



Université
de Toulouse

THESE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse III - Paul Sabatier

Spécialité : ASTROCHIMIE

Présentée et soutenue par Baptiste JOALLAND
Le 21 Mars 2011

Titre :

*Coordination du silicium aux hydrocarbures aromatiques polycycliques :
Modélisations et expériences dans les conditions du milieu interstellaire*

Jury :

Bruno Chaudret	Président
Marie-Pierre Gageot	Rapporteur
Françoise Pauzat	Rapporteur
Robert Georges	Examineur
Christine Joblin	Examineur
Claude Pouchan	Examineur
Aude Simon	Directeur de thèse
Colin Marsden	co-Directeur de thèse

Ecole doctorale : Sciences de l'Univers, de l'Environnement et de l'Espace
Unités de recherche : Institut de Recherche en Astrophysique et Planétologie
Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques
Directeurs de Thèse : Aude Simon et Colin Marsden

Université Toulouse III - Paul Sabatier
U.F.R Physique, Chimie, Automatique

THESE

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Toulouse
délivré par l'Université Toulouse III - Paul Sabatier

Spécialité

ASTROCHIMIE

présentée à l'Institut de Recherche en Astrophysique et Planétologie

par

Baptiste Joalland

**Coordination du silicium aux hydrocarbures aromatiques polycycliques :
modélisations et expériences dans les conditions du milieu interstellaire**

Commission d'examen :

Bruno Chaudret	Président
Marie-Pierre Gageot	Rapporteur
Françoise Pauzat	Rapporteur
Robert Georges	Examineur
Christine Joblin	Examineur
Claude Pouchan	Examineur
Aude Simon	Directeur de thèse
Colin J. Marsden	co-Directeur de thèse

(...)

Così avviene, dunque, che ogni elemento dica qualcosa a qualcuno (a ciascuno una cosa diversa), come le valli o le spiagge visitate in giovinezza : si deve forse fare un'eccezione per il carbonio, perché dice tutto a tutti, e cioè non è specifico, allo stesso modo che Adamo non è specifico come antenato ; a meno che non si ritrovi oggi (perché no ?) il chimico-stilista che dedicato la sua vita alla graphite o al diamante. Eppure, proprio verso il carbonio ho un vecchio debito, contratto in giorni per me risolutivi. Al carbonio, elemento della vita, era rivolto il mio primo sogno letterario, insistentemente sognato in un'ora e in un luogo nei quali la mia vita non valeva molto : ecco, volevo raccontare la storia di un atomo di carbonio.

(...)

Primo Levi, *Il sistema periodico*

Ce manuscrit est dédié à mon père, *Yannick*.

Table des matières

1	Contexte général et problématique	9
1.1	Le cycle cosmique	10
1.2	Le milieu interstellaire	11
1.2.1	Le gaz	11
1.2.2	La poussière	12
1.3	Les PAH interstellaires	14
1.3.1	L'hypothèse PAH	17
1.3.2	Photophysique d'un PAH interstellaire	18
1.3.3	Interprétation du spectre des AIB	19
1.4	L'hypothèse d'une chimie organométallique interstellaire	23
1.5	Complexes π [SiPAH] ⁺ : état de l'art	25
1.6	Présentation de la thèse	26
2	Structure électronique et calculs <i>ab initio</i>	29
2.1	Formalisme du problème à N électrons	30
2.2	Éléments de matrice	32
2.3	Les équations Hartree-Fock	33
2.4	Approximation LCAO	34
2.5	Jeux de bases atomiques	36
2.5.1	Types de bases	36
2.5.2	Construction d'un jeu de bases	37
2.5.3	Erreur de superposition de base	37
2.6	Les méthodes <i>post</i> Hartree-Fock	37
2.6.1	Approche Coupled Cluster	39
2.6.2	Théorie des perturbations	40
2.6.3	Méthodes multi-référentielles	43
2.7	Théorie de la fonctionnelle de la densité	44
2.7.1	Principes fondamentaux	44
2.7.2	Approximations du potentiel d'échange-corrélation	46
2.8	Discussion	47
3	Propriétés physico-chimiques des complexes π [SiPAH]^{0/+}	49
3.1	Optimisation des structures	50
3.2	Approximation harmonique	51
3.3	Potentils d'ionisation	52

3.4	SiC ₆ H ₆ : isométrie	55
3.5	Comparaisons avec Fe et Mg dans les complexes π ionisés	61
3.6	Les complexes π [SiPAH] ^{0/+}	63
3.6.1	Structures et énergétique	63
3.6.2	Nature de la liaison Si-PAH	64
3.6.3	Spectres harmoniques dans l'IR-moyen	69
3.6.4	Implications astrophysiques	74
3.7	Discussion	77
4	Formation/dissociation des complexes π [SiPAH]⁺	91
4.1	Le système [SiC ₆ H ₆] ⁺	92
4.1.1	Méthodologie	93
4.1.2	Résultats	94
4.2	Le système [SiC ₂₄ H ₁₂] ⁺	96
4.2.1	Méthodologie	97
4.2.2	Résultats	98
4.3	Discussion	100
5	Dynamique moléculaire Born-Oppenheimer et potentiel SCC-DFTB	103
5.1	Dynamique moléculaire Born-Oppenheimer	104
5.1.1	Equations du mouvement	105
5.1.2	Intégration des équations du mouvement	105
5.1.3	Ensembles statistiques	107
5.2	Méthode des liaisons fortes SCC-DFTB	107
5.2.1	Linéarisation des équations de Kohn-Sham	108
5.2.2	Approche DFTB au premier ordre	109
5.2.3	Introduction du terme autocohérent SCC	111
5.3	Discussion	114
6	Spectres IR anharmoniques des complexes π [SiPAH]⁺	115
6.1	Paramétrisation du potentiel SCC-DFTB	116
6.1.1	Surfaces d'énergie potentielle	116
6.1.2	Spectres IR harmoniques	122
6.1.3	Vers les grands complexes π [SiPAH] ⁺	128
6.2	Spectroscopie IR dynamique	133
6.2.1	Calcul des spectres d'absorption IR	133
6.2.2	Description des simulations	135
6.2.3	Spectres IR anharmoniques du complexe [SiC ₁₀ H ₈] ⁺	136
6.2.4	Spectres IR anharmoniques des complexes π [SiPAH] ⁺	140
6.2.5	Facteurs d'anharmonicité	144
6.2.6	Implications astrophysiques	146
6.3	Discussion	149

7 Etude des complexes [SiPAH]⁺ avec PIRENEA	153
7.1 Description de l'expérience	154
7.1.1 L'enceinte expérimentale	154
7.1.2 La cellule ICR	156
7.1.3 L'interface chimie	156
7.1.4 Formation des ions Si ⁺	157
7.1.5 Piégeage	157
7.1.6 Mouvement des ions dans la cellule	157
7.1.7 Excitation et détection	158
7.1.8 Source de coronène	159
7.2 Cinétique du système {Si ⁺ ; C ₂₄ H ₁₂ }	160
7.2.1 Présentation des résultats	160
7.2.2 Interprétation	162
7.3 Photodissociation des complexes [SiPAH] ⁺	165
7.3.1 Algorithme Monte-Carlo cinétique	166
7.3.2 Application aux complexes π [SiPAH] ⁺	167
7.4 Discussion et Perspectives	168
Conclusion	171
Acronymes	175
Bibliographie	188
Résumé	189
Abstract	191

Chapitre 1

Contexte général et problématique

Ce chapitre dresse d'abord un bref état des lieux de ce qu'a révélé l'astronomie infrarouge ces dernières décennies : l'Univers est riche d'une matière complexe en constante évolution. L'accent est mis sur la composante PAH (*Polycyclic Aromatic Hydrocarbon*), des macromolécules peuplant le milieu interstellaire et pouvant contenir jusqu'à 20% du carbone cosmique. L'hypothèse qui constitue le socle des travaux présentés dans ce manuscrit, celle d'une chimie organométallique interstellaire mettant en jeu les PAH et des éléments lourds tels que le fer et le silicium, est ensuite exposée. Ce manuscrit visant à caractériser les propriétés physico-chimiques de complexes π [SiPAH]^{0/+} résultant de la coordination du silicium sur la surface aromatique des PAH, l'état de l'art est fait sur ce type d'édifices moléculaires. Finalement, le plan du manuscrit est présenté.

Aux premiers instants de l'Univers, le modèle du *Big Bang* considère une soupe dense et chaude de matière ionisée sur laquelle les photons, piégés en son sein, n'ont cessé de rebondir. Cet Univers primordial est opaque, et le demeurera jusqu'à ce que son expansion permette aux densités de matière et d'énergie d'être suffisamment faibles pour que les premiers atomes se forment. Par ce découplage matière-lumière, l'Univers est devenu transparent. Nous observons aujourd'hui toute sa complexité.

1.1 Le cycle cosmique

L'hydrogène et l'hélium constituent la majeure partie de la matière que nous connaissons : respectivement 70,4 et 28,1 % en masse. L'atome d'hydrogène est le combustible de la réaction de fusion nucléaire dans le cœur des étoiles de la séquence principale. A la fin de leur vie, les étoiles telles que notre Soleil qui ont brûlé toute leur masse d'hydrogène voient leur cœur se contracter, atteignant des températures de l'ordre de 100 millions de degrés Kelvin (K). Ces étoiles entrent alors dans la branche asymptotique des géantes (*Asymptotic Giant Branch*, AGB), tandis que les plus massives explosent en *supernovæ*.

La chaleur engendrée par la contraction du cœur stellaire donne lieu à deux phénomènes principaux :

- La nucléosynthèse, à partir de l'hélium, des éléments dits lourds, en particulier le carbone et l'oxygène mais aussi l'azote, le fer, le silicium et le magnésium pour ne citer que les plus abondants. Leur masse représente 1,5 % de la matière connue.
- L'éjection des enveloppes atmosphériques de l'étoile, dites enveloppes circumstellaires. La phase atteinte est appelée nébuleuse planétaire : un système composé d'une naine blanche et de couches de matières éjectées qui s'étendent dans l'espace.

L'accumulation de la matière ainsi éjectée conduit à la formation de nuages diffus, qui se rassemblent ensuite en nuages moléculaires plus denses au sein desquels des cœurs froids se forment par effondrement gravitationnel pour donner naissance aux proto-étoiles, futures étoiles encore enfouies au sein des nuages. La dynamique du processus d'effondrement crée un disque protoplanétaire en rotation, dans lequel la formation des planètes est guidée par accréation des débris. La proto-étoile, si elle atteint des températures suffisantes, initiera la fusion nucléaire de l'hydrogène et "vivra" parfois plusieurs milliards d'années dans la séquence principale avant de rejoindre la phase AGB.

Tout au long du cycle cosmique, l'évolution de la matière est intimement liée à celle de son environnement. La connaissance approfondie de l'évolution des propriétés physiques et chimiques de la matière *et* celle des grandes structures qui peuplent les galaxies permettent d'affiner, de manière auto-cohérente, la compréhension de ce qui nous entoure.

1.2 Le milieu interstellaire

Le milieu interstellaire (*InterStellar Medium*, ISM) est ce gigantesque espace galactique laissé vacant par les étoiles. L'éjection des enveloppes circumstellaires et les explosions de *supernovæ* l'enrichissent chimiquement, les enveloppes circumstellaires étant généralement le siège d'une chimie élaborée où molécules et grains sont formés. Cette matière peut ensuite évoluer dans les milieux diffus et les nuages moléculaires.

1.2.1 Le gaz

Species	Mass	Species	Mass	Species	Mass	Species	Mass
H ₂	2	NO	30	HOCO ⁺	45	CH ₃ CONH ₂	59
H ₃ ⁺	3	CF ⁺	31	NH ₂ CHO	45	HNCS	59
CH	13	CH ₃ NH ₂	31	PN	45	C ₅	60
CH ⁺	13	H ₃ CO ⁺	31	AlF	46	CH ₂ OHCHO	60
CH ₂	14	HNO	31	C ₂ H ₅ OH	46	CH ₃ COOH	60
CH ₃	15	CH ₃ OH	32	CH ₃ OCH ₃	46	HCOOCH ₃	60
NH	15	SiH ₄	32	H ₂ CS	46	OCS	60
CH ₄	16	HS	33	HCOOH	46	SiS	60
NH ₂	16	HS ⁺	33	NS	46	C ₅ H	61
NH ₃	17	H ₂ S	34	CH ₃ SH	48	AlCl	62
OH	17	H ₂ S ⁺	34	SO	48	HOCH ₂ CH ₂ OH	62
OH ⁺	17	C ₃	36	SO ⁺	48	HC ₄ N	63
H ₂ O	18	HCl	36	C ₄ H	49	CH ₃ C ₄ H	64
H ₂ O ⁺	18	c-C ₃ H	37	C ₄ H ⁻	49	S ₂	64
NH ₄ ⁺	18	l-C ₃ H	37	NaCN	49	SiC ₃	64
H ₃ O ⁺	19	c-C ₃ H ₂	38	C ₃ N	50	SO ₂	64
HF	20	H ₂ CCC	38	H ₂ CCCC	50	CH ₂ CCHCN	65
C ₂	24	HCCN	39	HCCCCH	50	CH ₃ C ₃ N	65
C ₂ H	25	C ₂ O	40	MgCN	50	C ₃ S	68
C ₂ H ₂	26	CH ₂ CN	40	MgNC	50	FeO	72
CN	26	CH ₃ CCH	40	HC ₃ N	51	C ₆ H	73
CN ⁺	26	SiC	40	HCCNC	51	C ₆ H ⁻	73
HCN	27	CH ₃ CN	41	HNCCC	51	C ₅ N	74
HNC	27	CH ₃ NC	41	c-SiC ₂	52	C ₆ H ₂	74
C ₂ H ₄	28	H ₂ CCO	42	C ₃ O	52	HCCCCCCH	74
CO	28	NH ₂ CN	42	H ₂ C ₃ N ⁺	52	HC ₅ N	75
CO ⁺	28	SiN	42	AlNC	53	KCl	75
H ₂ CN	28	CP	43	CH ₂ CHCN	53	NH ₂ CH ₂ COOH	75
HCNH ⁺	28	HNCO	43	c-H ₂ C ₃ O	54	SiC ₄	76
N ₂ ⁺	28	HNCO ⁻	43	HC ₂ CHO	54	C ₆ H ₆	78
CH ₂ NH	29	c-C ₂ H ₄ O	44	SiCN	54	C ₇ H	85
HCO	29	CH ₃ CHO	44	SiNC	54	CH ₃ C ₆ H	88
HCO ⁺	29	CO ₂	44	CH ₃ CH ₂ CN	55	C ₈ H	97
HN ₂ ⁺	29	CO ₂ ⁺	44	C ₂ S	56	C ₈ H ⁻	97
HOC ⁺	29	CS	44	C ₃ H ₄ O	56	HC ₇ N	99
SiH	29	N ₂ O	44	CH ₃ CH ₂ CHO	58	HC ₉ N	123
CH ₃ CH ₃	30	SiO	44	CH ₃ COCH ₃	58	HC ₁₁ N	147
H ₂ CO	30	HCS ⁺	45	NaCl	58		

Source : <http://www.astrochemistry.net>

99 % de la masse de l'ISM est sous forme de gaz. Les différentes formes chimiques de l'hydrogène conduisent à distinguer trois milieux-types dans l'ISM, caractéristiques des fortes hétérogénéités en termes de température et de densité observées :

- Les régions H II où l'hydrogène est sous forme atomique ionisé ($n_H = [1-10^4] \text{at.cm}^{-3}$; $T = 10^4 \text{K}$). Elles sont proches des étoiles et protègent les autres milieux en écrantant les photons d'énergie supérieure à celle du potentiel d'ionisation de l'hydrogène (13.6 eV).

- Les régions HI où l’hydrogène est sous forme atomique neutre. Ces milieux comprennent les nuages diffus ($n_H = 50 \text{ at.cm}^{-3}$; $T = [10-100] \text{ K}$) et l’espace internuage ($n_H = 0.1 \text{ atome.cm}^{-3}$; $T = 10^4 \text{ K}$). La matière est ici un gaz atomique neutre ou peu ionisé.
- Les milieux denses et froids ($n_H = 10^6 \text{ at.cm}^{-3}$; $T = [10-20] \text{ K}$) où l’hydrogène est essentiellement sous forme moléculaire H_2 . La forte densité de ces régions les protège du champ de rayonnement des étoiles environnantes. Cependant, lorsqu’un nuage dense est suffisamment proche d’une étoile, la surface du nuage irradiée par les photons incidents ultraviolets (UV) et visibles donne lieu à une photo-chimie complexe. Cette interface étoile/nuage dense est appelée région de photo-dissociation (*Photo-Dissociation Region*, PDR).

On compte aujourd’hui plus de 140 molécules détectées en phase gazeuse dans le milieu interstellaire (cf. tableau 1.1). La détection récente de fullerènes (C_{60} et peut-être C_{70}) dans des nébuleuses par réflexion (Sellgren *et al.*, 2010) et des nébuleuses planétaires (Cami *et al.*, 2010) témoigne de l’existence d’édifices moléculaires de plus grande taille, tout en illustrant la richesse et la complexité chimique de ces milieux.

1.2.2 La poussière

La composante de poussières réfractaires, formée à hautes températures et hautes densités dans les enveloppes d’étoiles évoluées, ne représente que 1 % de la masse totale de l’ISM. Elle y joue pourtant un rôle fondamental : catalyse de la formation des molécules, extinction et polarisation du rayonnement stellaire, chauffage du gaz par effet photo-électrique.

INTERACTIONS GAZ/GRAIN

Les interactions gaz/grains sont essentielles dans le milieu interstellaire : elles permettent d’expliquer la formation de molécules telles que H_2 , la molécule la plus abondante dans l’Univers. Dans ce type de réaction à trois corps, les atomes et molécules se collent à la surface des grains par physio- ou chimisorption, migrent à leur surface sous l’effet de la température et peuvent ainsi rencontrer d’autres composés réactifs adsorbés (mécanisme de Langmuir-Hinshelwood) ou entrer en collision avec un réactant en phase gazeuse (mécanisme d’Eley-Rideal). Les grains sont ainsi les catalyseurs de nombreuses réactions chimiques et donc les vecteurs du recyclage de la matière stellaire. De plus, l’énergie des photons UV ne serait transmise au gaz qu’avec une efficacité très faible sans les grains. En effet, les grains, après absorption de photons UV, émettent des électrons chauds qui chauffent le gaz environnant par collisions : c’est l’effet photo-électrique.

EXTINCTION

L’extinction résulte de la combinaison de l’absorption et de la diffusion des photons UV par la poussière. La figure 1.1 montre la dépendance en longueur d’onde de la courbe d’extinction moyenne dans la galaxie (Draine, 2009). Cette dépendance est

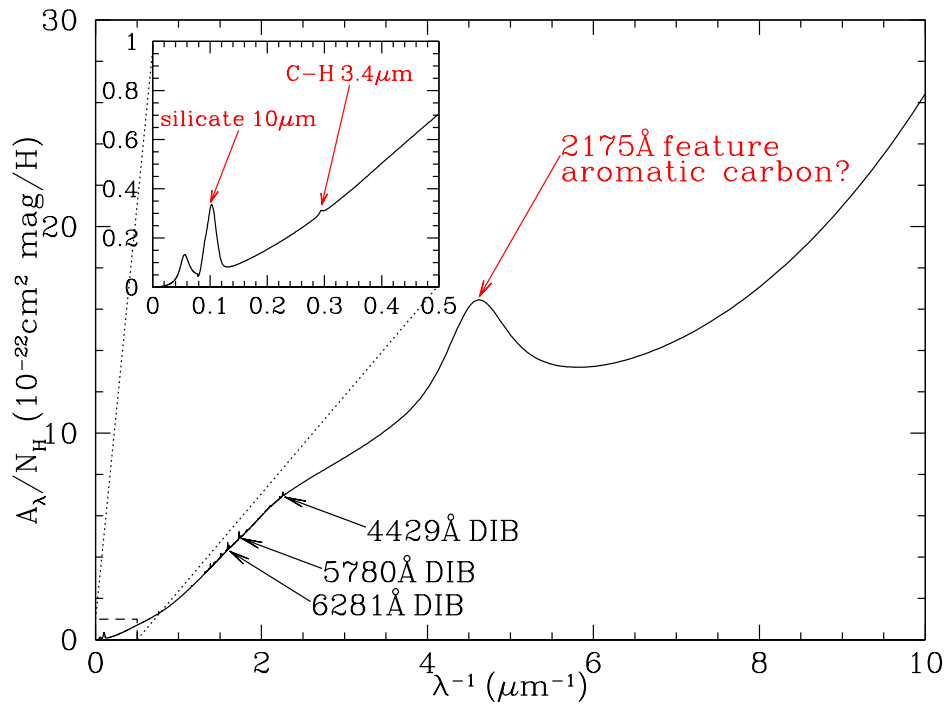


Fig. 1.1: Extinction moyenne due aux poussières dans le milieu interstellaire diffus. Certaines des DIB les plus intenses sont reportées. *Source : Draine (2009)*

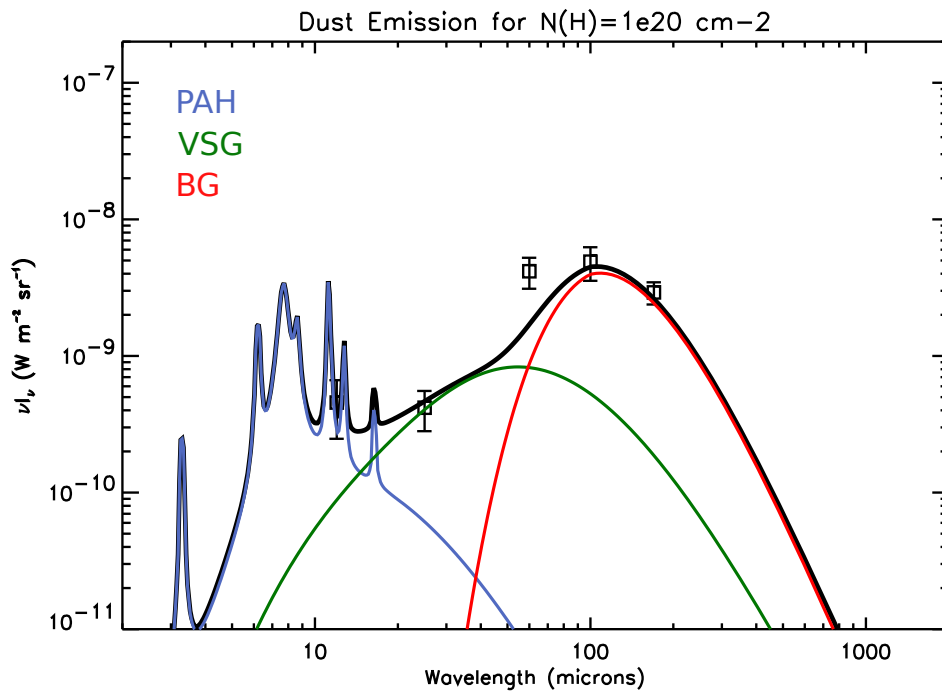


Fig. 1.2: Spectre moyen d'émission du Petit Nuage de Magellan ajusté avec le modèle de Désert *et al.* (1990). *Figure adaptée de Bot et al. (2004).*

utilisée comme traceur des propriétés des grains sur une ligne de visée donnée. Une caractéristique notable est la bande “UV bump” située à 2175 Å, aujourd’hui attribuée par la plupart des auteurs à l’excitation $\pi \rightarrow \pi^*$ de composés aromatiques carbonés, ainsi que la remontée de la courbe d’extinction dans l’UV-lointain. Notons que se superposent à ce profil d’extinction plus de 200 raies d’absorption situées entre 4000 et 13200 Å : les Bandes Interstellaires Diffuses (*Diffuse Interstellar Bands*, DIBs), dont l’origine n’est pas connue [Herbig \(1995\)](#).

EMISSION IR

La plupart de l’énergie absorbée par les poussières est ensuite ré-émise dans l’infrarouge (IR) par émission thermique. ([Désert et al., 1990](#)) ont proposé trois populations de grains pour interpréter cette émission IR (cf. figure 1.2) :

- Les gros grains (*Big Grains*, BG ; $\sim 0.1 \mu\text{m}$) ont une forte capacité thermique et émettent dans l’infrarouge lointain et le sub-millimétrique comme des corps gris à l’équilibre thermique ($\sim 10 \text{ K}$). Ils sont composés essentiellement des silicates, et pourraient être recouverts, selon leur environnement, d’une couche de glace ou d’un manteau de carbone amorphe.
- Les très petits grains (*Very Small Grains*, VSG ; $\sim 10 \text{ nm}$) peuvent atteindre, après absorption d’un photon UV, de hautes températures du fait de leur plus petite taille (chauffage stochastique). Ils sont responsables du continuum d’émission observé entre 20 et 80 μm . Cette population est principalement composée de grains carbonés, avec possibilité pour une composante métallique.
- Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (*Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, PAH ; $\sim 1 \text{ nm}$) sont une famille de macromolécules constituées de cycles carbonés entourés d’atomes d’hydrogène. L’estimation de la température moyenne de ces espèces, chauffées stochastiquement par l’absorption de photons UV, s’élève à $\sim 1000 \text{ K}$. Elles seraient responsables des bandes aromatiques infrarouges (*Aromatic Infrared Bands*, AIB) observées en émission dans le domaine [3-15] μm .

