-311++G**
-548.8456364	-549.0650709	-549.2930918	-551.8316016	-552.0447885	-552.2839325

^(*) La géométrie est celle obtenue en HF/6-311++G**.

Tableau 12 : Paramètres géométriques du complexe O₄...HCN, obtenus en HF (Les longueurs de liaison en Å et les angles en degrés).

Méthode		HF		
		6-31G	6-31+G*	6-311++G**
	H ₁₉ -O ₄	1.889	2.048	2.052
	H ₁₉ -C ₂₀	1.071	1.069	1.068
	C ₂₀ -N ₂₁	1.146	1.134	1.128
	O ₁ -O ₂	4.640	2.862	2.886
	O ₃ -O ₄	2.919	2.989	3.031
	O ₄ -O ₆	2.709	2.960	3.008
	O ₆ -O ₅	4.150	3.019	3.061
	O ₅ -O ₃	2.643	2.820	2.836
	O ₅ -O ₁	2.777	2.988	3.025
	O ₁ -H ₁₄	0.963	0.963	0.955
	O ₂ -H ₉	0.957	0.951	0.943
	O ₃ -H ₁₆	0.948	0.961	0.953
	O ₄ -H ₁₁	0.957	0.953	0.946
	O ₄ -H ₁₇	0.966	0.954	0.947
	O ₁ -O ₅ -O ₃	61.048	91.383	91.398
	O ₃ -O ₄ -O ₆	88.820	91.670	91.421
	O ₆ -O ₅ -O ₃	66.713	93.868	94.220
	O ₁ -O ₂ -O ₃ -O ₄	-98.928	-89.195	-88.852
	O ₁ -O ₂ -O ₃ -O ₅	-53.266	-0.614	-0.490

Tableau 13 : Fréquences de vibration (en cm^{-1}) du complexe $\text{O}_4\text{...HCN}$, obtenues en HF, dans le mode de vibration fondamental.

Méthode		HF		
		6-31G	6-31+G*	6-311++G**
$\text{O}_4\text{...HCN}$	1	<u>13.6007</u>	<u>11.3229</u>	<u>10.4921</u>
	2	20.6568	22.2621	20.7559
	3	26.8097	59.8778	52.6062
	4	44.1279	63.4748	55.2976

L'analyse des résultats des fréquences de vibration nous permet de conclure que le complexe $\text{O}_4\text{...HCN}$ est stable.

III.3. La stabilité relative des complexes $(\text{H}_2\text{O})_6 \text{...HCN}$

Dans le tableau 14, nous rappelons les valeurs des énergies des deux complexes stables, en l'occurrence $\text{O}_1\text{...HCN}$ et $\text{O}_4\text{...HCN}$, ces valeurs sont calculées au niveau HF. La comparaison de la stabilité relative de ces complexes montre qu'en se fiant aux énergies obtenues au niveau HF, le complexe $\text{O}_4\text{...HCN}$ est plus stable que son homologue $\text{O}_1\text{...HCN}$ puisqu'il présente une énergie relativement plus basse. Néanmoins, une exception est enregistrée en employant la base 6-31G.

Tableau 14 : Energies, en (u.a), des deux complexes O₁...HCN et O₄...HCN, obtenues en HF.

Méthode	HF		
	6-31G	6-31+G*	6-311++G**
O ₁ ...HCN	-548.8567711	-549.0609686	-549.2895646
O ₄ ...HCN	-548.8456364	-549.0650709	-549.2930918

IV. Caractérisation de la liaison hydrogène liant les deux fragments du complexe (H₂O)₆ ...HCN

IV.1. Aspect géométrique

En général, la formation de la liaison hydrogène entre un atome d'hydrogène et un atome accepteur, A, (dans notre cas c'est l'atome O) provoque une élongation de la liaison H-D, D étant l'atome donneur auquel est lié l'atome H (dans notre cas c'est l'atome C). Cette élongation est due au transfert de charge qui s'effectue du doublet non liant de l'atome A vers la liaison antiliante σ^* de H-D. La liaison hydrogène se caractérise par une directivité qui se traduit par un angle de liaison D-H...A proche de 180°. Nous présentons dans le tableau 15 quelques paramètres géométriques caractérisant la liaison hydrogène qui s'établit entre HCN et le complexe (H₂O)₆.

Tableau 15: Longueur de liaison, en Å, et angles de liaison, en degrés, pour le fragment H₂O...H dans les complexes O₁...HCN et O₄...HCN obtenus en HF/6-311++G**.

	r_{C-H}	r_{O...H}	C-H...O
HCN	1.058	--	--
O₁...HCN	1.066	2.132	157.152
O₄...HCN	1.068	2.053	179.586

Nous constatons que la longueur de la liaison C-H de HCN comparée à celle de l'état isolé s'allonge dans les complexes. Cet allongement est plus prononcé dans le cas du complexe O₄...HCN. La longueur de la liaison hydrogène varie de 2.132 Å à 2.053 Å pour les deux complexes, ces valeurs sont concordantes avec celles de la littérature [7]. D'après les valeurs de l'angle C-H...O, les trois atomes C, H et O sont alignés dans le cas du complexe O₄...HCN, tant dis que une déviation de près de 20° est observée dans le cas du complexe O₁...HCN.

IV.2. Aspect énergétique

La liaison hydrogène s'établit généralement entre 2.4 à 9.6 Kcal/mol (10 à 40 KJ/mol) [5] se qui les rend plus fortes que les liaisons Van Der Waals habituelles (autour de 1 à 4 KJ/mol) mais encore nettement plus faibles que les liaisons covalentes (200 à 800 KJ/mol).