1.3 Les PAH interstellaires

Les PAH sont des molécules planes composées d’un réseau d’atomes de carbone disposés en nid d’abeille, de type graphitique, autour duquel des atomes d’hydrogène sont liés (cf. figure 1.3). En représentation de Lewis, ces molécules, comme la molécule de benzène C_6H_6 , montrent une alternance de liaisons C-C simples et doubles. La combinaison des formes dites mésomères associées à cette alternance de liaisons simples et doubles rend compte d’une délocalisation d’électrons sur tout le squelette carboné : ces électrons π occupent des orbitales moléculaires développées sur la base des orbitales atomiques de valence $2p$ du carbone qui sont orthogonales au plan de la molécule PAH. La délocalisation électronique confère à ces molécules une grande stabilité.

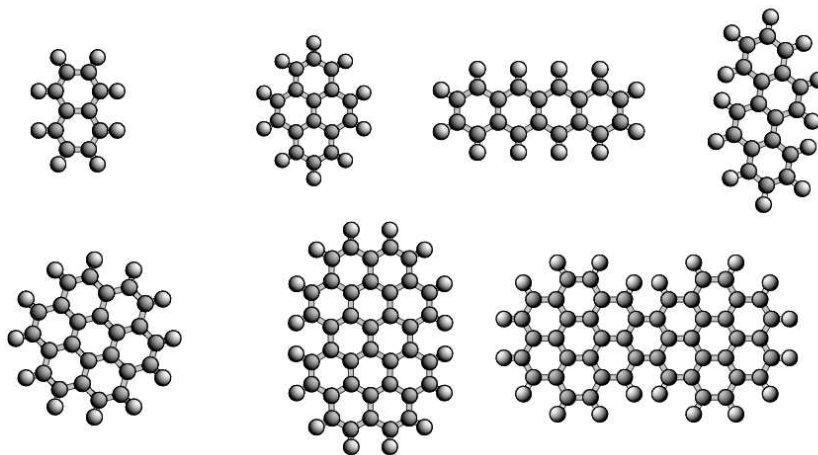


Fig. 1.3: Exemples de molécules PAH. *Haut* : naphthalène $C_{10}H_8$, pyrène $C_{16}H_{10}$, tétracène $C_{18}H_{12}$, chrysène $C_{18}H_{12}$. *Bas* : coronène $C_{24}H_{12}$, circumbiphényl $C_{38}H_{16}$, dicoronylène $C_{48}H_{20}$.

Tab. 1.2: Positions des AIB et attributions à des modes de vibration des PAH. Les termes *solo*, *duo*, *trio*, *quatro* font respectivement référence aux types d'oscillateurs C-H sur un cycle aromatique en fonction de la présence de 1, 2, 3 ou 4 atomes d'hydrogène adjacents.

position		vibration	symbole
λ (μm)	ν (cm^{-1})		
3.3	3030	étirement C-H	ν_{CH}
6.2	1612	étirement C-C	ν_{CC}
7.7	1298	étirement C-C	ν_{CC}
8.6	1163	pliage C-H dans le plan	δ_{CH}
11.3	885	pliage C-H hors plan <i>solo</i>	γ_{CH}
12.7	787	pliage C-H hors plan <i>duo-trio-quatro</i>	γ_{CH}

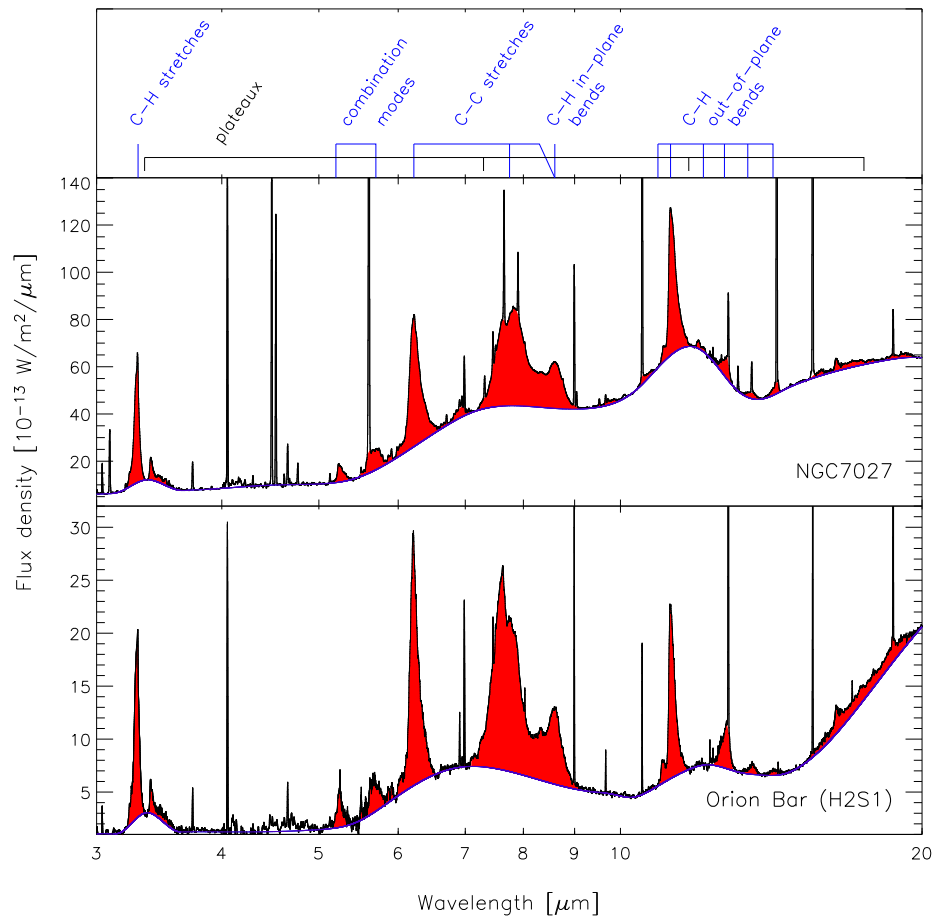


Fig. 1.4: AIB observées dans la Barre d'Orion et dans la nébuleuse planétaire NGC 7027 et attributions aux modes de vibration des PAH. Les raies fines sont dues au gaz atomique ionisé. *Source* : Peeters et al. (2004).

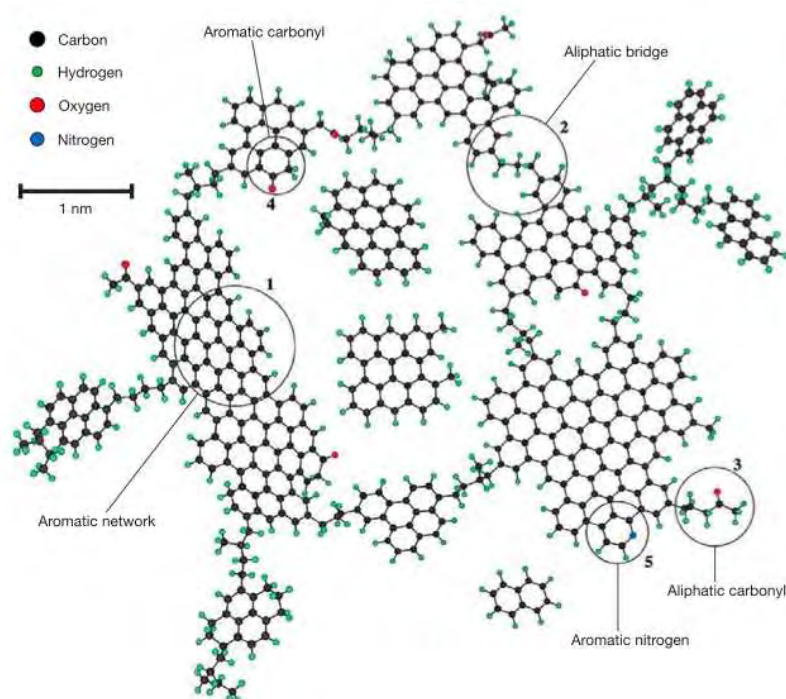


Fig. 1.5: Une poussière interstellaire modèle ($\sim 0.1 \mu\text{m}$) constituée d'un réseau aromatique enrichi de groupements aliphatiques et d'hétéroatomes tels que l'oxygène et l'azote. Parmi les 470 atomes C de cette structure, 400 sont aromatiques et 70 aliphatiques. *Source : Kwok (2004).*

1.3.1 L'hypothèse PAH

L'observation du ciel dans le domaine IR moyen montre l'omniprésence d'une série de bandes d'émission situées à $\sim 3.3, 6.2, 7.7, 8.6, 11.2$ et $12.7 \mu\text{m}$. Ces bandes sont observées dans tout environnement combinant la présence de poussières et de photons UV : nébuleuse planétaire, ISM diffus, nébuleuse par réflexion, disque proto-planétaire mais aussi dans d'autres galaxies. La proposition d'attribuer ces bandes aux PAH, émise par Léger and Puget (1984) et Allamandola *et al.* (1985), fait aujourd'hui consensus, et ce pour deux principales raisons. La première, de nature énergétique, est basée sur le mécanisme de chauffage stochastique proposé par Sellgren (1984) : l'absorption d'un photon UV unique doit impliquer une forte variation de l'énergie thermique des porteurs des AIB, limitant ainsi leur capacité calorifique à celle d'espèces de taille nanométrique. La seconde est spectroscopique, et provient de l'accord entre les positions des AIB et les fréquences de vibration des PAH (cf. tableau 1.2).

La figure 1.4 présente ces bandes observées dans la Barre d'Orion et la nébuleuse NGC 7027, ainsi que leurs correspondances avec les modes de vibration des PAH. Les intensités relatives, les positions et les formes des AIB montrent une forte variabilité d'un objet interstellaire à un autre ou au sein même d'un objet. Ces variations reflètent les différentes compositions chimiques des porteurs des AIB en lien avec les différentes conditions physiques auxquelles ils sont exposés. Plusieurs auteurs ont ainsi

pu étudier l'évolution des AIB dans différents environnements pour mieux comprendre les variations observées (Hony *et al.*, 2001; Peeters *et al.*, 2002a; Rapacioli *et al.*, 2005; Berné *et al.*, 2007; Joblin *et al.*, 2008).

Jusqu'à ce jour, aucune espèce spécifique de la famille des PAH n'a pu être identifiée. Les expériences de laboratoire, comme les études théoriques, ne reproduisent pas avec une précision satisfaisante le spectre des AIB observé dans telle ou telle région du ciel. Les édifices moléculaires à l'origine du spectre des AIB sont donc probablement un mélange complexe de molécules aromatiques hydrogénées de différentes natures, dont la composition varie et évolue d'un milieu à un autre. A ce titre, certains auteurs évoquent des structures inspirées de solides carbonés, constituées d'un réseau aromatique enrichi de groupements aliphatiques et d'hétéro-atomes tels que l'oxygène et l'azote (cf. 1.5).

Ajoutons que la formation des PAH interstellaires reste une question-clé. Les principaux sites de formation seraient les enveloppes d'étoiles évoluées (Kwok, 2004), même si les chemins de réaction, qui impliquent essentiellement de petits hydrocarbures comme l'acétylène C_2H_2 , restent incertains (Frenklach and Feigelson, 1989; Cherchneff *et al.*, 1992).

1.3.2 Photophysique d'un PAH interstellaire

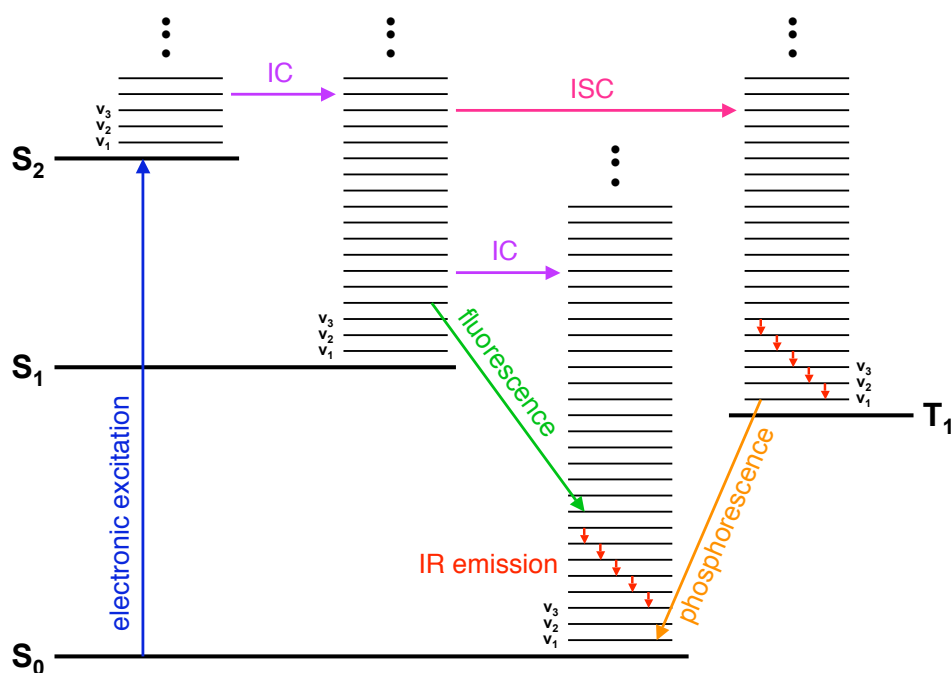


Fig. 1.6: Diagramme de Jablonski pour un molécule neutre dans l'état singulet illustrant les processus radiatifs et non-radiatifs de conversion de l'énergie reçue lors de l'absorption d'un photon UV-visible.

Le schéma 1.6, dit diagramme de Jablonski, illustre les processus intramoléculaires de conversion de l'énergie interne dans une molécule à l'état singulet après absorption d'un photon UV-visible n'ayant pas conduit à sa fragmentation ou à son ionisation. Ces processus de conversion interne de l'énergie mettent en jeu des transitions radiatives et non-radiatives. Les PAH interstellaires étant relativement froids rotationnellement (Rouan *et al.*, 1992), nous ne tenons pas compte dans la suite de l'excitation de leurs modes de rotation.

Les transitions non-radiatives en compétition sont la conversion interne (*Internal Conversion*, IC), le croisement inter-système (*Inter-System Crossing*, ISC) et la redistribution vibrationnelle interne (*Internal Vibrational Redistribution*, IVR, non représentée sur la figure 1.6). L'IC correspond à la transition entre deux états électroniques de même multiplicité, du plus excité vers le moins excité ($\tau \sim 10^{-13}$ - 10^{-8} s), tandis que l'ISC correspond à la transition entre deux états électroniques de multiplicités différentes. L'IVR est la redistribution de l'énergie d'excitation sur tous les degrés de liberté vibrationnels d'un même état électronique ($\tau \sim 10^{-12}$ - 10^{-10} s).

Les transitions radiatives que sont la fluorescence, la phosphorescence et l'émission IR entraînent l'émission de photons de différentes longueurs d'onde à différentes échelles de temps. La fluorescence correspond à l'émission d'un photon visible induite par la transition entre deux états électroniques de même multiplicité ($\tau \sim 10^{-9}$ s), et la phosphorescence à l'émission d'un photon visible induite par la transition entre deux états électroniques de multiplicités différentes ($\tau \sim$ s). L'émission IR est quant à elle provoquée par les transitions entre états vibrationnels d'un même état électronique ($\tau \sim 10^{-2}$ - 10^{-1} s).

Les molécules PAH offrent, du fait de leur taille importante, une forte densité d'états vibrationnels. Cette forte densité d'états vibrationnels permet aux états associés à différents états électroniques d'avoir des énergies très proches, favorisant ainsi les mécanismes de conversion interne. Les processus IC et IVR sont alors très efficaces dans ces molécules. Ces transitions non-radiatives amènent rapidement le système dans un état électronique de plus basse énergie, généralement l'état fondamental, et l'énergie absorbée est convertie en énergie vibrationnelle. Finalement, le processus d'émission IR est la voie de relaxation dominante de ces molécules lorsqu'elles sont isolées.

1.3.3 Interprétation du spectre des AIB

Le lancement de satellites d'observation dans l'IR, tels que ISO, SPITZER et aujourd'hui AKARI, a permis l'acquisition d'une bibliothèque de grande qualité de spectres IR provenant de sources astrophysiques diverses et variées. Ces spectres IR correspondent à l'émission de molécules chaudes dans lesquelles l'IVR joue un rôle important en couplant les modes de vibration. Ces couplages induisent des déplacements des fréquences, et modifient le profil des bandes et leurs intensités : ce sont les effets anharmoniques, qui évoluent au cours de la relaxation IR. La compréhension de ces spectres fait alors appel à la communauté des physico-chimistes, dont l'objectif principal est de mener en laboratoire des études expérimentales et théoriques pour connaître les propriétés spectroscopiques dans des conditions proches de celles des milieux astrophysiques. Ces travaux permettent ensuite l'élaboration de modèles d'émission tels que ceux développés

par Joblin *et al.* (2002b) et Mulas *et al.* (2006) pour les PAH.

Les méthodes expérimentales de spectroscopie IR sondent, la plupart du temps en absorption, les modes rovibrationnels caractéristiques des molécules dans l'IR moyen ($400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$; $25\text{-}2.5\text{ }\mu\text{m}$) et/ou lointain ($10\text{-}400\text{ cm}^{-1}$; $1\text{ mm}\text{-}2.5\text{ }\mu\text{m}$). Les résultats expérimentaux sont souvent analysés en lien avec des calculs théoriques. De plus, les calculs théoriques permettent d'élargir considérablement le nombre d'espèces étudiées. Nous décrivons ci-après les méthodes expérimentales et théoriques qui ont été utilisées pour la thématique "astro-PAH", et illustrons la nécessaire combinaison expériences-théorie-observations par un exemple-type dédié à la compréhension de la forme de l'une des bandes interstellaires caractéristiques de la composante PAH : la bande AIB située à $\sim 6.2\text{ }\mu\text{m}$.

1.3.3.1 Expériences

Les expériences de spectroscopie IR sont techniquement difficiles car les transitions sondées sont beaucoup moins intenses que dans l'UV-visible. De plus, la faible pression de vapeur saturante des PAH rend ces espèces difficilement manipulables en phase gazeuse. Nous présentons ci-après les différents types d'expériences dédiées à la problématique PAH dans l'IR-moyen :

- L'isolement en matrice de gaz rare (Ne ou Ar) permet d'étudier l'absorption IR des PAH et de leurs ions. Hudgins and Sandford (1998) ont de cette manière enregistré et étudié les spectres IR d'absorption de PAH neutres et cationiques contenant jusqu'à 50 atomes de carbone. La principale limitation de cette méthode est l'interaction des espèces piégées avec la matrice de gaz rare qui induit des déplacements des bandes.
- L'étude en absorption d'espèces neutres en phase gazeuse thermiquement excitées dans un four a permis de mieux comprendre l'influence de la température sur le spectre IR des PAH (Joblin *et al.*, 1995). Cette étude apporte les seules données expérimentales connues à ce jour sur la dépendance avec la température des positions et des largeurs des bandes IR.
- Quelques expériences ont permis d'exciter avec un laser UV des PAH, puis d'observer leur émission IR (Cook and Saykally, 1998).
- Les expériences de type IRMPD (*InfraRed MultiPhoton Dissociation*) consistent à mesurer le spectre d'absorption IR de molécules chargées en phase gazeuse. Les espèces sont isolées dans un piège à ions et irradiées par un champ de rayonnement IR intense et accordable généré par un laser à électrons libres. Les modes de vibration des molécules sont ainsi fortement excités jusqu'à rupture des liaisons chimiques. Le spectre IR résultant est alors le taux de fragmentation en fonction de la fréquence d'excitation. Oomens *et al.* (2000, 2001) ont ainsi pu mesurer le spectre dans l'IR-moyen de cations PAH avec l'expérience FELIX (*Free Electron Laser for Infrared Experiment*).
- La technique de l'atome messenger consiste à photodissocier des complexes de van der Waals formés entre la molécule à étudier et un atome de gaz rare (Ne ou Ar), la perte de l'atome de gaz rare permettant de sonder par spectrométrie de masse l'absorption de lumière par la molécule. Dans de telles expériences, la présence de

l'atome de gaz rare ne perturberait pas significativement la structure électronique de la molécule. Cette technique permet d'utiliser des sources lasers IR de type OPO (*Optical Parametric Oscillator*), qui sont bien moins intenses que les lasers à électron libre : la molécule sondée est moins chauffée, et la résolution spectrale améliorée. Citons [Ricks et al. \(2009\)](#) qui ont pu mesurer le spectre IR-moyen à haute résolution de la molécule protonée $\text{H}^+\text{C}_{10}\text{H}_8$.

Dans l'IR-lointain, la spectroscopie des PAH a été étudiée en phase condensée jusqu'à $\sim 50 \mu\text{m}$ ([Moutou et al., 1996](#)) et en phase gazeuse jusqu'à $\sim 200 \mu\text{m}$ ([Bernath, 1996](#); [Pirali et al., 2009](#)).

1.3.3.2 Théorie

Les méthodes de calculs de structure électronique permettent de déterminer les structures stables des molécules et leurs spectres harmoniques correspondant aux états électroniques et vibrationnels fondamentaux à température nulle (cf. chapitre 2). En particulier, les travaux de [DeFrees et al. \(1993\)](#) effectués au niveau Hartree-Fock ou ceux de [Langhoff \(1996\)](#) au niveau de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density Functional Theory*, DFT), ont montré les effets caractéristiques de l'ionisation des PAH sur les rapports des intensités des bandes. Depuis son avènement, la DFT a largement contribué à l'enrichissement des données de spectroscopie vibrationnelle associées aux PAH : elle donne par exemple accès aux spectres IR de molécules PAH de grandes tailles qui ne peuvent être étudiées expérimentalement ([Bauschlicher, 2002](#); [Bauschlicher et al., 2008](#)), et permet de caractériser les effets systématiques dus à la symétrie, l'état de charge, le taux d'hydrogénation ou de déshydrogénation, la substitution ou la coordination par des hétéroatomes (cf. section suivante et [Tielens \(2008\)](#) pour une revue sur le sujet). Pour permettre la comparaison avec les spectres expérimentaux et/ou astronomiques, un facteur d'échelle est appliqué uniformément aux fréquences harmoniques sur une large gamme de fréquences, afin de tenir compte de l'anharmonicité de la surface d'énergie potentielle (*Potential Energy Surface*, PES), des approximations dans le traitement de la corrélation électronique et des effets de base.

Etant donné que les PAH interstellaires qui émettent sont des espèces photo-excitées, l'interprétation des spectres expérimentaux et des bandes AIB nécessite la compréhension des effets de température dus à l'anharmonicité de la PES sur les bandes vibrationnelles : déplacements des fréquences, modifications des profils et des intensités. Ils ont été étudiés par [Van-Oanh et al. \(2005\)](#) via des simulations de dynamique moléculaire effectuées à températures finies, les spectres IR étant calculés par transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation du dipôle électrique. Des approches statiques, développées récemment, combinent une description statistique des populations thermiques dans les modes de vibration aux matrices d'anharmonicité obtenues à température nulle au niveau DFT ([Pirali et al., 2009](#); [Basire et al., 2009](#)). Nous reviendrons dans les chapitres 5 et 6 sur les effets de la température sur les spectres IR et les différentes méthodes qui permettent d'en tenir compte.

1.3.3.3 Cas spécifique : l'analyse de l'AIB à $6.2 \mu\text{m}$

En suivant de source en source la variabilité du profil de l'AIB à $6.2 \mu\text{m}$, [Peeters et al. \(2002b\)](#) ont mis en évidence deux composantes principales à 6.2 et $6.3 \mu\text{m}$, respectivement dites classe A et classe B. Cette classification a entraîné des études expérimentales et théoriques pour tenter d'expliquer la nature chimique des porteurs de ces deux bandes. Nous faisons ci-après une revue de ces travaux.

[Hudgins et al. \(2005\)](#) ont montré par des calculs DFT que la classe B peut être expliquée par l'émission de grands PAH⁺, tandis que l'attribution de la classe A reste ouverte. Ces auteurs mettent en exergue le rôle de l'insertion de N à l'intérieur du squelette carboné pour répondre à cette question. Les spectres IRMPD d'espèces PANH⁺ et H⁺PANH (*Polycyclic Aromatic Nitrogen Heterocycles*), enregistrés en phase gazeuse dans le domaine $[600-1600] \text{cm}^{-1}$ avec l'expérience FELIX, ont été récemment publiés ([Alvaro Galué et al., 2010](#)). Les auteurs soulignent le rôle de la protonation (sur laquelle nous reviendrons ci-après) plutôt que celui de la substitution azotée pour interpréter la composante à $6.2 \mu\text{m}$.

[Pino et al. \(2008\)](#) ont montré à partir d'expériences de spectroscopie IR sur des matériaux de type suies que les deux composantes de l'AIB à $6.2 \mu\text{m}$ pourraient être expliquées par un scénario d'évolution des poussières carbonées sous l'effet du rayonnement : les poussières à l'origine de la composante à $6.3 \mu\text{m}$ seraient essentiellement formées de liaisons aliphatiques, et celles à l'origine de la composante à $6.2 \mu\text{m}$ de liaisons aromatiques. Cette proposition est cependant limitée par la taille des espèces étudiées, qui est trop importante pour respecter la contrainte du chauffage stochastique caractérisant les espèces interstellaires.

Aujourd'hui, l'attention de la communauté "astro-PAH" est portée sur la protonation des PAH pour expliquer l'aile bleue de l'AIB à $6.2 \mu\text{m}$. Les PAH protonés sont des mono-cations à couches fermées, dont l'hydrogène supplémentaire est lié au squelette carboné par une liaison de type- σ . Différentes voies de formation de ces espèces, toutes efficaces, ont été étudiées : la formation à partir d'hydrogène moléculaire et de PAH partiellement déshydrogénés, ou par protonation de PAH neutre en présence d'ions H₃⁺ ([Le Page et al., 1997](#); [Snow et al., 1998](#)). Dans ces espèces, la charge est délocalisée sur le système π comme dans les PAH⁺ : les rapports d'intensité de leurs modes de vibration sont donc proches de ceux des PAH⁺, tandis que les positions de ces modes sont déplacés par rapport à ces derniers. L'étude au niveau DFT de [Hudgins et al. \(2001\)](#) a montré que les PAH protonés ont des bandes IR plus proches des AIB que celles des PAH⁺, sans pour autant coïncider rigoureusement avec les AIB à 6.2 , 7.7 et $8.6 \mu\text{m}$. Récemment, le spectre IR de la molécule H⁺C₁₀H₈ a été enregistré par la méthode du messenger dans le groupe de R. A. Duncan ([Ricks et al., 2009](#)). La comparaison de ce spectre avec le spectre observé en émission de la Barre d'Orion a conduit les auteurs à suggérer que le déplacement vers le bleu des modes ν_{CC} sous l'effet de la protonation a été sous-estimé dans l'étude théorique de [Hudgins et al. \(2001\)](#). Même si l'accord entre la bande ν_{CC} et la bande à $6.2 \mu\text{m}$ des AIB n'a jamais été aussi proche, les effets de température ne sont pas connus, et la taille du système étudié est éloignée de celle des molécules interstellaires : pour résister aux conditions d'irradiation et donc éviter la fragmentation, la redistribution de l'énergie d'excitation doit pouvoir s'effectuer sur un

nombre de degrés de liberté vibrationnels plus important. Nous discuterons en section 3.6.4 l'influence de la taille du PAH sur le déplacement des modes ν_{CC} induit par la protonation, et en section 6 les effets anharmoniques sur ces modes de vibration.

1.4 L'hypothèse d'une chimie organométallique interstellaire

La mesure des abondances relatives des éléments chimiques est déduite à partir de l'observation en absorption des raies atomiques dans l'UV-visible, en utilisant une étoile chaude comme source le long de la ligne de visée. Les mesures d'abondances montrent que Fe, Mg et Si sont les éléments lourds les plus sous-abondants dans la phase gazeuse du milieu interstellaire. La majeure partie de la déplétion de ces éléments est attribuée au fait qu'ils représentent, essentiellement sous forme de silicates, une composante majeure des grains de poussières interstellaires "standard" (Whittet, 2003).

Les PAH offrant une large surface favorable à l'adsorption d'atomes et de molécules, Chaudret *et al.* (1991) et Serra *et al.* (1992) ont proposé que des réactions organométalliques pourraient également contribuer à la déplétion des métaux dans l'ISM. Ces travaux, basés sur l'étude de la liaison chimique Fe-PAH à partir de calculs de chimie quantique, ont montré que l'adsorption de métaux à la surface des PAH interstellaires pour former des complexes de type π devraient être un processus efficace dans le milieu interstellaire. Klotz *et al.* (1995) ont ensuite établi une corrélation entre les énergies de liaison métal-PAH et la déplétion de ces éléments. Leur modélisation montre que l'existence de complexes π pourrait expliquer 5 à 10 % de la déplétion d'atomes métalliques dans la phase gazeuse de l'ISM diffus. Ces travaux soulignent le fait que Fe et Si seraient les principaux métaux liés aux PAH interstellaires, si tant est que l'on considère Si comme un métal alors qu'il ne l'est pas au sens chimique du terme.

La présence de ce type de complexes dans l'ISM pourrait alors leur conférer des rôles de catalyseurs, qui sont différents selon l'élément considéré :

- Dans le cas du fer, cet élément a été proposé comme catalyseur de la formation des molécules aromatiques à partir de molécules d'acétylène abondantes dans les enveloppes circumstellaires (Ristorcelli and Klotz, 1997).
- Dans le cas du silicium, Bohme *et al.* (1989) ont suggéré le possible rôle chimique de la surface offerte par les PAH interstellaires pour la catalyse de petites molécules contenant du silicium (SiH, SiO, *etc...*).

Depuis ces travaux précurseurs, l'hypothèse d'une chimie organométallique interstellaire impliquant des espèces du type $[X_m\text{PAH}_n]^{0/+}$ ($X = \text{Fe}, \text{Si}$) a été renforcée :

- Weingartner and Draine (1999) et Rodriguez and Rubin (2005) ont suggéré qu'une partie des métaux lourds sont sous forme atomique, s'adsorbant et se désorbant continuellement des VSG. De plus, les travaux de Miller *et al.* (2007) sur l'abondance de Fe et Si dans les milieux diffus montrent que la présence de ces éléments dans les poussières coïncide avec l'augmentation de la pente de la courbe d'extinction dans l'UV-lointain. Cette adéquation vient appuyer le fait que les métaux devraient être accrétés par la population des poussières les plus petites, c'est-à-dire les PAH et les VSG qui sont responsables de cette augmentation (Cecchi-Pestellini *et al.*,

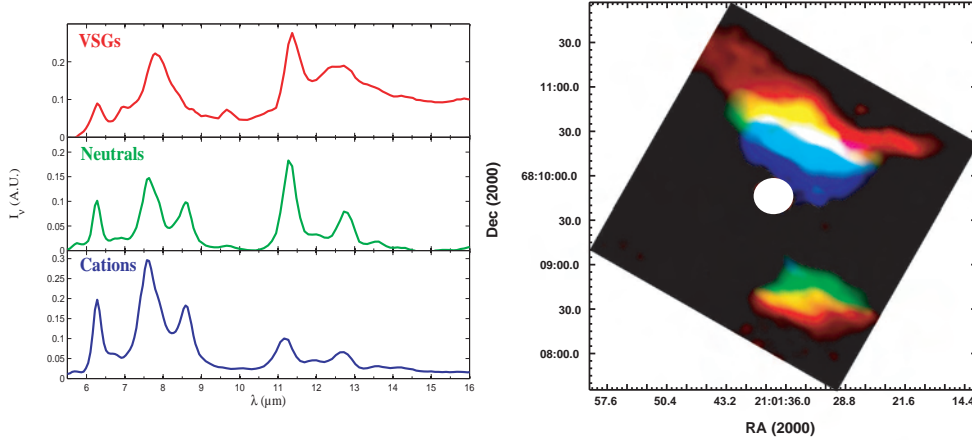


Fig. 1.7: *Gauche* : Les trois composantes extraites par [Rapacioli et al. \(2005\)](#), attribuées aux VSG, PAH⁺ et PAH⁰. *Droite* : Leurs poids relatifs dans la nébuleuse par réflexion NGC 7023 (VSG = rouge, PAH⁰ = vert, PAH⁺ = bleu).

2008).

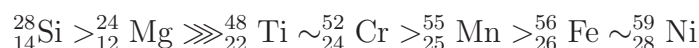
- Par l’application des méthodes de traitement du signal dites de séparation aveugle de sources aux données des satellites ISO et SPITZER, [Rapacioli et al. \(2005\)](#) et [Berné et al. \(2007\)](#) ont extrait trois spectres indépendants (cf. figure 1.7) : deux d’entre eux sont attribués aux molécules PAH⁰ et PAH⁺, et le troisième à la population VSG. Dans ces travaux, les auteurs montrent une corrélation entre l’émission IR associée à ces différentes populations et les caractéristiques physiques des sources analysées, mettant en évidence une évolution chimique des différents porteurs : à mesure que la distance avec l’étoile diminue, les VSG s’évaporent en donnant naissance à des PAH libres et neutres, qui sont ensuite ionisés. [Rapacioli et al. \(2005\)](#) ont proposé que ces VSG sont des agrégats de PAH. Cependant, [Rapacioli et al. \(2006\)](#) ont montré que des agrégats neutres de PAH s’évaporent plus vite qu’ils ne se forment. Différents scénarii sont alors envisagés pour renforcer la photostabilité de ces espèces : la taille, la charge ([Montillaud et al., 2011](#)) et la présence de Fe ([Simon and Joblin, 2009](#)).

Enfin, quelques considérations sur le cycle des poussières dans l’ISM viennent étayer l’hypothèse selon laquelle l’élément Si serait impliqué dans une composante de grain différente des silicates. En effet, l’érosion des grains dans l’ISM étant dominée par les collisions ions/grains (*sputtering*) dans les ondes de chocs générées par les explosions de *supernovæ*, les variations des taux de déplétion des éléments dans l’ISM devraient refléter ce type de mécanisme dans lequel les atomes les plus légers sont les premiers érodés ([Bradley, 1994](#)). Ainsi, la séquence attendue de *sputtering* des isotopes les plus abondants dans les silicates est la suivante :

$${}^{24}_{12}\text{Mg} > {}^{28}_{14}\text{Si} \ggg {}^{48}_{22}\text{Ti} > {}^{52}_{24}\text{Cr} > {}^{55}_{25}\text{Mn} > {}^{56}_{26}\text{Fe} > {}^{59}_{28}\text{Ni}$$

Or, l’analyse des taux de déplétion dans l’ISM diffus conduit à la séquence suivante

(Jones, 2000) :



L'érosion préférentielle du silicium par rapport aux autres éléments fortement impliqués dans la phase solide de l'ISM reste aujourd'hui une énigme. Une fraction significative du silicium cosmique pourrait être piégée dans une composante de poussière plus volatile que les silicates. Le modèle d'évolution de la poussière interstellaire développé par Tielens (1998) prédit une énergie de liaison de [1.0-2.0] eV pour cette composante. Comparativement, l'énergie de liaison associée à Si est de ~ 5.0 eV dans les silicates de type olivine. Ces considérations laissent ainsi la porte ouverte à la recherche de nouvelles espèces astrochimiques impliquant le silicium.

1.5 Complexes π [SiPAH]⁺ : état de l'art

Les études expérimentales et théoriques relatives à l'adsorption de Si à la surface d'hydrocarbures aromatiques pour former des complexes π sont rares et limitées à des espèces cationiques :

- L'ion SiC_6H_6^+ a été détecté pour la première fois en phase gazeuse par Allen and Lampe (1976) lors d'expériences de collisions à hautes énergies effectuées avec un faisceau de Si^+ et un faisceau de benzène.
- Les expériences menées avec le dispositif SIFT (*Selected Ion Flow Tube*) dans le groupe de D.K. Bohme ont montré que la capture de l'ion Si^+ dans son état fondamental ${}^2\text{P}$ par le benzène C_6H_6 et le naphthalène C_{10}H_8 est un processus efficace en phase gazeuse (Bohme *et al.*, 1991). Ces auteurs ont étudié la réactivité des complexes SiC_6H_6^+ et $\text{SiC}_{10}\text{H}_8^+$ avec de petites molécules telles que O_2 , H_2O , C_2H_2 et C_4H_2 : à partir des produits de réaction générés, ils ont conclu que l'atome Si est situé sur la surface aromatique dans une configuration de type π . Ces expériences ont été effectuées dans un bain d'hélium à $T \sim 300$ K et $P \sim 0.5$ mbar.
- A partir de calculs de chimie quantique, Srinivas *et al.* (1992) ont proposé trois isomères possibles pour l'ion SiC_6H_6^+ , dans l'ordre de stabilité décroissante suivant : un complexe π , un complexe avec Si inséré dans une liaison C-H, et un complexe avec Si inséré dans le cycle aromatique. Les expériences de neutralisation puis ré-ionisation menées par ces auteurs, qui impliquent des collisions à hautes énergies, ont mis en évidence la formation du complexe π et du complexe d'insertion C-H, mais pas celle du complexe d'insertion dans le cycle aromatique.
- La réactivité de Si^+ avec les molécules de benzène C_6H_6 , de naphthalène C_{10}H_8 , d'anthracène $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ et de coronène $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$ a été étudié par spectrométrie de masse FTICR (*Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance*) dans le groupe de R. Dunbar (Dunbar *et al.*, 1994; Pozniac and Dunbar, 1997), utilisant ainsi les conditions d'isolation d'un piège à ions. Ces expériences ont montré l'efficacité de la formation de complexes $[\text{SiC}_6\text{H}_6]^+$ et $[\text{SiPAH}]^+$ dans des conditions de basses pressions ($P \sim 10^{-8}$ mbar). Notons que des réactions de transfert de charge et de condensation, résultant de l'insertion de Si dans une liaison C-H engendrant la perte de H, ont aussi été observées, contrairement à la formation d'agrégats de

type $[\text{Si}(\text{PAH})_2]^+$ ou de tailles supérieures. Dans cette étude, une valeur minimale pour l'énergie de liaison $\text{Si}-\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ fut estimée à ~ 1.5 eV.

- Jaeger *et al.* (2005) ont étudié la photodissociation de complexes de type $[\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_6)_n]^+$ et $[\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_6)_n\text{Ar}]^+$ dans les domaines UV et IR. Dans cette étude, les complexes sont formés par désorption/ionisation laser dans une source d'agrégats et analysés par spectrométrie de masse FTICR. En comparant les spectres IR mesurés dans la région $[2900-3300] \text{ cm}^{-1}$ à ceux calculés au niveau DFT, ces auteurs ont confirmé que la majeure partie des ions SiC_6H_6^+ formés est de type complexe π .

Le processus de formation attendu dans l'ISM étant l'association radiative, c'est-à-dire la capture suivie de la relaxation IR, les réactions étudiées dans les conditions de hautes pressions des expériences SIFT ne sont pas directement comparables avec celles ayant lieu dans les conditions de basses pressions de l'ISM : les ions formés sont fortement stabilisés sous l'effet des collisions avec le gaz tampon, rendant impossible la relaxation des produits par émission de photons IR. De plus, ces conditions de hautes pressions augmentent les taux de réactions à trois corps tout en diminuant les taux de réactions unimoléculaires (dissociation, réarrangement) généralement lentes. Les conditions de basses pressions accessibles dans les expériences FTICR effectuées par le groupe de R. Dunbar sont plus appropriées à l'étude de la chimie interstellaire : elles permettent *a priori* d'assurer l'efficacité du processus d'association radiative pour les systèmes $\{\text{Si}^+; \text{PAH}\}$. Néanmoins, les taux de collisions y sont de l'ordre de la seconde, alors qu'ils sont de l'ordre de la journée dans l'ISM.

Ces résultats indiquent que les complexes π $[\text{SiPAH}]^+$ pourraient se former efficacement, et ainsi jouer un rôle dans la chimie interstellaire. Cela reste cependant à approfondir étant donné qu'aucune expérience ne semble avoir été faite dans des conditions proches de celles de l'ISM.

1.6 Présentation de la thèse

Ce travail de thèse consiste à caractériser les propriétés structurales, énergétiques, spectroscopiques et la réactivité de complexes π $[\text{SiPAH}]^{0/+}$ qui résultent de l'adsorption du silicium sur la surface aromatique, en combinant calculs de chimie quantique et expériences de laboratoire avec le dispositif PIRENEA (Piège à Ions pour la Recherche et l'Etude de Nouvelles Espèces Astrochimiques), une expérience de type FTICR dédiée à l'astrochimie. L'objectif étant de contribuer à l'apport de données fondamentales sur ce type d'édifice moléculaire pour mieux contraindre les paramètres physiques et chimiques des modèles d'évolution de la matière interstellaire, les implications astrophysiques de ces différents travaux sont discutées tout au long du manuscrit.

Suite à ce chapitre introductif, le manuscrit s'articule comme suit :

- Les chapitres 2 et 3 sont dédiés à l'étude de la structure électronique de ces complexes. Le chapitre 2 introduit les concepts fondamentaux des méthodes *ab initio* et de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Après une étude comparative des surfaces d'énergie potentielle de petits systèmes de référence calculées à ces différents niveaux de théorie, les structures et l'énergétique des complexes

[SiPAH]^{0/+}, calculées au niveau DFT, ainsi que leurs caractéristiques vibrationnelles obtenues dans l'approximation harmonique, sont détaillées dans le chapitre 3.

- Le chapitre 4 présente une étude originale *ab initio* combinant méthodes multi-référentielles et localisation des orbitales pour traiter la formation/dissociation de complexes [SiPAH]⁺.
- Les chapitres 5 et 6 sont dédiés aux calculs de spectres IR anharmoniques *via* des simulations de dynamique moléculaire Born-Oppenheimer effectuées à températures finies. Le chapitre 5 présente les fondements théoriques sur lesquels reposent la dynamique moléculaire Born-Oppenheimer, tout comme les considérations techniques et les limitations qui lui sont associées. Ce chapitre décrit également le potentiel de liaisons fortes SCC-DFTB (*Self Consistent Charge - Density Functional based Tight Binding*) utilisé pour réaliser ces simulations de dynamique moléculaire. Le chapitre 6 détaille en premier lieu la procédure de calibration de ce potentiel, nécessaire à la reproduction des surfaces d'énergie potentielle des complexes [SiPAH]⁺ et de leurs spectres harmoniques obtenus précédemment au niveau de théorie DFT. Les spectres IR anharmoniques sont ensuite présentés et analysés en fonction des trajectoires simulées.
- Le chapitre 7 présente une étude préliminaire de la réactivité du système {Si⁺ ; C₂₄H₁₂} effectuée avec l'expérience PIRENEA dans des conditions d'isolement proches de celles du milieu interstellaire. Les résultats de cinétique obtenus sont discutés sur la base de données thermochimiques théoriques et des résultats publiés dans la littérature. La photophysique des complexes π [SiPAH]⁺ est également abordée grâce à des simulations de photodissociation réalisées avec un algorithme Monte-Carlo cinétique.

Une synthèse des principaux résultats et des propositions de pistes de recherche pour poursuivre ces études closent ce manuscrit.

Chapitre 2

Structure électronique et calculs *ab initio*

Les méthodes de calculs de structure électronique ont été utilisées au cours de ce travail de thèse pour optimiser les géométries des complexes π [SiPAH]^{0/+}, déterminer leurs propriétés thermochimiques et spectroscopiques, étudier leurs chemins de formation/dissociation, paramétrer leurs surfaces d'énergie potentielle dédiées à une étude dynamique.

Ce chapitre présente les concepts fondamentaux sur lesquels ces méthodes reposent. L'objectif visé est d'introduire leurs spécificités propres (degré de prise en compte de la corrélation électronique, calculs sur l'état électronique fondamental ou sur les états électroniques excités, séparabilité de la fonction d'onde, coût numérique) dont on a tiré parti pour mener à bien les différentes problématiques ci-dessus nommées.

Les calculs de structure électronique de molécules en phase gazeuse sont le fait d'une discipline : la chimie quantique. Cette discipline consiste à suivre les préceptes de la mécanique quantique en les appliquant à des systèmes moléculaires. La modélisation des interactions et couplages qui ont lieu au sein de la matière (interactions noyau-noyau, noyau-électron et électron-électron) a ainsi pour but l'extraction de ses propriétés physiques et chimiques : propriétés optiques, thermochimiques, magnétiques, de réactivité, etc...

L'interaction électron-électron, au moins dans les systèmes qui ne nécessitent pas la prise en compte d'effets relativistes, est l'interaction la plus difficile à modéliser. La prise en compte de la corrélation électronique, c'est-à-dire la prise en compte du fait qu'à chaque instant un électron ressent et interagit avec les autres électrons qui l'entourent, est à ce titre fondamentale. Pourtant, la méthode Hartree-Fock, qui décrit les mouvements de l'électron dans le champ moyen des autres électrons, permet de reproduire $\sim 99\%$ de l'énergie totale du système considéré. Cependant, la description précise des liaisons chimiques d'un système moléculaire, qui définissent la topologie de son paysage d'énergie, nécessite la plupart du temps d'aller au-delà de cette approximation de champ moyen.

En premier lieu est introduite la méthode Hartree-Fock, puis les méthodes *post* Hartree-Fock qui corrigent l'énergie Hartree-Fock par l'introduction *a posteriori* de la corrélation électronique. Ces méthodes constituent les méthodes rigoureusement *ab initio*. Vient ensuite la théorie de la fonctionnelle de la densité, qui, en substituant la variable fonction d'onde par la densité électronique du système atomique ou moléculaire, permet l'introduction de la corrélation électronique à moindre frais.

2.1 Formalisme du problème à N électrons

On considère un système moléculaire composé de N noyaux I de positions R_I et de masses Z_I , de n électrons i de positions r_i et de masse m_e dont la fonction d'onde $\Phi(\dots, R_I, \dots; \dots, r_i, \dots; t) = \Phi(r; R, t)$ permet la description quantique.

L'approximation de Born-Oppenheimer considère que les électrons, du fait de leur faible inertie comparée à celle des noyaux ($\frac{m_{\text{électron}}}{m_{\text{proton, neutron}}} \simeq \frac{1}{1836}$), gravitent autour de noyaux fixés dans l'espace. Les coordonnées nucléaires R peuvent ainsi être traitées comme paramètres alors que les coordonnées électroniques r sont les variables de l'équation de Schrödinger indépendante du temps et non-relativiste :

$$\hat{H}\Phi(r; R) = E(R)\Phi(r; R) \quad (2.1)$$

où l'opérateur hamiltonien électronique \hat{H} pour un système à n électrons et N charges ponctuelles s'écrit :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^n \nabla_i^2 - \sum_i^n \sum_I^N \frac{Z_I}{r_{iI}} + \sum_i^n \sum_{i<j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.2)$$

Le premier terme correspond à l'énergie cinétique des électrons, le deuxième à l'interaction coulombienne électron-noyau et le troisième à l'interaction coulombienne électron-électron. Dans le cadre de cette approximation dite adiabatique, les surfaces $E(R)$ des états électroniques correspondent aux surfaces d'énergie potentielle (*Potential Energy Surface*, PES) pour les noyaux.

L'estimation de l'interaction électron-électron étant la difficulté principale des calculs de structures électroniques, considérons dans un premier temps une fonction d'onde Ψ_0 en négligeant le potentiel électron-électron. L'opérateur hamiltonien peut alors s'écrire comme une somme d'opérateurs mono-électroniques de coeur \hat{h}_i où :

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_I^N \frac{Z_I}{r_{iI}} \quad (2.3)$$

On peut alors exprimer Ψ_0 comme un produit de fonctions mono-électroniques $\phi_a^0(i)$:

$$\Psi_0 = \phi_1^0(1)\phi_2^0(2)\cdots\phi_n^0(n) \quad (2.4)$$

On est ramené à résoudre :

$$\hat{h}_i\phi_a^0(i) = \epsilon_a^0\phi_a^0(i) \quad (2.5)$$

où ϵ_a^0 est l'énergie d'un électron dans l'orbitale a . Tous les électrons sont ici indépendants.

L'introduction du spin de l'électron dans la fonction d'onde se formalise par le concept de spin-orbitale χ_a : une spin-orbitale est le produit d'une orbitale, ou fonction mono-électronique $\phi_a^0(i)$, par une fonction de spin. La fonction d'onde, anti-symétrique par le principe d'exclusion de Pauli, s'écrit alors sous la forme d'un déterminant de Slater qui respecte ce principe :

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \cdots & \chi_1(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \cdots & \chi_1(1) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(n) & \chi_2(n) & \cdots & \chi_n(n) \end{vmatrix} \quad (2.6)$$

usuellement symbolisé $\Psi_0 = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_n\rangle$. L'usage du déterminant de Slater permet ainsi de prendre en compte le trou de Fermi, qui correspond à l'espace vacant dû à la répulsion entre deux électrons de même spin.

Dans le cas le plus général, la fonction d'onde poly-électronique Φ est considérée comme une combinaison linéaire de tous les déterminants Ψ_I :

$$\Phi = \sum_I c_I \Psi_I \quad (2.7)$$

Ainsi, une base complète de fonctions multi-électroniques permet de décrire de manière exacte la fonction d'onde poly-électronique. La résolution de l'équation de Schrödinger revient ainsi à un problème d'algèbre linéaire, pour lequel la solution est obtenue en résolvant l'équation aux valeurs propres :

$$\mathbf{HC} = \mathbf{EC} \quad (2.8)$$

où \mathbf{H} est la matrice représentant l'opérateur Hamiltonien \hat{H} dans la base des déterminants, ϵ_i les éléments de la matrice diagonale \mathbf{E} représentant l'énergie électronique, et les colonnes c_i de la matrice \mathbf{C} les vecteurs propres correspondants. Le développement par combinaison linéaire de déterminants pour résoudre l'équation aux valeurs propres est une interaction de configurations (*Configuration Interaction*, CI). Dans ce cas les méthodes de calculs de structure électronique sont dites multi-référentielles, alors que les méthodes qui ne considèrent qu'un seul déterminant sont dites mono-référentielles.

2.2 Eléments de matrice

Exprimons maintenant la répulsion électronique. On peut écrire l'Hamiltonien électronique sous la forme :

$$\hat{H} = \sum_i^n \hat{h}_i + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.9)$$

Les spin-orbitales sont généralement considérées orthogonales pour simplifier le calcul. L'énergie associée à un déterminant donné, c'est à dire un élément diagonal de \mathbf{H} , est :

$$H_{kk} = \langle \Psi_k | \hat{H} | \Psi_k \rangle = \sum_a^n \langle a | \hat{h} | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_a^n \sum_b^n \langle ab || ab \rangle \quad (2.10)$$

avec :

$$\langle i | \hat{h} | j \rangle = \int \chi_i^*(1) \hat{h}(1) \chi_j(1) d\mathbf{x}_1 \quad (2.11)$$

$$\langle ij || kl \rangle = \iint \chi_i(1)^* \chi_j(2)^* \frac{1}{r_{12}} \chi_k(1) \chi_l(2) \mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \quad (2.12)$$

avec x la coordonnée de spin-orbite. La notation $\langle ij || kl \rangle$ équivaut ici à la différence $\langle ij | kl \rangle - \langle ij | lk \rangle$. Le premier terme correspond aux intégrales de Coulomb, noté J_{ab} , interprété comme la répulsion électrostatique entre les électrons. Le deuxième résulte du principe d'anti-symétrie de la fonction d'onde et n'a pas d'équivalent classique. C'est un terme dit "d'échange", noté K_{ab} .