Nous avons calculé l'énergie de liaison, E_L, établie entre les deux fragments (HCN et (H₂O)₆) pour former les deux complexes stables O₁...HCN et O₄...HCN. L'énergie E_L est calculée suivant la formule suivante :

$$E_L = E(\text{complexe}) - [(E_{\text{HCN}}) + (E_{\text{(H}_2\text{O)}_6})]$$

Les résultats sont présentés dans le tableau suivant.

Tableau 16 : L'énergie de liaison, E_L , (en Kcal/mol) calculée au niveau HF pour les complexes $O_1...HCN$ et $O_4...HCN$.

	HF		
	6-31G	6-31+G*	6-311++G**
$O_1...HCN$	5.94	5.17	4.69
$O_4...HCN$	1.04	7.74	6.90

(1 u.a = 627.509 Kcal/mol)

L'ensemble des énergies de liaisons varient de 4.69 Kcal/mol à 7.74 Kcal/mol, ce qui confirme l'établissement d'une liaison de type hydrogène entre HCN et $(H_2O)_6$. L'analyse de ces résultats montre que le complexe $O_4...HCN$ présente des énergies de liaison plus élevées que celles du complexe $O_1...HCN$, ce qui réconforte le résultat de la stabilité relative des deux complexes qui est en faveur de $O_4...HCN$.

IV.3. Aspect spectroscopique

La valeur de la fréquence de vibration de la liaison H-D à l'état isolé diminue quand la liaison hydrogène est établie dans les complexes. Ce phénomène est dû à l'établissement de la liaison hydrogène qui provoque une élongation de la liaison H-D due au transfert de charge, entraînant un affaiblissement et un déplacement vers les basses fréquences de la vibration. Nous présentons les fréquences de vibration harmoniques relatives à HCN, dans le mode de vibration fondamental, à l'état complexé et à l'état isolé pour comparaison (voir tableau 17).

Tableau 17: Fréquences de vibration harmoniques (en cm^{-1}) correspondantes à HCN, dans le mode de vibration fondamental, à l'état isolé et à l'état complexé, obtenues en HF/6-311++G**.

	$\nu_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{C-N}}$	ν_{HCN}
HCN ^a	3621.40	2406.36	877.13
O₁...HCN	3523.32	2389.87	975.62
O₄...HCN	3486.13	2383.91	984.93

^a valeurs expérimentales en cm^{-1} : $\nu_{\text{C-H}} = 3311$ $\nu_{\text{C-N}} = 2096$

En comparant d'abord les valeurs de fréquences de vibration relatives à HCN isolé, aux valeurs expérimentales consignées en bas du tableau ci-dessus, nous constatons une concordance entre l'expérience et la méthode HF dans la prédiction de ces fréquences de vibration. Les trois modes de vibration, $\nu_{\text{C-H}}$, $\nu_{\text{C-N}}$ et ν_{HCN} varient considérablement en passant de l'état isolé à l'état de complexe, en particulier les fréquences de vibration $\nu_{\text{C-H}}$ qui diminuent lorsque HCN passe d'un état isolé à un état de complexe. Ces complexes présentent un effet bathochrome (déplacement vers les grandes longueurs d'onde) dû à l'élongation de la liaison CH.

Bibliographie

- [1]: D.R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc., **24**, 89 (1928).
- [2]: A.D. Becke, J. Chem. Phys. 98 (1993) 5648.
- [3]: C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev. B 37 (1998) 785.
- [4]: Gaussian 09, Revision A.02, 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, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [5]: N.Djebra-Belmessaoud, thèse de Doctorat, Université USTHB (2011).
- [6]: N.Djebra-Belmessaoud, M.Nait Achour, G.Berthier, R.Savinelli, Journal of Molecular Structure (THEOCHEM), **941**, 85 (2010).
- [7]: F. Cavillon, thèse, Université de Lille1 (2004).

Conclusion générale

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude des interactions susceptibles de se produire entre HCN et la glace interstellaire représenté par le cluster $(\text{H}_2\text{O})_6$. Les complexes ainsi formés en orientant l'atome H de HCN vers les différents atomes O du cluster, sont notés $\text{O}_1\text{...HCN}$; $\text{O}_2\text{...HCN}$ et $\text{O}_4\text{...HCN}$. Les calculs des différents paramètres sont effectués aux deux niveaux théoriques, Hartree Fock (HF) et DFT/B3LYP.

Nos résultats montrent que dans le cluster, $(\text{H}_2\text{O})_6$, les molécules d'eau jouent un double rôle d'accepteur et de donneur de proton. Dans le cas des complexes, HCN réagit de deux façons différentes pour se lier avec $(\text{H}_2\text{O})_6$: soit en engageant deux types de liaisons (liaison hydrogène et liaison $\pi\text{...H-O}$), comme dans le cas de $\text{O}_1\text{...HCN}$ et $\text{O}_2\text{...HCN}$, ou bien en se liant uniquement avec une liaison hydrogène comme dans le cas de $\text{O}_4\text{...HCN}$.

La liaison hydrogène établie entre HCN et $(\text{H}_2\text{O})_6$ pour former les complexes, est confirmée et caractérisée en considérant les trois aspects : énergétique ; géométrique et spectroscopique.

De la comparaison de la stabilité relative des différents complexes, nous concluons que le complexe $\text{O}_4\text{...HCN}$ est le plus stable. Ce qui implique que l'adsorption de HCN sur les surfaces de glace se fait de préférence en engageant un seul atome (l'atome H) dans l'établissement de la liaison hydrogène avec l'adsorbant.

Des calculs plus poussés, en employant d'autres méthodes théoriques, seront utiles pour affiner les résultats issus de ce travail.