Les lois de Slater-Condon donnent l'expression de ces intégrales par le nombre de différences entre deux déterminants différents, c'est-à-dire l'expression des éléments de la matrice hamiltonienne \mathbf{H} . Elles sont résumées dans le tableau 2.1. Finalement, l'énergie et la composition de la fonction d'onde sont calculées par diagonalisation de la matrice \mathbf{H} .

Tab. 2.1: Lois de Slater-Condon

Nombre de différences		Terme à 1 électron	Terme à 2 électrons
0		$\sum_a^n \langle a \hat{h} a \rangle$	$\frac{1}{2} \sum_a^n \sum_b^n \langle ab ab \rangle$
1	$a \rightarrow r$	$\langle a \hat{h} r \rangle$	$\sum_b^n \langle ab rb \rangle$
2	$a \rightarrow r$ $b \rightarrow s$	0	$\langle ab rs \rangle$
> 2		0	0

2.3 Les équations Hartree-Fock

La méthode Hartree-Fock est une étape de base dans toute méthodologie faisant appel aux méthodes *ab initio* : les fonctions d'onde optimisées à ce niveau de théorie sont prises comme points de départ de calculs prenant explicitement en compte la corrélation électronique, à savoir les calculs *post* Hartree-Fock.

Dans le formalisme Hartree-Fock, on ne considère que le déterminant de l'état fondamental : c'est une méthode mono-déterminantale. La fonction d'onde est dans ce cas :

$$\Phi \approx \Psi_0 \quad (2.13)$$

et l'énergie correspondante est :

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = \sum_a^n \langle a | \hat{h} | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_a^n \sum_b^n \langle ab || ab \rangle \quad (2.14)$$

L'opérateur \hat{H} étant hermitique, la variation d'énergie δE_0 s'écrit comme suit si l'on considère des spin-orbitales orthogonales :

$$\delta E_0 = 2 \langle \delta \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \quad (2.15)$$

où la variation $\delta \Psi_0$ est générée en modifiant les spin-orbitales, tout en contraignant leur orthogonalité.

Par l'application de cette procédure de minimisation de l'énergie, on obtient les équations Hartree-Fock :

$$\hat{f} \chi_a = \epsilon_a \chi_a, \quad \forall a \quad (2.16)$$

où les ensembles $\{\epsilon_a\}$ et $\{\chi_a\}$ sont respectivement les valeurs propres et les vecteurs

propres de l'opérateur de Fock \hat{f} qui s'écrit pour l'électron 1 de la manière suivante :

$$\hat{f}(1) = \hat{h}(1) + \sum_b^n (\hat{J}_b(1) - \hat{K}_b(1)) \quad (2.17)$$

$\hat{J}_b(1)$ est l'opérateur de Coulomb représentant le potentiel répulsif moyen généré par les (n-1) électrons sur l'électron 1 :

$$\hat{J}_b(1) = \int \chi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_b(2) dr_2 \quad (2.18)$$

et \hat{K}_b l'opérateur d'échange, dont la projection sur la spin-orbitale de l'électron 1 est :

$$\hat{K}_b \chi_a(1) = \int \chi_b(2)^* \frac{1}{r_{12}} \chi_a(2) \chi_b(1) dr_2 \quad (2.19)$$

L'expression 2.17 de l'opérateur de Fock décrit l'énergie potentielle de l'électron 1 dans le champ moyen des (n-1) autres électrons. L'opérateur de Fock dépend donc des solutions des équations 2.16. En pratique, ces solutions sont dans un premier temps trouvées avec un jeu de spin-orbitales d'essai, et utilisées pour construire l'opérateur de Fock. Ensuite les équations de Hartree-Fock sont résolues afin d'obtenir un nouveau jeu de spin-orbitales, qui lui-même est utilisé pour construire un nouvel opérateur de Fock. Ce processus itératif, appelé méthode du champ auto-cohérent (*Self Consistent Field*, SCF), est répété jusqu'à ce qu'un critère de convergence soit satisfait. Les spin-orbitales obtenues sont appelées orbitales canoniques.

2.4 Approximation LCAO

Les spin-orbitales solutions des équations de Hartree-Fock sont usuellement obtenues par combinaison linéaire d'orbitales atomiques (*Linear Combination of Atomic Orbitals*, LCAO) : l'approximation LCAO correspond à un développement de la partie spatiale des spin-orbitales φ_i , les orbitales moléculaires (*Molecular Orbital*, MO) en une somme d'orbitales atomiques (*Atomic Orbital*, AO) ϕ_μ :

$$\varphi_i = \sum_\mu c_{\mu i} \phi_\mu \quad (2.20)$$

Il faudrait un jeu de bases de dimension infinie pour que la solution HF soit exacte. En pratique, un jeu de bases de dimension finie est adopté et la taille de la base choisie influe sur la qualité de la représentation des OM comme combinaison linéaire d'OA.

L'adaptation des équations Hartree-Fock au cadre de l'approximation LCAO a été effectuée par Roothaan et Hall. Nous développons ici les transformations correspondantes pour un système à couches fermées dans lequel les orbitales sont toutes occupées par deux électrons de spins opposés.

Pour un tel système, composé de n électrons donnant lieu à $n/2$ orbitales occupées, on définit la matrice des recouvrements \mathbf{S} comme le produit scalaire des orbitales atomiques :

$$S_{\nu\mu} = \langle \phi_\nu | \phi_\mu \rangle \quad (2.21)$$

Ainsi, les équations Hartree-Fock 2.16 deviennent :

$$\mathbf{F}\mathbf{c}_a = \epsilon_a \mathbf{S}\mathbf{c}_a, \quad \forall a \quad (2.22)$$

ou sous forme matricielle :

$$\mathbf{F}\mathbf{C} = \mathbf{S}\mathbf{C}\mathbf{E} \quad (2.23)$$

\mathbf{F} est la représentation matricielle de l'opérateur de Fock dans la base des orbitales atomiques, \mathbf{c} le vecteur des coefficients des orbitales ϕ_a , \mathbf{C} la matrice des colonnes $\{\mathbf{c}_a\}$ et \mathbf{E} la matrice diagonale des énergies $\{\epsilon_a\}$. Les éléments de la matrice de Fock sont :

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu} &= \langle \phi_\mu | \hat{f} | \phi_\nu \rangle \\ &= \langle \mu | \hat{h} | \nu \rangle + \sum_b \sum_\lambda \sum_\sigma c_{\lambda b}^* c_{\sigma b} (2\langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle - \langle \mu\lambda | \sigma\nu \rangle) \\ &= \langle \mu | \hat{h} | \nu \rangle + \sum_\lambda \sum_\sigma P_{\lambda\sigma} (2\langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle - \langle \mu\lambda | \sigma\nu \rangle) \end{aligned} \quad (2.24)$$

où $P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_b c_{\lambda b}^* c_{\sigma b}$ est un élément de la matrice densité \mathbf{P} à une particule. L'avantage de cette formulation est que toutes les intégrales dépendent exclusivement des OA : elles peuvent ainsi être calculées dès le début de la procédure numérique.

Cette méthode pour les systèmes à couches fermées est appelée *Restricted Hartree-Fock* (RHF, Roothan (1951)), la *restriction* de spin signifiant que les orbitales sont occupées par deux électrons de spins opposés. Pour des systèmes à couches ouvertes, soit on choisit de conserver la restriction de spin et la méthode est dite *Open-Shell Restricted Hartree-Fock* (OSRHF, Roothan (1960)), soit on utilise, pour des raisons d'efficacité numérique, une approche à orbitales simplement occupées, les orbitales α de spin \uparrow et les orbitales β de spin \downarrow . Cette approche, appelée *Unrestricted Hartree-Fock* (UHF, Berthier (1954); Pople and Nesbet (1954)), donne lieu à des fonctions d'onde qui ne sont plus fonctions propres de l'opérateur $\langle S^2 \rangle$: les erreurs engendrées dites de "contamination de spin" doivent être surveillées.

Grâce aux orbitales et à la matrice densité finalement obtenue après que l'auto-cohérence est atteinte, l'analyse de la densité électronique, pour par exemple comprendre la nature d'une liaison, devient possible. Ainsi, l'analyse de population de Mulliken résulte directement de la matrice densité \mathbf{P} . En effet, le nombre total d'électrons est :

$$n = \sum_\mu (\mathbf{P}\mathbf{S})_{\mu\mu} \quad (2.25)$$

et les populations orbitales q_μ et atomiques q_A de Mulliken sont les suivantes :

$$\begin{aligned} q_\mu &= (\mathbf{PS})_{\mu\mu} \\ q_A &= \sum_{\mu \in A} q_\mu \end{aligned}$$

Cette partition de la densité électronique en des populations par orbitale peut être utile pour des interprétations qualitatives mais est sujette à caution : la relation 2.25 peut être satisfaite autrement. De plus, elle ne conduit à aucune observable physique.

Pour des états quelconques au caractère multi-configurationnel, il est aussi possible de diagonaliser la matrice densité \mathbf{P} : les états propres résultants sont les orbitales naturelles, et les valeurs propres associées sont les nombres d'occupations des orbitales moléculaires. Ces orbitales naturelles ne sont pas uniques, tous les jeux de combinaisons linéaires d'orbitales naturelles de mêmes nombres d'occupation auront les mêmes propriétés. La partition de la densité électronique avec des orbitales naturelles, pour effectuer par exemple une analyse de population NBO (*Natural Bond Orbital*, Löwdin (1955)), est donc elle aussi sujette à caution.

2.5 Jeux de bases atomiques

2.5.1 Types de bases

Il existe deux types importants de bases d'orbitales atomiques qui possèdent leurs avantages respectifs :

- Les orbitales de type Slater (*Slater-type orbitals*, STO) dont les fonctions sont de la forme suivante :

$$\phi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = Nr^{n-1}e^{-\zeta r}Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (2.26)$$

où N est la constante de normalisation et $Y_{l,m}$ les harmoniques sphériques.

- Les orbitales de type gaussienne (*Gaussian-type orbitals*, GTO) :

$$\phi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = Nr^{2n-2-l}e^{-\zeta r^2}Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (2.27)$$

Les STO confèrent une bonne description de l'occupation électronique au voisinage et loin du noyau, mais elles interdisent un calcul analytique des intégrales. *A contrario*, les GTO se comportent mal à courtes et longues distances du noyau mais permettent un calcul analytique des intégrales. Or, une bonne description des orbitales de coeur est fondamentale car la contribution des électrons de coeur à l'énergie totale est la plus importante : l'attraction coulombienne des noyaux est pour eux maximale. Dans ce but, le développement de bases de type STO-NG par combinaison linéaire de fonctions gaussiennes dites *primitives*, dont les exposants ζ sont ajustés pour reproduire des fonctions de type Slater, permet à la fois une bonne description des orbitales de coeur et un calcul analytique des intégrales. Les orbitales de Slater ainsi obtenues sont dites contractées.

2.5.2 Construction d'un jeu de bases

Pour pouvoir décrire le passage des nuages électroniques initiaux des atomes à celui final de la molécule, soit la relaxation du nuage électronique, il faut apporter au jeu de bases une certaine flexibilité. En doublant par exemple l'orbitale $1s$ de l'hydrogène en deux orbitales $1s'$ et $1s''$ dont l'une est plus diffuse que l'autre, on permet la diffusion ou la contraction du nuage électronique au cours du processus SCF. Un jeu de base de ce type est appelé double- ζ . De la même façon, des jeux de base de types triple- ζ et quadruple- ζ permettent d'améliorer considérablement la fonction d'onde, au prix de temps de calculs plus élevés.

L'ajout de fonctions de polarisation, souvent libellées $*$, permet de prendre en compte la polarisation des orbitales d'un atome par les atomes voisins dans un environnement moléculaire : la symétrie d'un atome est (la plupart du temps) plus élevée que celle d'une molécule. Il s'agit de fonctions avec un moment angulaire plus élevé que celui de l'atome dans son état fondamental. Par exemple, en mélangeant une orbitale p à une orbitale s , on brise la symétrie sphérique de l'orbitale s .

Les fonctions diffuses ont des exposants ζ très faibles. Elles sont dédiées aux électrons peu liés par le champ coulombien nucléaire, comme c'est le cas dans les anions, les liaisons hydrogènes ou tout système aux faibles énergies liaisons. Elles sont souvent libellées par le signe $+$.

2.5.3 Erreur de superposition de base

L'évaluation de l'énergie exacte nécessiterait, en plus d'un calcul *Full CI*, une base comprenant un nombre infini de fonctions. Le fait de se contenter en pratique d'un nombre fini de fonctions provoque un abaissement artificiel de l'énergie : l'erreur de superposition de base (*Basis Set Superposition Error*, BSSE). En effet, lorsque deux systèmes X et Y , respectivement associés aux bases x et y , se combinent pour former un système XY associé à la base xy , l'énergie de liaison E_b est donnée par l'expression :

$$E_b = E(XY^\dagger)_{xy} - E(X)_x - E(Y)_y \quad (2.28)$$

La géométrie du complexe est dénotée par le symbole \dagger . Le déséquilibre provoqué par une description avec des bases différentes des cortèges électroniques du complexe et des fragments induit l'erreur de superposition de base. Une méthode d'évaluation de cette erreur est la *counterpoise correction* (CP) qui nécessite le calcul des énergies des fragments X et Y dans leurs géométries complexées X^\dagger et Y^\dagger avec leurs bases respectives x et y et la base xy . La correction E_{CP} est finalement :

$$E_{CP} = E(X^\dagger)_{xy} + E(Y^\dagger)_{xy} - E(X^\dagger)_x - E(Y^\dagger)_y \quad (2.29)$$

qui se soustrait à E_b .

2.6 Les méthodes *post* Hartree-Fock

Dans le cadre de la méthode du champ auto-cohérent, les électrons se meuvent dans le champ de répulsion moyen créé par les autres électrons. Cette approximation est

dans de nombreux cas inadaptée pour décrire les systèmes moléculaires, en particulier la formation des liaisons, car elle ne permet de prendre en compte que partiellement la corrélation instantanée des mouvements respectifs des électrons : la corrélation électronique. La représentation en un déterminant de Slater de la fonction d'onde Hartree-Fock permet le respect du principe d'exclusion de Pauli. Une grande partie de la corrélation induite par cette condition de répulsion, qui forme le trou de Fermi, est ainsi prise en compte : deux électrons de même spins ne peuvent pas coïncider spatialement. Cependant, la corrélation électronique doit aussi prévenir la coïncidence spatiale d'électrons de spins opposés : le trou de Coulomb.

On distingue généralement deux types de corrélation électronique :

- Une corrélation à courte portée avec des excitations localisées sur les atomes, usuellement appelée corrélation dynamique. Celle-ci prend essentiellement en compte la relaxation instantanée de la répulsion de Coulomb entre deux électrons. La corrélation dynamique prime pour la plupart des systèmes dans leurs états électroniques fondamentaux près de la géométrie d'équilibre.
- Une corrélation à longue portée qui fait appel à des excitations inter-atomes et inter-molécules, appelée corrélation non-dynamique. Cette corrélation implique les électrons de valence et les électrons hors couches de valence. Sa prise en compte modifie l'équilibre iono-covalent des liaisons chimiques, et donc influence la distribution de charge dans le système étudié. Elle joue un rôle important dans la dissociation de molécules ou dans les systèmes liés par les forces de dispersion, tels que les agrégats moléculaires (forces de van der Waals).

Ces deux types de corrélation sont inter-dépendants. Remarquons que les fonctions de polarisation et les fonctions diffuses permettent respectivement une meilleure prise en compte de la corrélation électronique angulaire et radiale.

Les méthodes *post* Hartree-Fock sont dédiées à prendre en compte la corrélation électronique après qu'un jeu d'orbitales a été optimisé au niveau SCF. Cependant, si le système moléculaire étudié est de nature dégénéré ou quasi-dégénéré, il faut le traiter avec des méthodes multi-référentielles que nous aborderons brièvement par la suite.

L'énergie de corrélation E_{corr} est définie comme la différence entre l'énergie exacte (non-relativiste) du système et l'énergie Hartree-Fock :

$$E_{corr} = E_{exact} - E_0 \quad (2.30)$$

l'énergie exacte étant l'énergie *Full* CI, valeur propre de la matrice quand elle est exprimée dans la base de tous les déterminants. Malheureusement, le nombre de configurations d'une base complète pour décrire un système moléculaire devient vite prohibitif. Les méthodes CI tronquées telles que CISD (*CI Single and Double*), qui ne considèrent qu'un certain nombre d'excitations possibles, introduisent un biais dans le calcul de E_{corr} dû à une dépendance incorrecte de l'énergie sur le nombre d'électrons du système. Si on considère par exemple deux molécules d'hydrogène dans leur état fondamental $^1\Sigma_g^+$ n'interagissant pas, la séparabilité du dimère conduit à la séparabilité de la fonction d'onde $\Phi = \Phi_1\Phi_2$ et l'énergie doit être égale à la somme de l'énergie des fragments, c'est à dire $E = 2E_1$. Or, la troncature de l'espace des configurations peut entraîner la non-séparabilité de la fonction d'onde CI, affectant son énergie. Pour contourner

cette erreur, dite *size-consistency error*, on peut directement appliquer des corrections *a posteriori* ou utiliser un calcul *Full CI* limité à un certain nombre d'orbitales, principe des calculs *Complete Active Space* que nous présentons en section 2.6.3.

Examinons tout d'abord les méthodes corrélées pour un traitement mono-référentiel de la fonction d'onde : l'approche *Coupled Cluster* et les méthodes basées sur la théorie des perturbations. Ces méthodes non-variationnelles introduisent le concept d'*opérateur d'onde* qui agit sur la fonction d'onde prise comme référence. Si cette fonction d'onde de référence est un déterminant de Slater, alors :

$$\Phi = \hat{\Omega}\Psi_0 \quad (2.31)$$

où $\hat{\Omega}$ est l'opérateur d'onde.

2.6.1 Approche Coupled Cluster

La théorie *Coupled Cluster* (CC, Sinanoğlu (1961, 1962); Čížek (1966); Bartlett *et al.* (1979)) exprime la fonction d'onde par l'ansatz exponentiel :

$$\Phi = e^{\hat{T}}\Psi_0, \text{ avec } \hat{\Omega} = e^{\hat{T}} \quad (2.32)$$

où \hat{T} , l'opérateur *cluster*, se développe comme une somme d'opérateurs *cluster* correspondant à chaque degré d'excitation :

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 \cdots \quad (2.33)$$

En utilisant le formalisme de la seconde quantification, on peut écrire ces opérateurs *cluster* sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} \hat{T}_1 &= \sum_{a,r} t_a^r \hat{a}_r^\dagger a_a \\ \hat{T}_2 &= \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} t_{ab}^{rs} \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s^\dagger a_b a_a \\ \hat{T}_3 &= \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} t_{abc}^{rst} \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_t^\dagger a_c a_b a_a \end{aligned} \quad (2.34)$$

où $\hat{a}_r^\dagger a_a$ représente l'excitation d'un électron de l'orbitale a vers l'orbitale r , et $t_a^r, t_{ab}^{rs}, t_{abc}^{rst}, \dots$ les amplitudes *cluster*.

Si on ne considère maintenant que les premières et deuxièmes excitations, le développement de l'opérateur $\hat{\Omega}$ en une série de Taylor permet d'écrire la fonction d'onde CC de la manière suivante :

$$\Phi^{CCSD} = e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2} \Psi_0 = \left(\hat{1} + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2}(\hat{T}_1 + \hat{T}_2)^2 + \frac{1}{3!}(\hat{T}_1 + \hat{T}_2)^3 + \cdots \right) \Psi_0 \quad (2.35)$$

En projetant maintenant l'équation :

$$(\hat{H} - E_0)e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2}\Psi_0 = E_{corr}e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2}\Psi_0 \quad (2.36)$$

sur $\Psi_0, \Psi_a^r, \Psi_{ab}^{rs}, \dots$, et considérant le caractère 2-électrons de \hat{H} , l'énergie de corrélation est :

$$E_{corr} = \langle \Psi_0 | \hat{H} - E_0 | (\hat{1} + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2) \Psi_0 \rangle \quad (2.37)$$

et les amplitudes :

$$t_a^r E_{corr} = \langle \Psi_a^r | \hat{H} - E_0 | (\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2}(\hat{T}_1^2 + 2\hat{T}_1\hat{T}_2) + \frac{1}{3!}\hat{T}_1^3) \Psi_0 \rangle \quad (2.38)$$

$$t_{ab}^{rs} E_{corr} = \langle \Psi_{ab}^{rs} | \hat{H} - E_0 | (\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2}(\hat{T}_1^2 + \hat{T}_2^2 + 2\hat{T}_1\hat{T}_2) + \frac{1}{3!}(\hat{T}_1^3 + 3\hat{T}_1^2\hat{T}_2) + \frac{1}{4!}\hat{T}_1^4) \Psi_0 \rangle \quad (2.39)$$

Dans cette approche, la troncature de l'opérateur \hat{T} permet toujours la séparabilité de la fonction d'onde. Les méthodes CC sont communément utilisées pour traiter des molécules dans leur état fondamental avec différents niveaux d'approximation : CCSD qui considère les excitations simples et doubles ; CCSDT, CCSD(T), CC3 qui considèrent également les excitations triples. Dans le cas de la méthode CCSD(T), un calcul CCSD est réalisé, et les composantes des excitations triples sont ajoutées par un calcul perturbatif. De par leur coût numérique élevé, les méthodes CC sont généralement limitées à l'étude de molécules dont la taille est de l'ordre d'une dizaine d'atomes.

2.6.2 Théorie des perturbations

2.6.2.1 Méthode générale

Dans l'approche de Rayleigh-Schrödinger, l'opérateur hamiltonien \hat{H} du système est séparé en un opérateur hamiltonien de départ \hat{H}^0 et un opérateur de perturbation \hat{V} :

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{V} \quad (2.40)$$

Les valeurs et fonctions propres de l'opérateur hamiltonien \hat{H}^0 non-perturbé sont parfaitement connues, et l'opérateur hamiltonien perturbé \hat{H} ne diffère que très peu de \hat{H}^0 . Les équations de Schrödinger pour les systèmes perturbé et non-perturbé sont respectivement :

$$\hat{H}\Psi_0 = E_0\Psi_0 \quad (2.41)$$

$$\hat{H}^0\Psi_0^0 = E_0^0\Psi_0^0 \quad (2.42)$$

On introduit λ , paramètre défini dans l'intervalle $[0,1]$ qui lie les quantités perturbés et non-perturbés :

$$\hat{H}(\lambda) = \hat{H}^0 + \lambda\hat{V} \quad (2.43)$$

Les solutions exactes de $\hat{H}(\lambda)$ se développent en séries de Taylor :

$$\Psi_0(\lambda) = \Psi_0^0 + \lambda\Psi_0^1 + \lambda^2\Psi_0^2 \dots \quad (2.44)$$

$$E_0(\lambda) = E_0^0 + \lambda E_0^1 + \lambda^2 E_0^2 \dots \quad (2.45)$$

En injectant 2.44 et 2.45 dans l'équation de Schrödinger :

$$\begin{aligned} & (\hat{H}^0 + \lambda\hat{V})(\Psi_0^0 + \lambda\Psi_0^1 + \lambda^2\Psi_0^2 \dots) \\ &= (E_0^0 + \lambda E_0^1 + \lambda^2 E_0^2 \dots)(\Psi_0^0 + \lambda\Psi_0^1 + \lambda^2\Psi_0^2 \dots) \end{aligned} \quad (2.46)$$

on peut identifier les termes de l'expansion de Taylor associés à la même puissance de λ . Dans le cas où $\lambda = 0$, le calcul est sans perturbation :

$$\hat{H}^0\Psi_0^0 = E_0^0\Psi_0^0 \quad (2.47)$$

Pour obtenir les corrections de perturbation E_0^n et Ψ_0^n , on introduit la condition de normalisation intermédiaire qui s'écrit, en notation de Dirac :

$$\langle \Psi_0^0 | \Psi_0^0 \rangle = 1 \quad (2.48)$$

$$\langle \Psi_0^0 | \Psi_0^n \rangle = 0, \text{ avec } n > 0 \quad (2.49)$$

Ainsi, $\langle \Psi_0^0 | \Psi_0(\lambda) \rangle = 1$ et la plus basse valeur propre $E_0(\lambda)$ de $\hat{H}(\lambda)$ satisfait la relation :

$$E_0(\lambda) - E_0^0 = \lambda \langle \Psi_0^0 | \hat{V} | \Psi_0(\lambda) \rangle \quad (2.50)$$

La relation de récurrence pour l'énergie à l'ordre n est donc :

$$E_0^n = \lambda \langle \Psi_0^0 | \hat{H} | \Psi_0^{n-1} \rangle, \text{ avec } n > 0 \quad (2.51)$$

avec comme cas particulier l'ordre zéro :

$$E_0^0 = \lambda \langle \Psi_0^0 | \hat{H}^0 | \Psi_0^0 \rangle \quad (2.52)$$

En utilisant une base de fonctions propres de \hat{H}^0 , on introduit le rapport R , inverse de $E_0^0 - \hat{H}^0$:

$$R = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{|\Psi_i^0\rangle\langle\Psi_i^0|}{E_0^0 - E_i^0} \quad (2.53)$$

En divisant l'équation 2.51 par $E_0^0 - \hat{H}^0$, on obtient :

$$\begin{aligned} |\Psi_0^n\rangle &= \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{E_0^0 - E_i^0} |\Psi_i^0\rangle \langle \Psi_i^0 | \hat{V} | \Psi_0^{n-1} \rangle \\ &\quad - \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{k=0}^n \frac{E_0^k}{E_0^0 - E_i^0} |\Psi_i^0\rangle \langle \Psi_i^0 | \Psi_0^{n-k} \rangle \\ &= R \hat{V} |\Psi_0^{n-1}\rangle - \sum_{k=0}^n R |\Psi_0^{n-k}\rangle \end{aligned} \quad (2.54)$$

De cette façon, les corrections de premier et second ordres sur la fonction d'onde sont :

$$|\Psi_0^1\rangle = R \hat{V} |\Psi_0^0\rangle \quad (2.55)$$

$$|\Psi_0^2\rangle = R \hat{V} |\Psi_0^1\rangle - E_0^1 R |\Psi_0^1\rangle \quad (2.56)$$

et la correction de second ordre sur l'énergie :

$$\begin{aligned} E_0^2 &= \langle \Psi_0^0 | \hat{V} | \Psi_0^1 \rangle \\ E_0^2 &= \langle \Psi_0^0 | \hat{V} R \hat{V} | \Psi_0^0 \rangle \end{aligned} \quad (2.57)$$

2.6.2.2 Méthode de Møller-Plesset

La méthode implémentée dans la plupart des logiciels de chimie quantique est la méthode Møller-Plesset (MP, Møller and Plesset (1934)) dont l'objectif est de traiter de manière perturbative la corrélation électronique en appliquant la méthode de Rayleigh-Schrödinger à l'opérateur Hamiltonien de Hartree-Fock. Ainsi, l'Hamiltonien à l'ordre zéro est la somme des opérateurs de Fock à un électron :

$$\hat{H}^0 = \sum_i \hat{f}(i) \quad (2.58)$$

et l'opérateur de perturbation :

$$\hat{V} = \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i \sum_b^n (\hat{J}_b(i) - \hat{K}_b(i)) \quad (2.59)$$

Considérant la fonction d'onde Hartree-Fock $\Psi_0 = \Psi_0^0$ fonction propre de \hat{H}^0 , les énergies aux ordres zéro et un sont :

$$E_0^0 = \sum_a \epsilon_a \quad (2.60)$$

$$E_0^1 = \langle \Psi_0^0 | \hat{V} | \Psi_0^0 \rangle$$

$$E_0^1 = \frac{1}{2} \sum_{a,b} \langle ab || ab \rangle - \sum_a \langle a | \sum_b^n (\hat{J}_b - \hat{K}_b) | a$$

$$E_0^1 = -\frac{1}{2} \sum_{a,b} \langle ab || ab \rangle \quad (2.61)$$

Leur somme est donc l'énergie Hartree-Fock. La première correction apparaît à l'ordre deux :

$$E_0^2 = \sum_{a<b} \sum_{r<s} \frac{|\langle \Psi_0^0 | \hat{H} | \Psi_{ab}^{rs} \rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} = E_{corr} \quad (2.62)$$

où seules les excitations doubles interviennent : le théorème de Brillouin stipule que les excitations simples n'interagissent pas directement avec la fonction d'onde Hartree-Fock de référence.

Finalement, cette méthode permet l'estimation des effets de la corrélation électronique sur la fonction d'onde et l'énergie du système considéré, tout en assurant la séparabilité de la fonction d'onde. En ne tenant pas compte des corrections aux ordres supérieurs à deux, la méthode MP2 est utilisée pour des calculs de routine sur des systèmes dont la taille peut atteindre quelques dizaines d'atomes. Cependant, si les énergies ϵ à l'ordre zéro, qui sont les énergies des orbitales occupées et virtuelles, sont trop peu différentes, ce traitement mono-référentiel de la fonction d'onde n'est plus approprié, même à des ordres plus élevés. Des méthodes perturbatives multi-référentielles existent pour traiter ces situations de quasi-dégénérescence.

2.6.3 Méthodes multi-référentielles

Pour optimiser l'énergie de manière variationnelle, l'utilisation de l'expression multi-configurationnelle de la fonction d'onde CI introduit une double dépendance : dépendance des coefficients $c_{\mu i}$ des orbitales atomiques (2.20) et dépendance des coefficients c_I de l'expression multi-configurationnelle 2.7. Tous ces coefficients forment ainsi les paramètres variationnels à optimiser. Pour alléger l'optimisation, la méthode CASSCF (Roos, 1987), cas particulier des méthodes de champ auto-cohérent multi-configurationnelles MCSCF (*Multi-Configurational Self Consistent Field*), définit l'espace des configurations comme *Complete Active Space* (CAS), et la minimisation de l'énergie est obtenue en optimisant toutes les orbitales et tous les coefficients de l'espace actif. Cet espace actif est généré en divisant le jeu d'orbitales SCF en trois parties : les orbitales de coeur dont les nombres d'occupation sont fixés à deux, les orbitales virtuelles dont les nombres d'occupation sont fixés à zéro, et les orbitales actives dont les nombres d'occupation, compris entre zéro et deux, sont optimisés au cours du processus variationnel. Ces dernières orbitales incluent souvent les plus hautes orbitales occupées et les orbitales virtuelles les plus basses. Le choix de l'espace actif est fondamental, car il doit contenir tous les effets physiques principaux du système.

La méthode CASSCF, comme la méthode *Full* CI, assure une séparabilité correcte de la fonction d'onde, et permet d'obtenir simultanément plusieurs états dans le même espace de symétrie en utilisant l'option *state average*. En pratique, elle ne prend en compte que la corrélation non-dynamique. Pour inclure la corrélation dynamique après un calcul multi-référentiel, on peut utiliser les méthodes CI telles que *Multi-Reference Configuration Interaction* (MRCI) ou les méthodes *Multi-Reference Perturbation Theory* (MRPT, Huron *et al.* (1973); Andersson *et al.* (1990)) qui combinent un

traitement variationnel de l'espace des configurations et un traitement perturbatif de l'énergie de corrélation. En particulier, les méthodes CASPT2 et NEVPT2, méthodes multi-référentielles perturbatives au second ordre, permettent de récupérer perturbativement la corrélation dynamique à partir d'une fonction d'onde CAS Ψ^{CAS} . Ces méthodes, dites contractées, ne modifient pas le rapport des coefficients des déterminants de la fonction d'onde CAS d'ordre zéro, mais incluent les effets dynamiques en additionnant les différentes configurations générées à partir de la fonction d'onde Ψ^{CAS} :

$$|\Psi^{CAS-NEVPT2}\rangle = \frac{1}{N} \left(|\Psi^{CAS}\rangle + \sum_{I \in S, D} c_I \Phi_I \right) \quad (2.63)$$

où Φ_I est un déterminant mono- ou di-excité par rapport au déterminant CAS, c_I le coefficient de l'expansion optimisé perturbativement, et N assure la normalisation de la fonction d'onde résultante.

2.7 Théorie de la fonctionnelle de la densité

Alors que la représentation du système électronique en terme de fonction d'onde nécessite la détermination d'une fonction appartenant à un espace de dimension R^{3n} , la théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density Functional Theory*, DFT, [Parr and Yang \(1989\)](#); [Jones and Gunnarsson \(1989\)](#)) offre une représentation compacte en introduisant la densité électronique ρ , qui appartient à l'espace des dimensions R^3 , comme variable fondamentale pour le calcul des propriétés électroniques. La DFT représente ainsi une alternative aux méthodes *ab initio* mono-référentielles car elle tient compte de la corrélation électronique dans le traitement de l'état électronique fondamental, d'où le succès grandissant que cette approche connaît depuis sa création. Cette théorie repose sur deux théorèmes que nous décrivons ci-dessous : le premier est un théorème d'existence, le second constitue le principe variationnel de cette approche.

2.7.1 Principes fondamentaux

Le premier théorème de [Hohenberg and Kohn \(1964\)](#) établit l'existence d'un ensemble de bijections entre la densité électronique à une particule $\rho(\mathbf{r})$ de l'état fondamental et le potentiel extérieur aux électrons $V(\mathbf{r})$ créé par l'application d'un champ ou par les noyaux. Une conséquence importante de cette existence est l'obtention possible de toutes les propriétés de l'état fondamental par la seule densité électronique exacte $\rho_0(\mathbf{r})$. L'énergie d'un système électronique devient fonctionnelle de la densité :

$$E_0 = E[\rho_0] = F[\rho_0] + \int \rho_0 V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.64)$$

où la fonctionnelle $F[\rho]$ est une fonctionnelle universelle pour tous les systèmes électroniques.

Le second théorème de Hohenberg et Kohn, publié dans le même article, énonce ce qui constitue le principe variationnel de cette approche : si ρ_0 est la densité électronique

exacte de l'état fondamental dans un potentiel V , alors cette densité minimise la valeur de la fonctionnelle E :

$$E_0 = \min_{\rho} E[\rho] \quad (2.65)$$

Kohn et Sham ont réécrit la fonctionnelle $E[\rho]$ à partir d'un système fictif de n électrons indépendants qui aurait la même densité $\rho(\mathbf{r})$ que le système réel (Kohn and Sham, 1965). L'énergie de Kohn-Sham (KS) $E[\rho]$ de ce système fictif s'écrit :

$$E[\rho] = T^*[\rho] + \int V(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{XC}[\rho] \quad (2.66)$$

Le premier terme est l'énergie cinétique du système d'électrons indépendants qui approxime celle du système réel. Le second terme est l'attraction électron-noyau exercé par le potentiel extérieur $V(\mathbf{r})$ et le troisième terme représente l'interaction coulombienne entre les distributions totales des charges en \mathbf{r} et \mathbf{r}' . Le dernier terme, terme d'échange-corrélation lui aussi fonctionnelle de la densité, prend en compte les interactions non-classiques entre électrons : l'échange, la corrélation et la différence entre l'énergie cinétique du système réel et celle du système fictif.

L'application du principe variationnel à l'énergie $E[\rho]$ donne :

$$\frac{\delta T^*[\rho]}{\delta \rho} + V(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{XC}[\rho] = \mu \quad (2.67)$$

où le potentiel d'échange corrélation $V_{XC}(\mathbf{r})$ est la dérivée fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation :

$$V_{XC}[\mathbf{r}] = \frac{\delta E_{XC}(\rho)}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.68)$$

et μ le multiplicateur de Lagrange qui assure la conservation du nombre d'électrons. Cette expression est identique à celle d'électrons indépendants soumis à un potentiel externe V_{KS} :

$$\frac{\delta T^*[\rho]}{\delta \rho} + V_{KS}(\mathbf{r}) = \mu \quad (2.69)$$

où le potentiel de Kohn-Sham V_{KS} est :

$$V_{KS}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{XC}[\rho] \quad (2.70)$$

L'introduction du produit tensoriel d'orbitales sous forme d'un déterminant de Slater permet la résolution de l'équation aux valeurs propres du système fictif :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{KS}(\mathbf{r}) \right] \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i \quad (2.71)$$

où les φ_i sont les orbitales de Kohn-Sham et les ϵ_i leurs énergies. La densité électronique exacte ρ est donnée par :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^n |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.72)$$

La procédure de résolution de ces équations est formellement identique aux cycles SCF de la théorie Hartree-Fock. Cependant, les orbitales de Kohn-Sham n'ont pas de véritable signification physique.

E_{XC} et V_{XC} sont des fonctionnelles universelles dans le sens où elles ne dépendent ni du nombre d'électrons ni du potentiel extérieur. La formulation du problème est exacte, mais la forme analytique de cette fonctionnelle d'échange-corrélation n'est pas connue : le problème de la séparation de la composante échange-corrélation des autres contributions, en particulier cinétique, persiste. Son approximation a donné lieu à de nombreux types de fonctionnelles résumés ci-après en section 2.7.2.

Enfin, si l'on ajoute l'interaction noyau-noyau comme dernier terme, l'énergie KS totale s'écrit :

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^n n_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{XC}[\rho] + \frac{1}{2} \sum_{I,J}^N \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \quad (2.73)$$

2.7.2 Approximations du potentiel d'échange-corrélation

Il existe plusieurs approximations du potentiel d'échange-corrélation :

- L'approximation LDA (*Local Density Approximation*) et son extension aux couches ouvertes LSDA (*Local Spin Density Approximation*). Ces méthodes sont basées sur le modèle du gaz d'électron uniforme et supposent que les effets d'échange-corrélation sont purement locaux et ne dépendent donc que de la densité électronique locale. Elles ne sont *a priori* ni appropriées pour décrire des systèmes aux fortes variations de densité (avec liaisons faibles), ni précises dans les calculs de quantités thermodynamiques.
- L'approximation GGA (*Generalised Gradient Approximation*). Elle améliore les limitations des méthodes LDA en introduisant les gradients de la densité dans la description des effets d'échange-corrélation. Les corrections les plus utilisées sont celles de Becke, de Perdew ou de Lee-Yang-Parr.
- Les fonctionnelles meta-GGA, qui contiennent en plus de la densité et de ses gradients la densité d'énergie cinétique.
- Les méthodes hybrides qui combinent les concepts HF et DFT pour approximer le terme d'échange-corrélation, l'échange électronique étant exact au niveau HF. Ces méthodes utilisent des paramètres semi-empiriques pour optimiser les poids des différentes composantes dans l'expression approximée du terme d'échange-corrélation. Les paramètres sont obtenus par ajustement lors de calculs de quantités thermodynamiques pour des jeux de molécules simples. Sans justification

physique à proprement parler, elles améliorent considérablement les longueurs de liaisons dans les géométries optimisées et le calcul des quantités thermodynamiques comparées aux méthodes LDA ou GGA.

2.8 Discussion

Par la représentation en densité du problème électronique, la DFT apporte un gain important par rapport aux méthodes fonction d'onde : pour un système composé de n électrons, la fonction d'onde Ψ comporte $3n$ composantes associées aux électrons, alors que la densité ρ est seulement fonction de la position r dans l'espace. La DFT permet alors l'introduction, certes partielle, de la corrélation électronique pour un coût numérique proche de celui de la méthode HF. Cette méthode offre ainsi la possibilité d'étudier des systèmes complexes possédant plusieurs dizaines voire centaines d'atomes avec une précision égalant parfois les méthodes fonction d'onde mono-configurationnelles de type Møller-Plesset ou *Coupled Cluster*. Par contre, elle ne permet actuellement ni la description de systèmes où les forces de dispersion jouent un rôle important (agrégats de van der Waals) même si toute paramétrisation semi-empirique peut être envisagée *a posteriori* comme dans l'approche DFT+D développée par Grimme (2004), ni le traitement de la dissociation de liaisons dans les systèmes à couches ouvertes.

Nous utiliserons la DFT pour :

- optimiser les structures les plus stables des complexes π [SiPAH]^{0/+} de tailles comprises entre ~ 10 et 50 atomes ;
- déterminer leurs propriétés thermodynamiques et vibrationnelles ;
- paramétrer le potentiel de liaisons fortes semi-empiriques utilisés pour générer les surfaces d'énergie potentielle au cours de simulations de dynamique moléculaire Born-Oppenheimer.

Les méthodes fonction d'onde mono-configurationnelles de type MP et CC proposent une bonne détermination de l'énergie de corrélation électronique mais elles sont numériquement trop coûteuses pour permettre l'optimisation de géométries de molécules excédant la dizaine d'atomes, en particulier en ce qui concerne les méthodes CC. Nous les utiliserons principalement sur les petits systèmes pour confrontation avec les résultats acquis au niveau DFT sur les structures optimisées. Les méthodes CC et les méthodes multi-configurationnelles CASSCF et NEVPT2 seront utilisées pour traiter le problème de la formation/dissociation des complexes π [SiPAH]⁺ à couches ouvertes, mettant en jeu l'approche de Si à la surface des PAH.

Au regard des puissances de calculs actuelles, aucune de ces méthodes ne peut raisonnablement être utilisée pour des simulations de dynamique moléculaire comme nous le verrons dans le chapitre 5. La dynamique moléculaire sur des systèmes dont la taille excède la dizaine d'atomes, même à l'état fondamental électronique, nécessite la plupart du temps d'utiliser des méthodes semi-empiriques telles que les méthodes de liaisons fortes (*Tight-Binding*, TB) ou les méthodes à champ de forces (*Force Fields*, FF).

Une vue globale des coûts numériques et des tailles de systèmes accessibles suivant les méthodes abordées dans ce chapitre pour traiter l'état électronique fondamental est

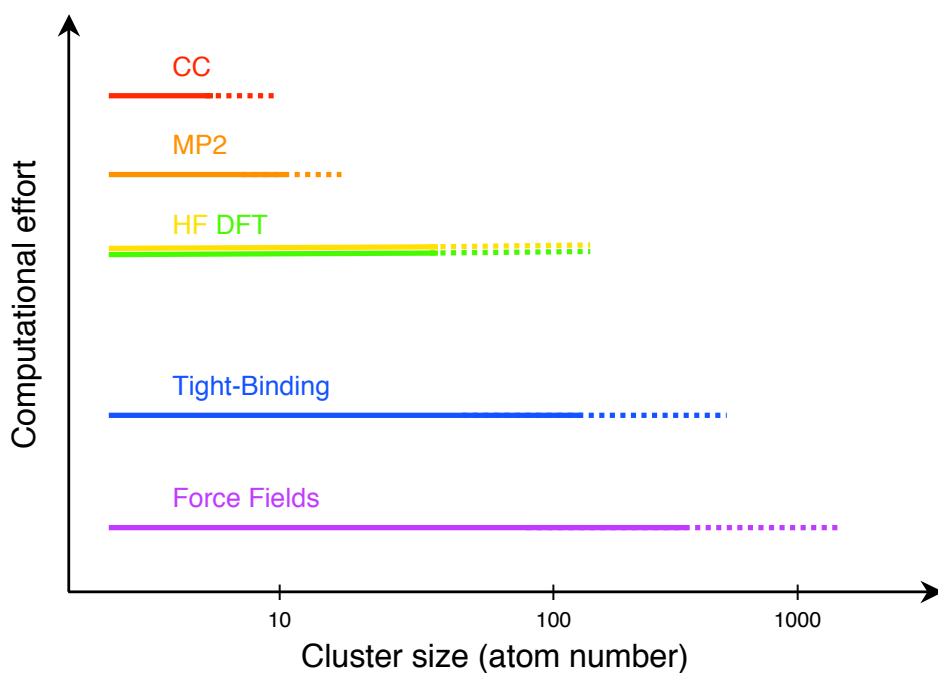


Fig. 2.1: Comparaison schématique du coût numérique et de la taille possible du système étudié pour les méthodes de calcul de structure électronique *ab initio* et les méthodes semi-empiriques.

schématisée en figure 2.1. Ajoutons que la combinaison de techniques de localisation des orbitales et de procédures de projection de fragments d'orbitales est un domaine actif de recherche en chimie quantique aujourd'hui : son aboutissement permettra l'utilisation des méthodes telles que CC ou MP4 sur des systèmes de plus grande taille.

Chapitre 3

Propriétés physico-chimiques des complexes π [SiPAH]^{0/+}

Ce chapitre est dédié à la caractérisation au niveau DFT des propriétés structurales, thermodynamiques, et vibrationnelles à 0 K des complexes π [SiPAH] neutres et simplement ionisés dans leurs états électroniques et vibrationnels fondamentaux, formés avec les molécules PAH de naphthalène C₁₀H₈, de pyrène C₁₆H₁₀, de coronène C₂₄H₁₂ et d'ovalène C₃₂H₁₄.

Au préalable, l'étude de la structure électronique des systèmes SiC₆H₆^{0/+} permet à la fois de caractériser les propriétés thermo-chimiques des différents isomères de ces systèmes, et de comparer les surfaces d'énergie potentielle calculées aux niveaux Hartree-Fock, Møller-Plesset, Coupled Cluster avec celles calculées au niveau DFT. Les influences de la corrélation électronique et du choix du jeu de bases sont discutées. Cette étude préalable est complétée par la description des systèmes équivalents impliquant Fe et Mg.

Les géométries des complexes ont été optimisées à l'aide des programmes GAUSSIAN03 (Frisch *et al.* (2003)) et GAUSSIAN09. Au niveau DFT, l'utilisation systématique de la fonctionnelle hybride d'échange-corrélation B3LYP (Becke, *three-parameter*, Lee-Yang-Parr, Becke (1993)) est justifiée par les deux raisons suivantes :

- Elle fait partie des fonctionnelles les plus efficaces pour les calculs des structures, des données thermochimiques et des fréquences harmoniques (cf. section 2.7.2).
- La littérature consacrée aux PAH et autres molécules associées d'intérêt astrophysique témoigne de l'utilisation quasi-systématique de cette fonctionnelle lors de calculs de structure électronique à l'état fondamental (cf. Langhoff (1996); Bauschlicher (2002); Bauschlicher *et al.* (2008)).

Pour présenter notre choix du jeu de bases de référence pour lequel nous avons opté tout au long de ces travaux, nous discutons ci-après son influence sur les potentiels d'ionisation du silicium et des PAH compacts étudiés. Cette discussion se poursuivra dans les sections suivantes, dédiées aux structures les plus stables des complexes et à leur analyse vibrationnelle.

Toute optimisation de géométrie a été systématiquement suivie d'une analyse complète des modes normaux de vibration pour confirmer que les géométries obtenues sont des minima sur leurs surfaces d'énergie potentielle respectives. Les détails techniques relatifs à l'optimisation des structures stables et à l'analyse vibrationnelle subséquente sont décrits dans les deux sections suivantes.

3.1 Optimisation des structures

Les méthodes d'optimisation sont en elles-mêmes un domaine actif de recherche. La recherche des structures d'équilibre sur les surfaces adiabatiques d'énergie potentielle, c'est à dire la recherche d'états stationnaires sur ces surfaces, peut être effectuée :

- de manière "locale". Cette procédure de minimisation fait appel aux calculs des forces (dérivées premières) et éventuellement des dérivées secondes du potentiel V par rapport aux coordonnées nucléaires ;
- de manière "globale", en explorant la surface au moyen d'algorithmes "statistiques", comme ceux de Metropolis-Monte-Carlo par exemple. Ce type de procédé est utile dans le cas de recherche d'isomères structurellement très différents.

Dans notre cas, même si nous discuterons d'isomères relatifs à l'insertion du Si dans la liaison C-H ou au sein du cycle aromatique en section 3.4, le phénomène d'adsorption de Si sur la surface des PAH possède un nombre limité de minima : il suffit de déplacer l'atome Si à la surface du PAH, de repérer approximativement les positions les plus favorables par des calculs *single-point*, et de lancer l'optimisation de géométrie à partir de ces positions. La procédure d'optimisation locale semble donc tout à fait naturelle. Nous en rappelons ici le principe.

Considérons une fonction V deux fois dérivable par rapport à x , alors le développement de Taylor au voisinage du minimum x_0 s'écrit :

$$V(x) = V(x_0) + F(x_0)(x - x_0) + \frac{1}{2}H(x_0)(x - x_0)^2 + O(|x - x_0|^3)$$

avec $F(x_0)$ la dérivée première de $V(x)$ en x_0 (force agissant dans la direction x) :

$$F(x_0) = \left. \frac{dV}{dx} \right|_{x_0}$$

et $H(x_0)$ la dérivée seconde correspondante :

$$H(x_0) = \left. \frac{d^2V}{dx^2} \right|_{x_0}$$

Dans l'approximation quadratique, la variation $dx = x - x_0$ qui annule la dérivée de V est donc :

$$dx = -\frac{F(x_0)}{H(x_0)}$$

dont les itérations successives $x_1 = x_0 - \frac{F(x_0)}{H(x_0)}$, $x_2 = x_1 - \frac{F(x_1)}{H(x_1)}$, ... permettent de converger vers le minimum local le plus proche de x_0 . C'est la méthode Newton-Raphson. Cependant, cette méthode souffre de problèmes de convergence dès que l'approximation quadratique du potentiel n'est plus représentative du potentiel lui-même, ou quand la surface V possède plusieurs minima locaux. Il faut alors remplacer $H(x_i)$ par des coefficients fixes (méthode "steepest descent") ou variables (méthode du gradient conjugué, où les coefficients sont calculés à partir de séquences de dérivées premières prélevées au cours de la minimisation) pour freiner la convergence et ainsi la rendre plus sûre.

3.2 Approximation harmonique

L'approximation harmonique consiste à donner une forme quadratique au bassin autour du minimum \vec{X}_0 sur la PES $V(\vec{X})$. Cette approximation apporte souvent de bons résultats pour ce qui est du calcul des spectres infrarouges associés aux fréquences de vibration des espèces considérées, dans la limite où ces espèces soient faiblement excitées (basse température), et la perte d'information due à la troncature du développement de l'énergie au second ordre, faible.

L'énergie potentielle $V(\vec{X})$ est approximée autour de \vec{X}_0 par :

$$V(\vec{X}) = V_0 + \frac{1}{2} \vec{D}^T \mathbf{H}_0 \vec{D}$$

avec :

$$\begin{aligned} V_0 &= V(\vec{X}_0) \\ \vec{D} &= \vec{X} - \vec{X}_0 \\ H_{0IJ} &= \left. \frac{\partial^2 V}{\partial R_I \partial R_J} \right| \end{aligned}$$

La matrice hessienne \mathbf{H}_0 , ou hessien, est la matrice des dérivées secondes de V par rapports aux positions nucléaires R en \vec{X}_0 (à ne pas confondre avec l'hamiltonien). L'énergie totale classique E_H du système est alors :

$$E_H = \frac{1}{2} \vec{D}_t^T \mathbf{M} \vec{D}_t + \frac{1}{2} \vec{D}^T \mathbf{H}_0 \vec{D}$$

avec $\vec{D}_t = \frac{d\vec{D}}{dt}$ la matrice des vitesses et \mathbf{M} la matrice des masses. La diagonalisation du hessien \mathbf{H}_0 conduit à l'obtention d'un jeu de $3N$ vecteurs propres et valeurs propres : $3N$ degrés de liberté harmoniques découplés. Les valeurs propres h_a peuvent être nulles, positives, ou négatives :

- Une valeur propre nulle correspond à une invariance de l'énergie totale du système par transformation des coordonnées nucléaires selon le mode propre associée : ainsi la translation et la rotation engendrent 6 valeurs propres nulles dans la plupart des molécules, (5 si la molécule est linéaire).
- Une valeur propre négative correspond à un maximum ou point-selle entre deux minima sur la surface d'énergie potentielle.
- Une valeur propre positive correspond à un mode propre de vibration ou mode normal, oscillateur harmonique découplé des autres oscillateurs.

La fréquence propre ν_a associée à la valeur propre h_a , positive, est :

$$\nu_a = \sqrt{\frac{h_a}{M}} \quad (3.1)$$

où M est la masse réduite du système. Les intensités I_a des modes sont proportionnelles au module au carré de la dérivée du moment dipolaire par rapport aux coordonnées normales. Le spectre harmonique est l'ensemble $\{h_a; I_a\}$ résultant.

De plus, on peut restaurer le caractère quantique de la dynamique des noyaux dans l'approximation harmonique, en ajoutant une correction à l'énergie potentielle classique V_0 dite énergie de point zéro (*Zero Point Energy*, ZPE) :

$$ZPE = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^{3N-6(5)} h\nu_a \quad (3.2)$$

Toutes les énergies présentées dans la suite de ce chapitre tiennent compte de la correction ZPE.

3.3 Potentiels d'ionisation

Le théorème de Koopmans stipule que le potentiel d'ionisation (*Ionization Potential*, IP) est égal à l'opposé de l'énergie de l'orbitale (canonique) la plus haute occupée (*Highest Occupied Molecular Orbital*, HOMO). Or, les électrons de la HOMO, électrons les moins liés aux noyaux, jouent un rôle prépondérant dans la liaison chimique. Le calcul

Tab. 3.1: *Haut* : Potentiels d'ionisation de Si, C₆H₆ et des PAH compacts. *Bas* : Différences de potentiels d'ionisation $\Delta(IP)=IP(\text{C}_6\text{H}_6, \text{PAH})-IP(\text{Si})$ correspondantes. Valeurs expérimentales et calculées au niveau de théorie B3LYP avec différents jeux de bases.

	<i>IP</i> adiabatique/vertical (eV)				exp. ^a
	6-31**	D95**	D95++**	6-311++**	
C ₆ H ₆	8.87/9.02	8.96/9.10	9.06/9.20	9.13/9.28	9.24
C ₁₀ H ₈	7.61/7.70	7.72/7.81	7.82/7.91	7.88/7.97	8.14
C ₁₆ H ₁₀	6.86/6.93	6.99/7.06	7.10/7.16	7.14/7.22	7.43
C ₂₄ H ₁₂	6.80/6.85	6.93/7.00	7.02/7.09	7.07/7.15	7.29
C ₃₂ H ₁₄	6.14/6.19	6.29/6.31	6.40/6.43	6.42/6.48	6.71
Si	8.11	8.08	8.12	8.15	8.15

^a Valeurs expérimentales tirées de la banque de données NIST ([Lias, 2010](#))

	$\Delta(IP)$ (eV)				
C ₆ H ₆	0.76/0.91	0.88/1.02	0.94/1.08	0.98/1.13	1.09
C ₁₀ H ₈	-0.50/-0.41	-0.36/-0.27	-0.30/-0.21	-0.27/-0.18	-0.01
C ₁₆ H ₁₀	-1.25/-1.18	-1.09/-1.02	-1.02/-0.96	-1.01/-0.93	-0.72
C ₂₄ H ₁₂	-1.31/-1.26	-1.15/-1.08	-1.10/-1.03	-1.08/-1.00	-0.86
C ₃₂ H ₁₄	-1.97/-1.92	-1.79/-1.77	-1.72/-1.69	-1.73/-1.67	-1.44

de potentiels d'ionisation, mais aussi d'affinités électroniques (*Electronic Affinity*, EA) d'atomes et de molécules est donc un objectif incontournable dans toute méthodologie faisant appel à la chimie théorique : ce type de données est intéressant en soi pour comprendre, au moins de manière qualitative, les propensions du système étudié à échanger des électrons avec d'autres réactants ; mais c'est aussi le moyen de tester la pertinence d'une méthode de calcul par la comparaison avec l'expérience.

Les potentiels d'ionisation du silicium, du benzène C₆H₆, du naphthalène C₁₀H₈, du pyrène C₁₆H₁₀, du coronène C₂₄H₁₂ et de l'ovalene C₃₂H₁₄ sont calculés au niveau B3LYP avec différents jeux de bases et sont présentés dans le tableau 3.1, ainsi que leurs valeurs expérimentales. Sont également reportées les différences $\Delta(IP)$ des *IP* des hydrocarbures et du silicium, une quantité déterminante pour évaluer les transferts de charge dans les complexes. Les $\Delta(IP)$ sont calculées en utilisant les jeux de bases double- ζ 6-31 et D95 avec un jeu augmenté d'orbitales de polarisation (orbitales *p* sur les atomes H, *d* sur les atomes C et Si), symbolisé **. A ces valeurs s'ajoutent celles calculées en ajoutant à la base D95** un jeu d'orbitales diffuses (orbitales *s* sur les atomes H, *s* et *p* sur les atomes C et Si), symbolisé ++, et celles obtenues avec la

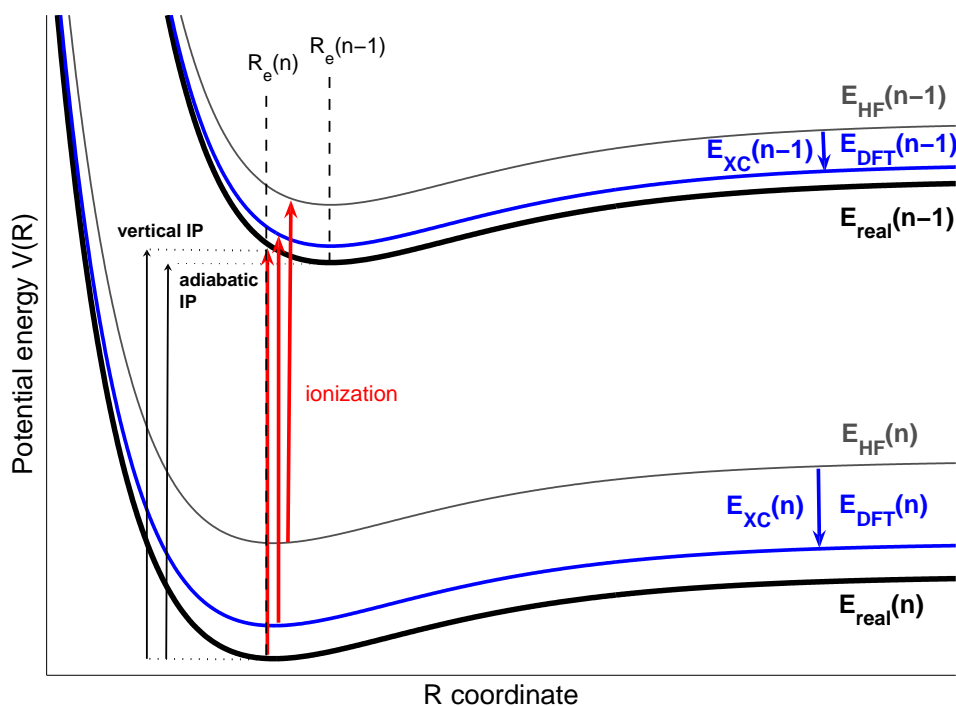


Fig. 3.1: Processus d’ionisation d’une molécule de n paires d’électrons dans sa position d’équilibre R_e (les courbes d’énergie potentielle sont tracées à l’aide d’un potentiel de Morse $V(R) \propto (1 - e^{-(R-R_e)})^2$). *Gauche* : influence de la relaxation de la molécule après l’excitation sur le potentiel d’ionisation (processus vertical/adiabatique). *Droite* : influence de la corrélation électronique apportée par la fonctionnelle DFT sur la différence d’énergie entre les deux surfaces, $|E_{XC}(n)| > |E_{XC}(n-1)| \implies |\Delta(E_{real})| > |\Delta(E_{DFT})| > |\Delta(E_{HF})|$

base triple- ζ 6-311++G**. Les mentions “adiabatique” et “vertical” font référence à la prise en compte de la relaxation des coordonnées nucléaires de la molécule après l’ionisation : la mention “adiabatique” correspond à la différence d’énergie potentielle entre les minima de la molécule ionisée et de la molécule neutre sur leurs surfaces d’énergie potentielle respectives, alors que pour la mention “vertical”, la molécule ionisée possède la géométrie du minimum de la molécule neutre, ce qui correspond mieux à la situation expérimentale (cf. figure 3.1).

L’influence de la corrélation électronique apportée par la fonctionnelle d’échange-corrélation est importante. Par exemple, en utilisant la base D95++**, le *IP* vertical du benzène est égal à 7.89 eV au niveau HF et 9.02 eV au niveau B3LYP, la valeur expérimentale étant égale à 9.24 eV. Cette différence entre HF et B3LYP s’explique par l’apport de la corrélation électronique au niveau DFT : l’énergie d’échange-corrélation dans le système neutre possédant n paires d’électrons est plus importante que dans le système ionisé possédant $n - 1$ paire d’électrons, ce qui augmente la différence d’énergie totale entre les deux surfaces (cf. figure 3.1).

Tab. 3.2: Valeurs optimisées des exposants ζ des orbitales de Slater pour les atomes C et Si (Clementi and Raimondi, 1963)

	1s	2s	2p	3s	3p
C	5.6727	1.6083	1.5679	-	-
Si	13.5745	4.5100	4.9725	1.6344	1.4284

Le tableau 3.2 reporte les valeurs optimisées des exposants ζ des orbitales de Slater pour les atomes de carbone et de silicium (Clementi and Raimondi, 1963). Les exposants des orbitales de Slater représentant les électrons de valence $2s$ et $2p$ du carbone sont très proches, alors que ce n'est pas le cas pour les orbitales de valence $3s$ et $3p$ du silicium. La base 6-31 est construite de telle sorte que les exposants des orbitales de valence s et p sont égaux, alors qu'ils sont différenciés dans la base D95. Pourtant, nous constatons que le IP de Si est sensiblement plus proche de la valeur expérimentale quand il est calculé avec la base 6-31** plutôt qu'avec la base D95**. Cette différence, de seulement quelques centièmes d'eV, est corrigée par l'introduction d'orbitales diffuses dans la base.

Les IP adiabatiques et verticaux des hydrocarbures aromatiques cycliques sont quasi-systématiquement inférieurs de quelques dixièmes d'eV par rapport aux valeurs expérimentales, même si les valeurs "verticales" sont meilleures comme attendu. Nous ne considérons ensuite que les valeurs calculées dans cette approximation. L'erreur moyenne e_m sur les IP des hydrocarbures, calculés avec la base 6-31G**, est de 6% (-0.42 eV) et la déviation moyenne d_m des $\Delta(IP)$ de -0.38 eV, contre respectivement 4% (-0.31 eV) et -0.24 eV au niveau D95**. La base D95++** améliore sensiblement ces valeurs : e_m est dans ce cas de 3% (-0.20 eV), et d_m de -0.17 eV. L'utilisation de la base 6-311++G** donne lieu à une erreur e_m de 2%, et d_m est de -0.16 eV, ce qui ne constitue qu'une faible amélioration. La base D95++** semble donc satisfaisante : (i) son utilisation offre une bonne reproduction des IP et $\Delta(IP)$ expérimentaux; (ii) comparée à une base triple- ζ telle que 6-311++G**, elle offre de ce point de vue des résultats similaires tout en permettant une meilleure efficacité numérique.

3.4 SiC₆H₆ : isomérisation

Les structures des isomères neutres et cationiques les plus stables, optimisées au niveau B3LYP/6-311++G**, sont présentées dans la figure 3.2. Les enthalpies de réaction $\Delta H(0\text{ K})$ et les énergies de liaison E_b des différents isomères, reportées dans le tableau 3.3, sont calculées par rapport aux produits de dissociation les plus stables, respectivement Si(³P) + C₆H₆ et Si⁺(²P) + C₆H₆ dans le cas des molécules neutres et cationiques. Quel que soit l'isomère considéré, l'état fondamental des molécules neutres est un état singulet, et celui des molécules cationiques est un état doublet.

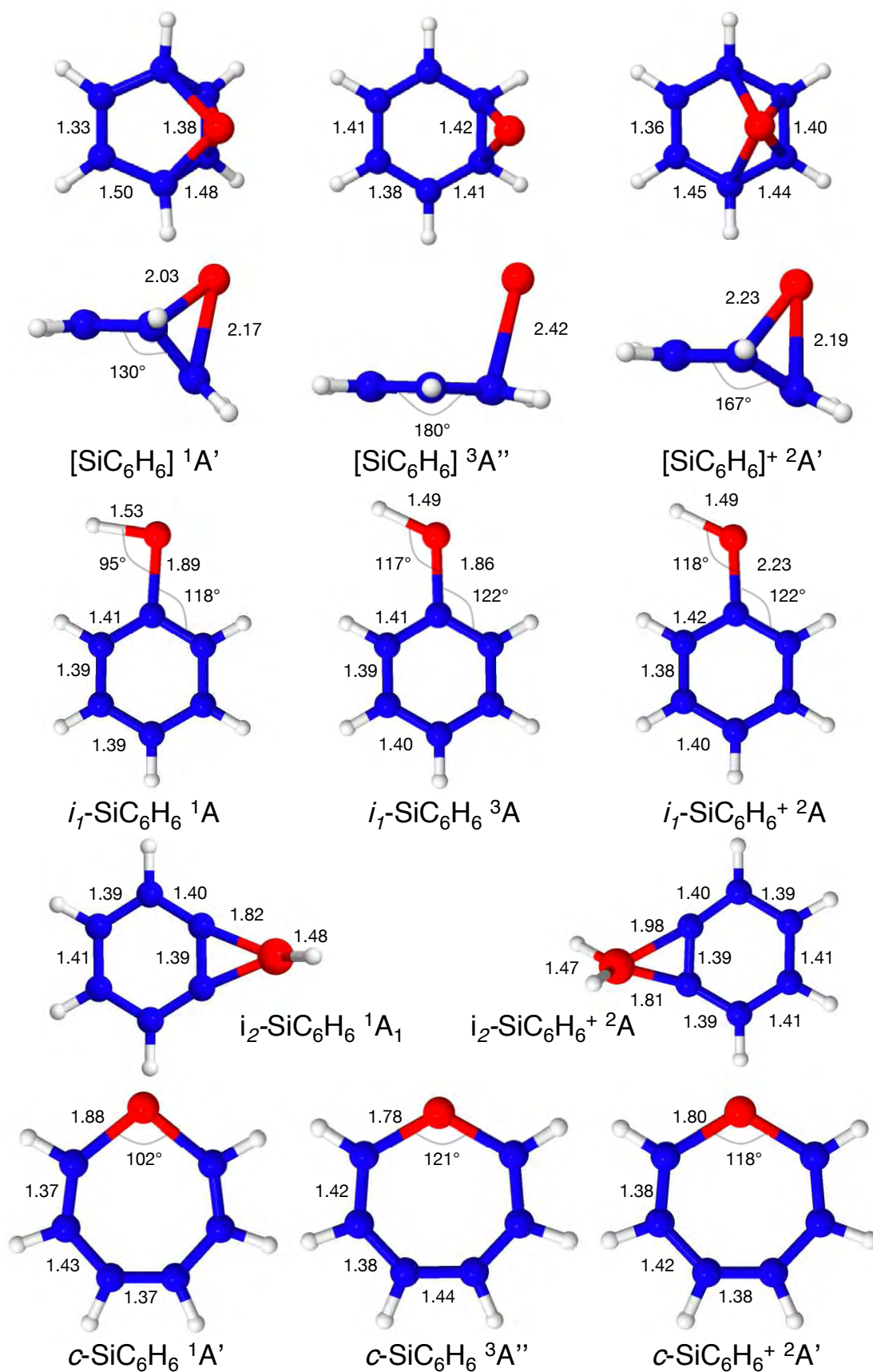
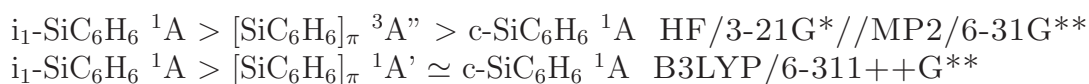


Fig. 3.2: Géométries des isomères neutres et cationiques les plus stables du système SiC_6H_6 optimisées au niveau B3LYP/6-311++G**.

Les analyses structurales et thermodynamiques des produits de la réaction Si⁺(²P) + C₆H₆ en phase gazeuse ont été effectuées dans une étude menée par les groupes de D.K. Bohme et H. Schwarz qui combine théorie et expériences (Srinivas *et al.*, 1992). Du point de vue théorique, les structures ont été optimisées au niveau HF/3-21G*, et la corrélation électronique a été introduite au niveau MP2/6-31G** pour le calcul des énergies. Cette étude propose trois isomères possibles pour la molécule SiC₆H₆⁺, dans l'ordre de stabilité décroissante suivant : le complexe π [SiC₆H₆]⁺, la molécule i₁-SiC₆H₆⁺ avec Si inséré dans la liaison C-H, et la molécule c-SiC₆H₆⁺ où Si est inséré dans le cycle aromatique. L'ordre de stabilité des équivalents neutres est différent : i₁-SiC₆H₆ > c-SiC₆H₆ > [SiC₆H₆]. Du point de vue expérimental, c'est par neutralisation puis ré-ionisation des molécules formées que des informations structurales sur les produits de la réaction ont pu être tirées : ces processus successifs permettent l'établissement de voies de dissociation caractéristiques des structures des produits initialement formés. Ces expériences montrent sans ambiguïté la formation du complexe π [SiC₆H₆]⁺ et de la molécule i₁-SiC₆H₆⁺, mais pas la formation de c-SiC₆H₆⁺.

Aux trois isomères mis en évidence par les calculs *ab initio* de la précédente étude, nous avons ajouté sur la figure 3.2 les structures et dans le tableau 3.3 les enthalpies de formation à 0 K et les énergies de liaison de molécules i₂-SiC₆H₆ neutres et cationiques à l'état fondamental. L'énergie de liaison du complexe neutre i₂-SiC₆H₆ est égale à 1.59 eV, une valeur proche de celle de l'isomère le plus stable i₁-SiC₆H₆ égale à 1.71 eV.

Nos données thermochimiques, comme celles calculées au même niveau de théorie par Jaeger *et al.* (2005), sont en bon accord avec les travaux de Srinivas *et al.* (1992) pour ce qui est de la stabilité relative des isomères chargés. Pour les espèces neutres, la stabilité relative des isomères à l'état électronique fondamental diffère des travaux de Srinivas *et al.* (1992) : la structure la plus stable est bien la molécule i₁-SiC₆H₆ ¹A, mais le complexe π [SiC₆H₆] ¹A' est légèrement plus stable que la molécule c-SiC₆H₆ ¹A' (-0.11 eV). En reproduisant la méthode adoptée par D.K Bohme et de H. Schwarz, le complexe π [SiC₆H₆]_π ¹A' est aussi plus stable que la molécule c-SiC₆H₆ ¹A', avec une différence de seulement 0.05 eV. Les stabilités de ces deux isomères semblent donc équivalentes, que ce soit au niveau B3LYP ou HF/MP2. Par contre, on trouve par la procédure HF/MP2 que l'état fondamental de la géométrie complexe π n'est pas un singulet mais un triplet, en désaccord avec les résultats B3LYP. En résumé, les ordres de stabilités relatives des différents isomères neutres à ces deux niveaux de théorie sont les suivants :



Rappelons que Srinivas *et al.* (1992) n'ont introduit perturbativement la corrélation électronique qu'après avoir optimisé les structures au niveau HF. Si l'on introduit maintenant la corrélation électronique au cours du processus d'optimisation en utilisant la méthode MP2 et la base 6-31G**, l'état fondamental du complexe π [SiC₆H₆] est un singulet, plus stable de 1.08 eV que l'état triplet, ce qui est une différence importante. En utilisant le même jeu de base 6-31G** au niveau B3LYP, la différence d'énergie $E(^3\text{A}) - E(^1\text{A})$ entre les deux complexes π neutres optimisés est diminuée à 0.68 eV,

Tab. 3.3: Enthalpies de formation à 0 K $\Delta H(0\text{ K})$ et énergies de liaison E_b des isomères de SiC_6H_6 calculées par rapport aux produits de dissociation les plus stables ($\text{Si}({}^3\text{P}) + \text{C}_6\text{H}_6$) et ($\text{Si}^+({}^2\text{P}) + \text{C}_6\text{H}_6$) au niveau de théorie B3LYP/6-311++G**.

	état électronique	$\Delta H(0\text{ K})$ (kJ.mol ⁻¹)	E_b (eV)
complexes π			
[SiC ₆ H ₆]	¹ A'	-95	0.99
[SiC ₆ H ₆]	³ A''	-27	0.28
[SiC ₆ H ₆] ⁺	² A'	-218	2.27
insertion C-H			
i ₁ -SiC ₆ H ₆	¹ A	-164	1.71
i ₁ -SiC ₆ H ₆	³ A	-58	0.60
i ₁ -SiC ₆ H ₆ ⁺	² A	-193	2.00
i ₂ -SiC ₆ H ₆	¹ A ₁	-153	1.59
i ₂ -SiC ₆ H ₆ ⁺	² A	-85	0.88
insertion C-C			
c-SiC ₆ H ₆	¹ A'	-85	0.88
c-SiC ₆ H ₆	³ A''	+46	(-0.48)
c-SiC ₆ H ₆ ⁺	² A'	-159	1.65

mais constitue toujours une différence claire. On voit ici l'importance de la corrélation électronique, apportée soit par le traitement perturbatif MP2 de la fonction d'onde HF soit par la fonctionnelle d'échange-corrélation B3LYP, dans le calcul des énergies et des valeurs thermo-chimiques subséquentes, mais également dans le processus d'optimisation des géométries.

Nous observons des divergences dans les structures optimisées du complexe π [SiC₆H₆]⁺ au niveau B3LYP/6-311++** avec les travaux de [Srinivas *et al.* \(1992\)](#) au niveau HF/3-21*/MP2/6-31** et de [Jaeger *et al.* \(2005\)](#) au même niveau de théorie B3LYP/6-311++** que les résultats présentés ici. Au niveau B3LYP/6-311++G**, la structure de plus basse énergie du complexe possède une haptacité η_4 , correspondant à 4 atomes de carbone du système π C₆H₆ impliqués dans la liaison avec le silicium. Mais la PES possède à ce niveau de théorie un autre minimum dont l'énergie est seulement située 0.04 eV au dessus du minimum global d'haptacité η_4 , et dont l'haptacité est η_3 . C'est cette géométrie qui est présentée comme le minimum global sur la PES dans l'article de [Jaeger *et al.* \(2005\)](#). Dans l'étude de [Srinivas *et al.* \(1992\)](#), la géométrie d'haptacité η_3 correspond au minimum global sur la PES. Nous avons retrouvé ce résultat au niveau HF et ajoutons qu'à ce niveau de théorie, la géométrie η_4 est un état de transition (*Transition State*, TS) situé 0.48 eV au-dessus du minimum η_3 .

L'optimisation de la géométrie de l'état de transition entre les deux structures

optimisées au niveau B3LYP/6-311++G** montre une géométrie très proche de la géométrie du minimum d'haptacité η_3 , et leur différence d'énergie $E(TS) - E(\eta_3)$ est légèrement supérieure à 0.01 eV. En changeant le jeu de base 6-311++G** par D95++**, on trouve aussi deux minima η_4 et η_3 dont le minimum global est également celui d'haptacité η_4 , avec une différence d'énergie $E(\eta_3) - E(\eta_4)$ de 0.08 eV, soit deux fois plus importante qu'avec la base 6-311++G**. La géométrie de l'état de transition entre ces deux structures est aussi très peu différente de celle du minimum η_3 , et leur différence d'énergie $E(TS) - E(\eta_3)$ est dans ce cas inférieure à 0.01 eV.

En optimisant ces structures au niveau MP2/D95++**, le seul minimum trouvé est d'haptacité η_4 , alors que la géométrie η_3 optimisée correspond à un état de transition, dont l'énergie est supérieure de 0.45 eV par rapport à celle du minimum. Cette valeur est cependant sujette à caution : la contamination de spin dans la fonction d'onde MP2/D95++** du point-selle η_3 est importante ($\langle S \rangle^2 = 0.89$ au lieu de 0.75). L'opération qui consiste à projeter le spin sur la fonction d'onde permet de restreindre la contribution des états de spin de plus haute énergie à la fonction d'onde : le niveau d'énergie de cet état de transition devient par cette opération 0.15 eV au-dessus du minimum η_4 .

Au niveau CCSD/D95++**, le minimum global est d'haptacité η_4 , et la structure de géométrie η_3 est aussi un minimum à ce niveau de théorie, mais on rencontre le même problème de contamination de spin ($\langle S \rangle^2 = 1.05$). Avec GAUSSIAN09, le calcul des forces nécessaires à l'optimisation de géométrie n'est pas implémenté pour les calculs *restricted open-shell*; il n'existe donc pas d'autre façon que d'utiliser les structures résultant de l'optimisation *unrestricted* pour effectuer un calcul *single-point restricted open-shell*. Ainsi, la différence d'énergie entre les deux minima $E(\eta_3) - E(\eta_4)$ au niveau ROCCSD est égale à 0.08 eV. L'énergie calculée par la même procédure de l'état de transition est située à 0.01 eV au-dessus du minimum η_3 . Ces deux énergies relatives entre points stationnaires sont en parfait accord avec celles calculées au niveau B3LYP/D95++**.

Les enthalpies de formation $\Delta H(0\text{ K})$, les énergies de liaison E_b et les caractéristiques géométriques des minima globaux d'haptacité η_4 , optimisés au niveau B3LYP/6-311++**, B3LYP/D95++**, MP2/D95++**, CCSD/D95++** sont reportées dans le tableau 3.4. A ces valeurs sont ajoutées les énergies calculées au niveau CCSD(T)/D95++** *single-point* à partir de la géométrie CCSD. Ces valeurs n'ont donc pas été corrigées par l'énergie de point-zéro pour permettre la comparaison. Les énergies de liaison sont comprises entre 2.06 et 2.54 eV (respectivement aux niveaux CCSD et MP2), les valeurs B3LYP et CCSD(T) correspondant aux valeurs intermédiaires. A tous ces niveaux de théorie, l'accord entre les géométries est satisfaisant. Ajoutons qu'au niveau B3LYP/D95++**, la BSSE sur E_b est inférieure à 0.08 eV.

L'ensemble de ces résultats est représenté sur la figure 3.3 qui illustre schématiquement la topologie de la PES du système [SiC₆H₆]⁺ aux différents niveaux de calculs présentés. Les résultats B3LYP sont en excellent accord avec ceux obtenus au niveau CCSD : la PES du système [SiC₆H₆]⁺ est extrêmement plate lorsque l'atome Si diffuse sur la périphérie du cycle aromatique, avec une barrière d'énergie pour passer d'un minimum global à l'autre de l'ordre du dixième d'eV. Les problèmes de contamination de spin ont été rencontrés aux niveaux MP2 et CCSD pour les calculs *unrestricted*, mais pas au

Tab. 3.4: Enthalpies de formation à 0 K $\Delta H(0\text{ K})$ et énergies de liaison E_b du complexe π [SiC₆H₆]⁺ ²A', calculées par rapport aux produits de dissociation le plus stable (Si⁺(²P) + C₆H₆) au niveau de théorie B3LYP/6-311++G**, B3LYP/D95++**, MP2/D95++**, CCSD/D95++**. Sont ajoutés les longueurs de liaison X-C et les angles diédraux CCCC.

	$\Delta H(0\text{ K})$ (kJ.mol ⁻¹)	E_b (eV)	Si-C Å	CCCC °
B3LYP/6-311++G**	-218	2.27	2.19/2.23	32
B3LYP/D95++**	-231	2.40	2.19/2.21	33
MP2/D95++**	-245	2.54	2.18/2.19	35
CCSD/D95++**	-198	2.06	2.18/2.19	35
CCSD(T)/D95++**	-215	2.23	-	-

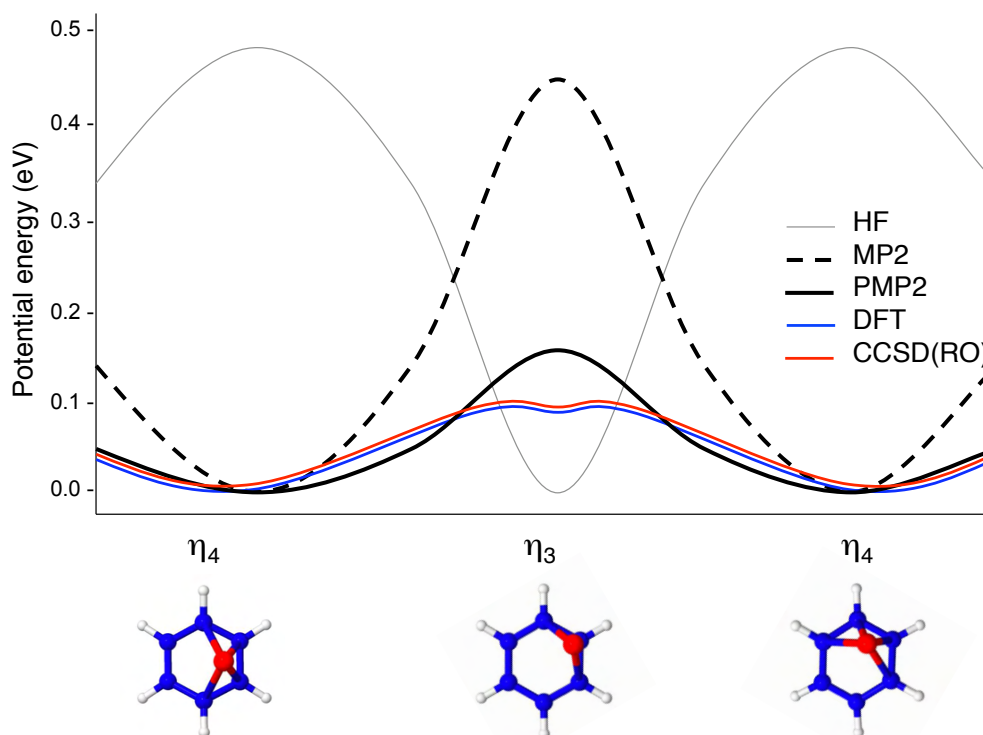


Fig. 3.3: Illustration schématique des minima et états de transition sur les surfaces d'énergie potentielle du complexe π [SiC₆H₆]⁺ ²A' calculées aux niveaux de théorie HF, DFT et MP2.

niveau B3LYP. Enfin, au niveau HF, l'absence de corrélation électronique pour décrire la PES de tels systèmes peut conduire à l'obtention de minima qui sont en réalité des points-selles et inversement.

3.5 Comparaisons avec Fe et Mg dans les complexes π ionisés

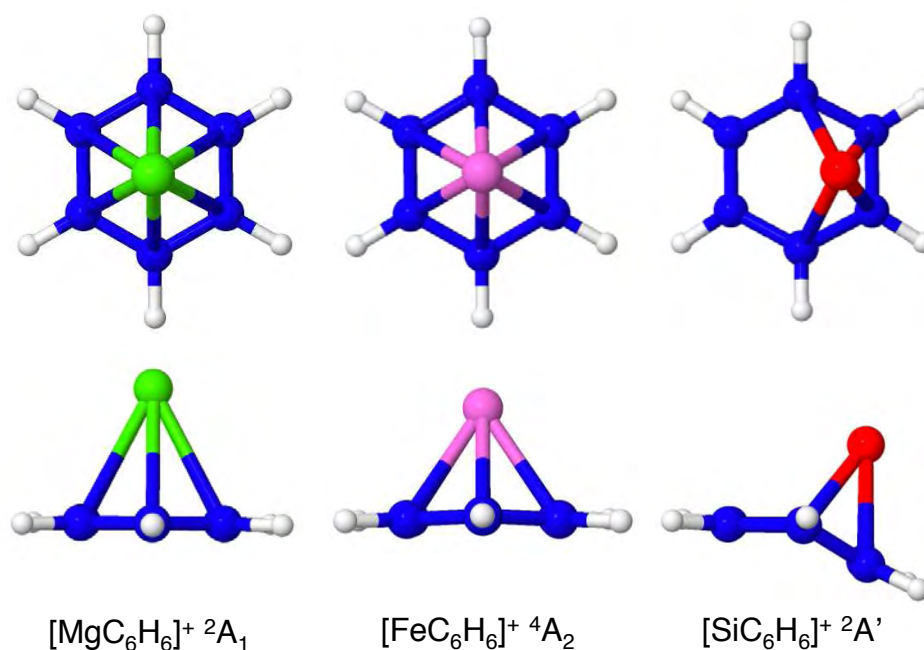


Fig. 3.4: Géométries des complexes π ionisés $[\text{MgC}_6\text{H}_6]^+$, $[\text{FeC}_6\text{H}_6]^+$, $[\text{SiC}_6\text{H}_6]^+$ à l'état fondamental, optimisées au niveau B3LYP/6-311++G**.

Les éléments Fe, Si et Mg sont les éléments lourds les plus déplétés de la phase gazeuse du milieu interstellaire. Nous proposons ici de comparer les caractéristiques de la coordination de ces éléments à la molécule benzène dans le cas de la formation de complexes mono-cationiques, les complexes chargés étant plus stables que leurs homologues neutres quel que soit l'hétéro-atome adsorbé. Les structures optimisées au niveau B3LYP/6-311++G** des complexes $[\text{MgC}_6\text{H}_6]^+$, $[\text{FeC}_6\text{H}_6]^+$, $[\text{SiC}_6\text{H}_6]^+$ à l'état fondamental sont présentées dans la figure 3.4; leurs enthalpies de formation $\Delta H(0 \text{ K})$, énergies de liaison E_b et caractéristiques géométriques sont reportées dans le tableau 3.5.

L'interaction hétéro-atome/ligand dans de tels systèmes est une combinaison, parfois subtile, des composantes covalente et électrostatique. Les IP de Fe, Mg et Si étant

Tab. 3.5: Enthalpies de formation à 0 K $\Delta H(0\text{ K})$ et énergies de liaison E_b des complexes π [MgC₆H₆]⁺, [FeC₆H₆]⁺ et [SiC₆H₆]⁺ à l'état fondamental, calculées par rapport aux produits de dissociation les plus stables (Mg⁺(²S) + C₆H₆), (Fe⁺(⁶D) + C₆H₆) et (Si⁺(²P) + C₆H₆) au niveau de théorie B3LYP/6-311++G**. Sont ajoutés les longueurs de liaison X-C et les angles diédraux CCCC.

	état électronique	haptacité	$\Delta H(0\text{ K})$ (kJ.mol ⁻¹)	E_b (eV)	X-C Å	CCCC °
[MgC ₆ H ₆] ⁺	² A ₁	η_6	-125	1.30	2.72	0
[FeC ₆ H ₆] ⁺	⁴ A	η_6	-248	2.57	2.26/2.31	6
[SiC ₆ H ₆] ⁺	² A'	η_4	-218	2.27	2.19/2.23	36

tous inférieurs à celui du benzène ($IP(\text{Fe}) = 7.90\text{ eV}$, $IP(\text{Mg}) = 7.64\text{ eV}$, $IP(\text{Si}) = 8.15\text{ eV}$, $IP(\text{C}_6\text{H}_6) = 9.24\text{ eV}$, [Lias \(2010\)](#)), on peut s'attendre à ce que la charge soit essentiellement localisée sur ces hétéro-atomes. L'analyse de charge de Mulliken à partir de la densité électronique des structures optimisées montre des charges atomiques relatives aux hétéro-atomes équivalentes ($q(\text{Fe}) = 0.55$, $q(\text{Mg}) = 0.59$, $q(\text{Si}) = 0.65$).

Du point de vue structural, la coordination de Mg et Fe à la surface de la molécule benzène est de type η_6 , alors que la coordination de Si est de type η_4 . Les hapticités η_6 engendrent peu de modification de la structure du squelette carboné : les 6 atomes C restent approximativement à égales distances de l'hétéro-atome complexé. Le mode de coordination de Si montre que Si préfère être coordonné au bord du cycle aromatique. Ainsi, son adsorption à la surface du benzène provoque une relaxation géométrique importante de la molécule benzène, sous forme d'une courbure et de distorsions importantes du cycle aromatique. Enfin, les longueurs de liaison Mg-C sont situées autour de 2.7 Å, alors qu'elles sont égales à environ 2.2-2.3 Å dans les complexes [SiC₆H₆]⁺ et [FeC₆H₆]⁺.

Du point de vue énergétique, les énergies de liaison E_b des complexes [FeC₆H₆]⁺ et [SiC₆H₆]⁺, respectivement de 2.57 et 2.27 eV, sont significativement plus importantes que celle du complexe [MgC₆H₆]⁺, égale à 1.27 eV.

Ces différences structurales et énergétiques reflètent 3 natures distinctes de liaisons hétéro-atome/ligand aromatique :

- La liaison Mg/système π est caractéristique d'une liaison électrostatique ([Bauschlicher, 2009](#)). A cette distance d'équilibre Mg-C₆H₆, la nature contractée des orbitales de valence 3s de Mg n'autorise pas de transfert de charge pour former une liaison covalente.
- La liaison Fe/système π est une liaison organométallique assurée par l'interaction entre les orbitales "métalliques" 3d et 4s de Fe et les orbitales π et π^* du cycle benzénique. Cette liaison est délocalisée sur tout le cycle aromatique ([Chaudret et al., 1991](#)).
- La liaison Si/système π est assurée par l'interaction des orbitales 3s et 3p de Si

et des orbitales π . Cette liaison, localisée sur le bord du cycle aromatique, brise localement l'aromaticité du benzène.

3.6 Les complexes π [SiPAH]^{0/+}

3.6.1 Structures et énergétique

Cette section est dédiée à la présentation des propriétés structurales et thermodynamiques des complexes π [SiPAH]^{0/+} neutres et mono-cationiques. Les structures ont été optimisées au niveau B3LYP/D95++**. Les enthalpies de formation à 0 K $\Delta H(0\text{ K})$ et les énergies de liaison Si-PAH E_b sont présentées dans le tableau 3.8. Ces valeurs sont calculées par rapport aux produits de dissociation les plus stables, à savoir Si(³P) + PAH pour les espèces neutres et Si(³P) + PAH⁺ pour les espèces ionisées. Les enthalpies de formation $\Delta H'(0\text{ K})$ correspondant à la réaction Si(²P) + PAH \rightarrow [SiPAH]⁺ à 0 K sont ajoutées. Les structures les plus stables des complexes neutres à l'état singulet et triplet sont présentées respectivement en figures 3.11 et 3.12, celles des cations à l'état doublet en figure 3.13.

Tous les complexes, neutres ou ionisés, sont thermodynamiquement stables. Comme dans le cas des complexes π formés avec la molécule de benzène, les complexes neutres à l'état singulet sont plus stables que ceux à l'état triplet. Leurs énergies de liaison varient respectivement dans les intervalles [0.65-1.65] et [0.46-0.58] eV. Les complexes cationiques, à l'état doublet, sont plus stables que leurs homologues neutres, avec des énergies de liaison comprises dans l'intervalle [1.57-2.67] eV. Pour tous ces complexes, les énergies de liaison correspondent à une adsorption chimique, dite chimi-sorption. D'un point de vue qualitatif, les énergies de liaison des complexes neutres à l'état triplet ont une valeur moyenne ~ 0.5 eV et varient peu d'un PAH à l'autre ou d'un isomère à l'autre. Pour les complexes neutres singulets, l'énergie de liaison Si-C₁₀H₈, égale à 1.65 eV, est supérieure à celles des autres complexes, situées autour de 0.9 eV. Les énergies de liaison des complexes ionisés montrent quant à elles une tendance plus marquée à diminuer alors que la taille du PAH augmente. Dans le cas de la formation d'un complexe [SiPAH]⁺ à partir de l'ion Si⁺ et d'un PAH neutre, le processus est d'autant plus favorable, libérant une énergie de ~ 3.0 eV qui semble augmenter sensiblement avec la taille du PAH.

Les structures les plus stables montrent une caractéristique importante de la coordination de Si à la surface des PAH : quels que soient la multiplicité et l'état de charge de la molécule formée, Si se coordonne en périphérie des PAH, essentiellement avec des hapticités η_2 , η_3 et η_4 . Les distances moyennes atome Si - atome C le plus proche sont respectivement de 1.95 et 2.17 Å pour les complexes neutres singulets et triplets, et de 2.12 Å pour les complexes chargés. Si l'on projetait la position du silicium dans le plan de la molécule PAH, Si tend même à se coordonner à l'extérieur du squelette carboné dans le cas des PAH de plus grande taille. Pour les complexes neutres singulets et cationiques, ce mode de coordination induit, comme dans le cas de la molécule C₆H₆, une courbure importante de la molécule PAH et une distorsion des cycles aromatiques dans la région de coordination du silicium, alors que dans le cas des complexes neutres triplets, ces déformations sont beaucoup moins importantes.

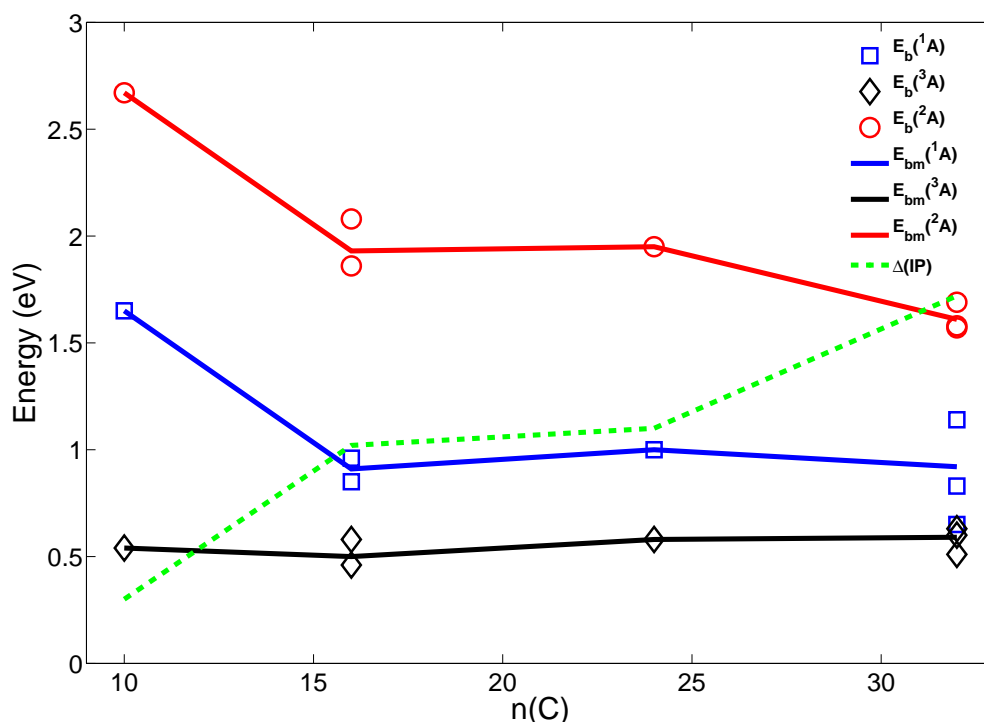


Fig. 3.5: Energies de liaison E_b des différents isomères des complexes neutres (1A et 3A) et des complexes mono-cationiques (2A) en fonction du nombre d'atome C du PAH $n(C)$. Les énergies E_{bm} correspondent aux E_b moyennes pour chaque PAH, pondérées par le nombre d'isomères équivalents pour chaque PAH. Les différences de potentiels d'ionisation $\Delta(IP) = IP(Si) - IP(PAH)$ sont également reportées.

3.6.2 Nature de la liaison Si-PAH

Dans la figure 3.5 sont représentées, en fonction du nombre d'atomes de carbone dans les complexes, les énergies de liaison E_b de tous les complexes π [SiPAH]^{0/+}, leurs valeurs moyennes E_{bm} pondérées par le nombre d'isomères équivalents, et les différences de potentiels d'ionisation $\Delta(IP) = IP(Si) - IP(PAH)$. Alors que $\Delta(IP)$ augmente avec la taille du PAH, deux types d'évolutions apparaissent que l'on peut qualitativement caractériser comme suit :

- Complexes neutres [SiPAH] 3A : $E_{bm} \sim$ constante ;
- Complexes neutres [SiPAH] 1A et cationiques [SiPAH]⁺ 2A : E_{bm} diminue.

Les énergies de liaison E_{bm} des complexes neutres [SiPAH] 1A et [SiPAH]⁺ 2A sont maximales pour les complexes formés avec C₁₀H₈. Dans ce cas, $\Delta(IP)$ est minimale. L'énergie de liaison E_{bm} dans les complexes neutres [SiPAH] 1A et [SiPAH]⁺ 2A se caractérise par une forte diminution pour les complexes formés avec C₁₆H₁₀ : de C₁₀H₈ à C₁₆H₁₀, $E_{bm}(^1A)$ et $E_{bm}(^2A)$ diminuent de 0.74 eV alors que $\Delta(IP)$ augmente de 0.72 eV. On remarque ensuite un comportement particulier de E_{bm} pour les

complexes formés avec la molécule C₂₄H₁₂ : les énergies de liaison $E_{bm}([\text{SiC}_{24}\text{H}_{12}], {}^1\text{A}, {}^2\text{A})$ sont légèrement supérieures aux $E_{bm}([\text{SiC}_{16}\text{H}_{10}], {}^1\text{A}, {}^2\text{A})$, respectivement de 0.09 et 0.02 eV, alors que $\Delta(IP)$ augmente de 0.08 eV. Finalement, tandis que $\Delta(IP)$ augmente de 0.62 eV entre C₂₄H₁₂ et C₃₂H₁₄, $E_{bm}([\text{SiC}_{32}\text{H}_{14}]^+, {}^2\text{A})$ diminue de 0.34 eV, et $E_{bm}([\text{SiC}_{32}\text{H}_{14}], {}^1\text{A})$ retrouve une valeur équivalente à celle du complexe [SiC₁₆H₁₀], ¹A. Cependant, les énergies de liaison $E_b([\text{SiC}_{32}\text{H}_{14}], {}^1\text{A})$ des différents isomères sont comprises dans un intervalle de 0.45 eV alors que l'intervalle est réduit à 0.12 eV dans le cas des énergies $E_b([\text{SiC}_{32}\text{H}_{14}]^+, {}^2\text{A})$. Les énergies de liaison des complexes neutres singulets semblent donc plus sensibles au site de coordination qu'à la taille du PAH ou à la différence de potentiel d'ionisation $\Delta(IP)$ alors que le contraire est observé pour les complexes ionisés. Néanmoins, ces deux évolutions, qualitativement similaires, sont caractéristiques d'une liaison covalente si on suppose un recouvrement équivalent entre les orbitales en interaction : E_b est maximale quand $\Delta(IP)$ est proche de zéro, puis diminue quand $\Delta(IP)$ augmente.

Etant donné que la valeur asymptotique du IP pour un PAH de taille infinie est de l'ordre de 6.0 eV (Mallocci *et al.*, 2007a), l'énergie de liaison des complexes [SiPAH]⁺ devrait toujours rester supérieure à celle des complexes neutres [SiPAH] ¹A, quelle que soit la taille du PAH. Nous en déterminerons une valeur au chapitre 6, en étendant notre étude à des systèmes de plus grande taille grâce à l'utilisation du potentiel SCC-DFTB.

Nous proposons dans ce qui suit une étude qualitative dédiée à mieux comprendre la nature de la liaison dans les complexes π [SiPAH]^{0/+} :

- En premier lieu, une analyse au niveau Hartree-Fock de la nature des orbitales moléculaires les plus hautes occupées dans le complexe neutre [SiC₆H₆] ³A suivi de l'analyse de l'évolution des orbitales moléculaires avec la géométrie de coordination dans les complexes [SiC₆H₆] ¹A, ³A et le complexe ionisé [SiC₆H₆]⁺ ²A ;
- En second lieu, une analyse des charges portées par les deux fragments Si et PAH dans les complexes [SiPAH]^{0/+}.

3.6.2.1 Orbitales moléculaires

La figure 3.6 représente le diagramme d'orbitales moléculaires du complexe modèle [SiC₆H₆]⁰ ³E₁ dans lequel l'atome de silicium est coordonné sur l'axe C₆ de la molécule de benzène, à une distance d'équilibre de 2.5 Å par rapport au centre de la molécule de benzène. Cette distance et les énergies relatives reportées ont été déterminées au niveau HF/D95**. Les OM du complexe sont de deux types : les OM a_1 , qui résultent de l'hybridation entre les orbitales 3s et 3p_z (orientée perpendiculairement au plan formé par C₆H₆) de Si *via* interaction avec l'OM $\pi(a_1)$ de C₆H₆ ; et les OM e_1 qui correspondent aux interactions entre les orbitales 3p_x/3p_y (orientées parallèlement au plan formé par C₆H₆) et les deux OM $\pi(e_1)$ les plus hautes occupées du benzène. Etant donné les énergies relatives des orbitales des deux fragments Si(³P) et C₆H₆, les deux OM occupées 1a₁ et 2a₁ ont respectivement un fort caractère 3s_{Si} et $\pi(a_1)$, tandis que la LUMO 3a₁ a un fort caractère 3p_z. Les OM 1e₁ doublement occupées ont un caractère $\pi(e_1)$ dominant et les deux OM 2e₁ simplement occupées un caractère 3p_x et

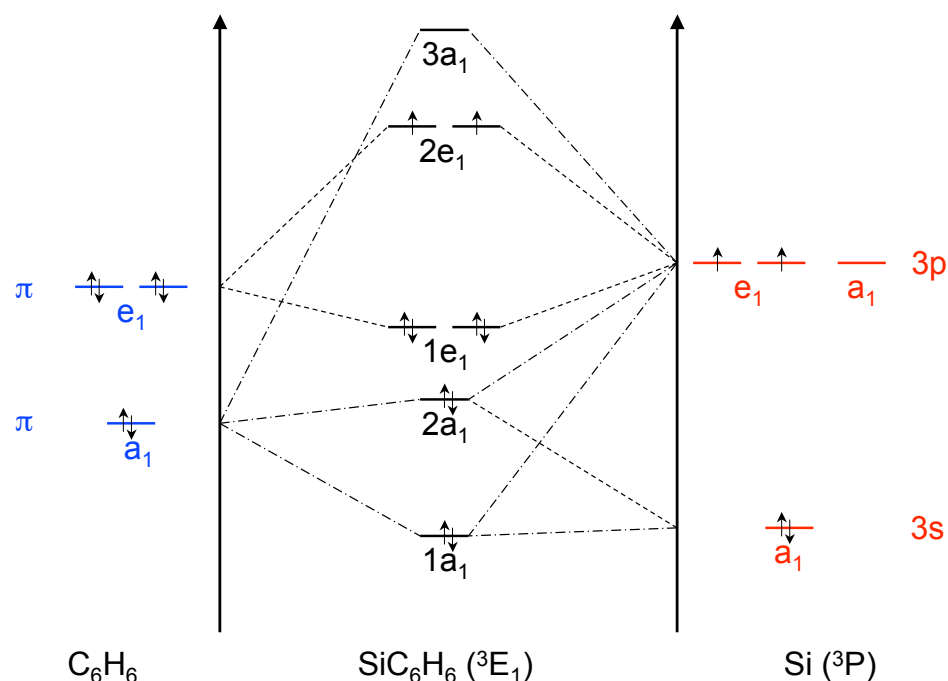


Fig. 3.6: Diagramme d'orbitales moléculaires du système π [SiC₆H₆] triplet dans le groupe de symétrie C_{6v} . Traits pointillés continus : interactions à deux orbitales de type e_1 ; traits pointillés discontinus : interactions à trois orbitales de type a_1 .

$3p_y$ dominant.

Intéressons-nous à l'évolution avec la géométrie de coordination des ϵ_i et des populations atomiques des OM les plus hautes occupés dans les complexes [SiC₆H₆] ³A, ¹A et ²A. Les diagrammes de Walsh de ces complexes sont représentés à cet effet dans les figures 3.14, 3.15 et 3.16, respectivement. Chaque diagramme est associé à trois géométries : Si coordonné sur l'axe C₆ de la molécule de benzène dans la géométrie η_6 -[Si(C₆H₆)_{plan}] appartenant au groupe de symétrie C_{6v} , au-dessus de la liaison C-C dans la géométrie η_4 -[Si(C₆H₆)_{plan}] appartenant au groupe de symétrie C_s , et dans la géométrie optimisée η_4 -[SiC₆H₆] appartenant également au groupe de symétrie C_s . Du fait de la brisure du plan formé par la molécule de benzène dans la géométrie optimisée des complexes, les OM π et σ du fragment C₆H₆ ne sont dans ce cas plus discernables. Pour permettre une comparaison efficace avec les autres géométries dans lesquelles la molécule de benzène est plane, nous avons préféré reporter sur ces diagrammes les populations atomiques relatives aux OA 2s et 2p des atomes de carbone pour toutes les géométries, plutôt que les populations π et σ . Les populations représentées, calculées selon $\sum_i c_i$ et exprimées en %, sont donc celles des OA 2s_C et 2p_C des atomes de carbone, suivies de celles des OA 3s_{Si} et 3p_{Si} de l'atome de silicium. Nous décrivons ci-après les tendances observées pour chacune des multiplicités :

- [SiC₆H₆] ³A : la majorité des OMs au caractère Si résultent d'une combinaison liante entre les orbitales p du cycle aromatique et l'orbitale $3s$ du silicium : la liaison Si-C₆H₆ est dominée par l'interaction entre ces orbitales. Les deux orbitales les plus hautes occupées, de symétrie a' et a'' pour les géométries appartenant au groupe de symétrie C_s et développées sur les OA $2p_C$ et $3p_{x/y-Si}$, sont faiblement stabilisées par la brisure de symétrie.
- [SiC₆H₆] ¹A : De la géométrie η_4 -[Si(C₆H₆)_{plan}] à la géométrie optimisée, on passe d'un état ¹A'' à un état ¹A'. L'orbitale LUMO a' dans la géométrie η_4 -[Si(C₆H₆)_{plan}], essentiellement composée des orbitales atomiques $2p_C$ et $3p_{x-Si}$, devient HOMO dans la géométrie optimisée. Inversement, l'orbitale HOMO a'' dans la géométrie η_4 -[Si(C₆H₆)_{plan}], essentiellement composée des OA $2p_C$ et $3p_{y-Si}$, devient LUMO dans la géométrie optimisée. Le diagramme est ainsi largement dominé par la stabilisation de la HOMO : l'inversion HOMO-LUMO se fait au prix de déstabiliser l'ensemble des autres orbitales occupées. Ajoutons que comme dans le cas du complexe [SiC₆H₆] ³A, l'orbitale $3s_{Si}$ contribue largement à l'interaction Si-C₆H₆.
- [SiC₆H₆]⁺ ²A : le diagramme est presque analogue à celui de la molécule [SiC₆H₆] ¹A. L'OA $3s_{Si}$ joue un rôle important dans l'interaction Si-C₆H₆ en se combinant avec le système π , tandis que l'inversion HOMO-LUMO et la déstabilisation subséquente des autres orbitales est observée dans la géométrie optimisée.

Une constante de ces 3 diagrammes de Walsh est la liaison entre les orbitales $2p_C$ et $3s_{Si}$. Cette interaction relève principalement d'une combinaison liante avec l'orbitale a_1 du benzène, orbitale π la plus basse occupée. De plus, pour les géométries optimisées ¹A et ²A, la brisure de symétrie stabilise l'orbitale la plus haute a' et déstabilise l'orbitale a'' . Si l'on nomme par la suite $3p_x$ l'OA $3p_{Si}$ de l'OM a' et $3p_y$ l'OA $3p_{Si}$ de l'OM a'' , alors la combinaison des orbitales $3p_x-\pi$ est stabilisante, et celle des orbitales $3p_y-\pi$ est déstabilisante. De cette manière, la brisure du plan est commandée par le rapprochement énergétiquement favorable de l'orbitale $3p_x$. Dans le complexe ³A, l'occupation conjointe des deux orbitales a' et a'' rend impossible le rapprochement du Si et la stabilisation du système.

3.6.2.2 Analyse de charge

Les charges atomiques de Si, calculées dans l'approximation de Mulliken et dans celle des orbitales naturelles NBO, sont reportées dans le tableau 3.6. Le désaccord charges de Mulliken/charges NBO est important :

- complexes neutres singulets, $q_{Mull}(Si) \sim 0$; $q_{NBO}(Si) > +0.8$;
- complexes neutres triplets, $q_{Mull}(Si) \sim -0.1$; $q_{NBO}(Si) > +0.3$;
- complexes chargés doublets, $q_{Mull}(Si) \sim +0.2$; $q_{NBO}(Si) > +0.7$.

Les charges de Mulliken sont dépendantes de la taille du jeu de bases, et en particulier des fonctions de type diffuses, alors que les charges NBO le sont beaucoup moins. Pour comparaison, la charge portée par Si dans le complexe [SiC₂₄H₁₂]⁺ est de $0.36e$ (augmentation de $0.19e$) dans l'approximation de Mulliken quand on retire les fonctions diffuses du jeu de bases initial, alors qu'elle est de $0.76e$ (diminution de $0.01e$) quand elle est calculée avec l'approche NBO. Cependant, étant donné la différence de potentiel

Tab. 3.6: Charge élémentaire portée par l'atome Si dans les complexes π [SiPAH] calculées à partir de la matrice densité B3LYP/D95++** dans les approximations de Mulliken et NBO.

		complexes [SiPAH] _{π}				complexes [SiPAH] _{π} ⁺	
		singulet		triplet		doublet	
		Mull.	NBO	Mull.	NBO	Mull.	NBO
[SiC ₁₀ H ₈]		-0.01	0.80	-0.11	0.26	0.22	0.97
[SiC ₁₆ H ₁₀]	(1)	-0.01	0.81	-0.06	0.54	0.16	0.73
	(2)	0.08	0.88	-0.06	0.41	0.22	0.70
[SiC ₂₄ H ₁₂]		0.05	0.86	-0.12	0.26	0.17	0.77
[SiC ₃₂ H ₁₄]	(1)	0.03	0.83	-0.12	0.27	0.14	0.74
	(2)	0.06	0.86	-0.09	0.28	0.14	0.77
	(3)	-0.10	0.74	-0.03	0.48	0.18	0.67

d'ionisation entre l'atome Si et les PAH, on peut raisonnablement penser que la charge est essentiellement portée par la molécule PAH dans les complexes chargés. D'autant que les spectres harmoniques de ces espèces, présentés dans la section suivante, sont en termes d'intensité caractéristiques des molécules PAH⁺.

Malgré ces divergences, la charge portée par Si est relativement stable d'un site de coordination ou d'une molécule PAH à l'autre, et ce quelle que soit l'approche utilisée pour la calculer : la composante électrostatique de la liaison doit donc être, en première approximation, une constante de l'interaction Si/système π dans ce type de complexe.

3.6.2.3 Discussion

La liaison covalente Si-PAH possède deux composantes distinctes. La première provient de l'échange-donation entre le système π et l'orbitale $3s$ du silicium. Cette interaction est systématiquement observée dans ces systèmes, quelle que soit leur multiplicité. Elle fait intervenir les orbitales les plus basses du système π , dont les ϵ_i sont proches de celui de la $3s_{Si}$. Cette combinaison liante entre le système π et l'OA $3s$ dépend donc essentiellement de leur recouvrement, qui est une constante de l'interaction Si/système π . Ainsi, cette interaction ne dépend pas de l'énergie de la HOMO du système π , elle ne dépend donc pas de $\Delta(IP)$. Elle domine les systèmes [SiPAH] ³A : sa nature permet à la fois d'expliquer la constance observée de l'énergie de liaison E_b et sa plus faible valeur comparée aux autres systèmes. Dans les systèmes [SiPAH] ¹A et [SiPAH]⁺ ²A, les similarités entre (i) les évolutions des ϵ_i et des populations atomiques des OM avec la géométrie de coordination ; (ii) les évolutions des énergies de liaison E_b dans les complexes, illustrent une même nature d'interaction : à l'interaction $3s$ - π précédente s'ajoute l'interaction $3p$ - π , qui est fonction de la différence d'énergie entre ces orbitales. Cette interaction dépend directement du $\Delta(IP)$, car elle fait intervenir la HOMO du système π et une des trois orbitales $3p$ de Si. Sa stabilisation commande la brisure du plan PAH. Enfin, dans les complexes ionisés, une composante électrostatique, quasi-

Tab. 3.7: Rapports $R = \frac{I_{6-10\mu m}}{I_{10-15\mu m}}$ des PAH et des complexes [SiPAH] neutres et ionisés.

	R_{PAH}	R_{PAH^+}	$R_{[SiPAH]^1A}$	$R_{[SiPAH]^3A}$	$R_{[SiPAH]^+2A}$
C ₁₀ H ₈	0.32	3.84			
[SiC ₁₀ H ₈]			0.97	0.76	0.98
C ₁₆ H ₁₀	0.39	2.77			
[SiC ₁₆ H ₁₀] (1)			0.98	0.78	3.78
(2)			0.98	1.13	1.52
C ₂₄ H ₁₂	0.49	5.09			
[SiC ₂₄ H ₁₂]			0.96	0.83	2.83
C ₃₂ H ₁₄	0.48	4.74			
[SiC ₃₂ H ₁₄] (1)			1.16	0.73	3.44
(2)			0.86	0.77	3.90
(3)			3.18	1.35	3.98
R_m	0.42	4.11	1.30	0.90	2.92

constante avec la taille du PAH, vient augmenter leurs énergies de liaison.

Un phénomène lié au transfert électronique Si-PAH permettrait d'expliquer que les complexes neutres singulets sont moins sensibles à la taille du PAH ou à la différence de potentiel d'ionisation $\Delta(IP)$ que les complexes ionisés : c'est la contraction du nuage π sous l'effet de l'ionisation. Le recouvrement $3p-\pi$ doit être plus important dans les systèmes neutres que dans les systèmes ionisés si la charge est portée par le PAH dans les complexes cationiques. Le modèle selon lequel la stabilisation d'une OM liante est proportionnelle au carré du recouvrement et inversement proportionnelle à la différence d'énergie entre les deux orbitales des fragments permet d'expliquer que, dans le cas neutre, le recouvrement plus important compense, au moins partiellement, la différence d'énergie entre l'orbitale $3p_{Si}$ et le système π .

3.6.3 Spectres harmoniques dans l'IR-moyen

3.6.3.1 Intensités et transfert de charge

Les spectres infrarouges des isomères des complexes neutres [SiPAH]⁰ ¹A et ³A et ceux de leurs homologues [SiPAH]⁺ ²A sont reportés en figure 3.17 dans l'intervalle de fréquence [600-3300] cm⁻¹ (\sim [3-15] μ m). Les spectres IR des PAH correspondants, neutres pour les complexes neutres, cationiques pour les complexes cationiques sont reportés en-dessous. Les fréquences harmoniques calculées sont calibrées pour tenir compte des erreurs de calcul (fonctionnelle, BSSE, taille finie du jeu de bases) et de l'anharmonicité de la PES à 0 K dont l'influence est différente selon la nature des modes considérés. Les facteurs d'échelle ont dans un premier temps été déterminés en comparant les fréquences calculées des PAH neutres à celles mesurées en matrice cryogénique

par [Hudgins and Sandford \(1998\)](#) pour la molécule C₁₀H₈ (matrice d'argon) et par [Joblin *et al.* \(1994\)](#) pour les molécules C₁₆H₁₀, C₂₄H₁₂ et C₃₂H₁₄. Pour chaque domaine spectral, les valeurs moyennes de ces coefficients ont été retenues : elles sont respectivement égales à 0.966, 0.976, et 0.953 pour les domaines de fréquences [600-1000] cm⁻¹ ([10-15] μ m), [1000-2000] cm⁻¹ ([5-10] μ m) et [2000-3300] cm⁻¹ ([3-5] μ m). Enfin, les rapports d'intensités $R = I_{6-10\mu\text{m}}/I_{10-15\mu\text{m}}$, qui sont utilisés en astronomie pour analyser les différences d'états de charge des molécules aromatiques interstellaires émettant des photons IR, sont présentés dans le tableau 3.7.

Comme nous l'avons indiqué au chapitre 1, le spectre IR d'une molécule PAH montre des caractéristiques intrinsèques à son état de charge. En particulier, les modes de vibration les plus intenses des PAH neutres sont les modes γ_{CH} situés à ~ 800 et 900 cm⁻¹ (12.7 et 11.2 μ m) et les modes ν_{CH} situés à ~ 3000 cm⁻¹ (3.3 μ m) ; ceux des PAH mono-cationiques sont les modes γ_{CH} également, les modes δ_{CH} situés à ~ 1200 cm⁻¹ (8.6 μ m), les modes couplants les modes δ_{CH} et ν_{CC} à ~ 1300 cm⁻¹ (7.7 μ m) et les modes ν_{CC} à ~ 1600 cm⁻¹ (6.2 μ m). Les rapports R sont donc faibles pour les molécules neutres et forts pour les molécules ionisées.

Globalement, les rapports R des deux ensembles de complexes neutres ¹A et ³A sont proches de ceux des PAH neutres (respectivement $R_m = 1.30, 0.90$ et 0.42), et ceux des complexes chargés sont proches de ceux des PAH⁺ (respectivement, $R_m = 2.92$ et 4.11). On note cependant que les complexes neutres ont une valeur moyenne R_m supérieure à celle des PAH neutres, alors que dans le cas des complexes chargés, R_m est inférieur à la valeur des PAH⁺. De plus, l'intensité de la bande ν_{CH} située autour de 3000 cm⁻¹, forte dans le cas de PAH neutres et quasi-nulle dans le cas de PAH ionisés, est peu altérée par la complexation. Ces observations générales sur les intensités relatives dans les spectres IR des PAH^{0/+} et des complexes [SiPAH]^{0/+} permettent d'établir un premier diagnostic spectroscopique quant au transfert de charge Si-PAH dans les complexes : pour les complexes neutres, les intensités relatives des bandes correspondent à une charge portée par le PAH approximativement nulle, tandis que pour les complexes chargés, les intensités relatives des bandes correspondent à une charge essentiellement portée par le PAH. Ces observations confortent l'analyse de charge de Mulliken précédente plutôt que l'analyse de charge NBO.

Dans la suite de cette section, nous focalisons notre étude sur les complexes neutres et cationiques les plus stables : les complexes [SiPAH] ¹A et [SiPAH]⁺ ²A.

Analysons maintenant plus précisément l'évolution des rapports R avec la taille du système. Pour le système [SiC₁₀H₈]⁺, le rapport R est significativement diminué par la coordination de Si, alors que pour les autres espèces, il est plus proche de celui du PAH⁺ correspondant. On remarque également qu'il augmente avec la taille du PAH ($R_m([\text{SiC}_{16}\text{H}_{10}]^+) = 2.65$, $R([\text{SiC}_{24}\text{H}_{12}]^+) = 2.83$, $R_m([\text{SiC}_{32}\text{H}_{14}]^+) = 3.77$). L'explication simple en terme de transfert de charge semble suffisante pour expliquer cette tendance : étant donné que les molécules PAH⁺ montrent, au contraire des PAH⁰, des modes intenses dans la région [1000-1600] cm⁻¹, la diminution du rapport R avec la coordination de Si reflète la diminution de la charge portée par le PAH. Pour un recouvrement constant entre les orbitales $3s-3p$ du fragment Si et celles du système π aromatique, cet effet est maximal quand la valeur de $\Delta(IP)$ est proche de 0 (le cas du complexe [SiC₁₀H₈]⁺), et diminue quand la taille du PAH augmente. La généralisation

de cette explication à la coordination d'autres hétéro-atomes n'est pas valable, en particulier dans le cas des métaux de transition : l'effet de la coordination de Fe sur un PAH⁺ conduit à une forte diminution du rapport R (Szczepanski *et al.*, 2006; Simon and Joblin, 2007; Simon *et al.*, 2008), alors que le $\Delta(IP)$ (Fe-PAH) est proche du $\Delta(IP)$ (Si-PAH).

Pour le système neutre [SiC₁₀H₈]¹A, il est intéressant de constater que le rapport R de cette espèce est identique à celui de son homologue cationique. Ceci confirme l'hypothèse précédente : le transfert de charge Si-PAH étant maximal pour PAH = C₁₀H₈, la forte diminution du rapport R de [SiC₁₀H₈]⁺ reflète la neutralisation du fragment C₁₀H₈ par l'augmentation de sa densité électronique dans le complexe. Si l'on excepte l'isomère (3) du complexe [SiC₃₂H₁₄]¹A pour lequel le rapport R est presque aussi élevé que celui du cation correspondant, les rapports R évoluent peu avec la taille du PAH complexé, ce qui contraste avec l'évolution observée dans le cas des complexes chargés. Nous avons remarqué précédemment que l'énergie de liaison Si-PAH dans les complexes neutres ¹A semblent moins dépendante du $\Delta(IP)$ que dans le cas des complexes chargés. Le raisonnement par orbitales de fragment nous a conduit à interpréter cette différence en terme de différence de densité électronique entre PAH neutres et cations : comme le nuage π est globalement plus diffus dans le cas d'un PAH neutre que dans le cas d'un PAH chargé, les recouvrements 3s- π et 3p- π sont plus importants dans le complexe neutre que dans le complexe chargé. Le transfert de charge doit donc être plus efficace dans le cas neutre que dans le cas ionisé. Ce contraste entre la quasi-constance du rapport R pour les espèces neutres et son augmentation pour les espèces ionisés en est l'illustration : si l'évolution du rapport R avec la taille du PAH complexé traduit une évolution de l'échange de charge entre les deux fragments Si et PAH, il est logique d'observer par ce moyen indirect une évolution plus marquée de l'échange de charge entre Si et PAH⁺ qu'entre Si et PAH⁰ car le recouvrement Si/système π , plus important dans le cas neutre que dans le cas ionisé, vient contrecarrer l'évolution du $\Delta(IP)$.

Non seulement Si est essentiellement présent sous forme ionisée dans les régions de photodissociation où les PAH, neutres et ionisés, sont abondants, mais les complexes cationiques sont aussi plus intéressants à étudier du fait de leur plus grande stabilité : nous nous attachons dans la suite à la caractérisation des propriétés spectroscopiques de ces espèces.

3.6.3.2 Complexes [SiPAH]⁺ : modes caractéristiques de la coordination

En brisant la symétrie des molécules PAH, la coordination de Si provoque (i) la levée de dégénérescence des modes normaux des PAH nus ; (ii) l'activation de modes initialement inactifs par symétrie ; (iii) l'apparition de nouveaux modes de vibration caractéristiques de la coordination.

La coordination enrichit donc le spectre IR des PAH, particulièrement dans le domaine spectral [1000-1600] cm⁻¹ (\sim [8-10] μ m) : on voit apparaître des modes intenses dans la région [1300-1600] cm⁻¹ (\sim [6-8] μ m), alors que l'activité dans la région [1000-1300] cm⁻¹ (\sim [8-10] μ m) est réduite. Les modes normaux de cette région sont à l'origine tous des modes *in-plane* : la coordination de Si rompant le plan formé par le

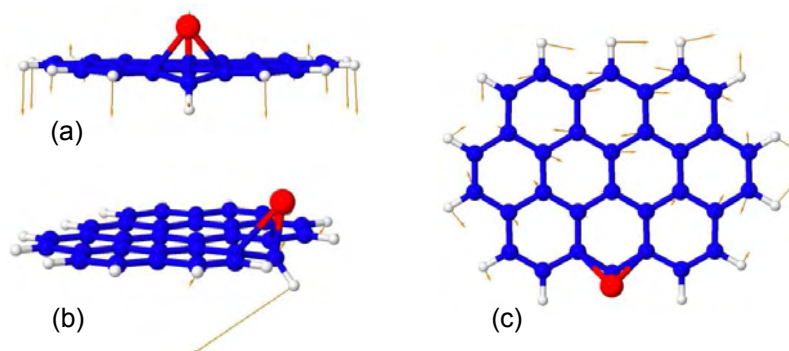


Fig. 3.7: Modes de vibrations caractéristiques de la coordination de l'atome Si. (a) et (b) modes γ_{CH} ; (c) : mode ν_{CC} .

PAH, elle implique une dispersion des modes de vibration. Les modes résultants sont des couplages des modes initiaux.

Un premier effet remarquable dû à la complexation de Si est le déplacement vers le bleu des modes ν_{CC} de plus hautes fréquences. Il est intéressant de constater que c'est un déplacement vers le rouge de ces mêmes modes que l'on observe dans le cas des complexes neutres [SiPAH]^{1A}. Pour les PAH neutres ici étudiés, ces modes de vibrations, dont l'intensité est faible voire nulle, sont situés à plus hautes fréquences que dans le cas des PAH ionisés, pour lesquels ils sont intenses. Cette différence de position reflète la différence de densité électronique entre ces deux espèces : schématiquement, la plus forte densité électronique des PAH neutres induit une constante de raideur du ressort C-C plus élevée que dans le cas d'un PAH ionisé. Appelons ν_{0+} la fréquence moyenne de ces modes ν_{CC} pour les PAH⁰ et les PAH⁺ :

$$\nu_{0+} = \frac{\nu_{CC}(PAH^0) + \nu_{CC}(PAH^+)}{2} \quad (3.3)$$

Nous avons reporté sur la figure 3.8 le rapport ν/ν_{0+} entre la position des modes ν_{CC} des PAH neutres et cationiques et la position moyenne ν_{0+} : $\nu/\nu_{0+} > 1$ pour les PAH⁰ ; $\nu/\nu_{0+} < 1$ pour les PAH⁺. Sur cette figure, le diamètre des cercles est proportionnel au logarithme de l'intensité du mode correspondant. A cela nous avons ajouté le rapport ν/ν_{0+} entre les positions des modes ν_{CC} pour les différents isomères des complexes [SiPAH]^{1A} et [SiPAH]^{+2A} et la position moyenne ν_{0+} toujours calculée à partir des positions des modes ν_{CC} dans les PAH neutres et ionisés. On constate que pour les complexes [SiPAH]^{0/+}, ce rapport est intermédiaire à ceux des PAH neutres et ionisés :

$\nu/\nu_{0/+} \sim 1$. On peut alors résumer comme suit les tendances observées :

- Pour les PAH, la différence de position suivant l'état de charge diminue avec la taille du PAH car la différence de densité électronique diminue également : cette différence tend à s'annuler pour des PAH de tailles supérieures.
- Pour les complexes [SiPAH] neutres et chargés, ces modes se situent quasi-systématiquement entre les modes correspondants des PAH considérés : dans le cas neutre, la complexation ionise partiellement le PAH ; dans le cas ionisé, la complexation neutralise partiellement la charge portée par le PAH. Ces déplacements de bandes semblent donc être liés aux changements de densité électronique du fragment PAH sous l'effet de la coordination.

Ces constatations permettent d'écarter l'hypothèse selon laquelle le déplacement des modes induit par la coordination de Si serait associé à la brisure du plan PAH. En conséquence, on s'attend à ce que ces déplacements ne soient plus significatifs pour des PAH de grandes tailles.

Un autre effet remarquable est l'apparition d'un ou plusieurs modes γ_{CH} dus aux vibrations des liaisons C-H associées au cycle aromatique où Si est coordonné. La coordination induit une séparation des modes γ_{CH} selon les groupes C-H appartenant ou pas au cycle coordonné. Pour les PAH, les positions des modes γ_{CH} dépendent du nombre d'atomes d'hydrogène adjacents, qui varient ici de quatre pour la molécule de naphthalène à un pour la molécule d'ovalène. Une classification de ces modes a été établie par [Hony *et al.* \(2001\)](#) : les groupes C-H portés par des cycles aromatiques sans autre groupe C-H sont appelés *solo* et sont actifs autour de l'AIB à 11.2 μm ; les groupes C-H avec un ou deux groupes C-H adjacents sont appelés *duo* et *trio* et sont associés à l'activité IR dans la région de l'AIB à 12.7 μm . Pour les complexes, les positions des modes γ_{CH} séparés par la coordination dépendent aussi du nombre d'atomes d'hydrogène adjacents, comme du mode de coordination : la coordination de Si ne provoque pas de signature spectrale unique similaire pour tous les PAH ou tous les isomères. Cependant, on observe quasi-systématiquement que la séparation du mode γ_{CH} initial provoque l'apparition d'une bande à plus faible fréquence associée aux groupes C-H des cycles non-coordonnés, et d'une bande à la fréquence plus élevée associée aux groupes C-H du cycle coordonné. Par exemple, dans le cas de la molécule $\text{C}_{16}\text{H}_{10}^+$, le mode γ_{CH} le plus intense est situé à 11.76 μm . Pour le complexe chargé le plus stable $[\text{SiC}_{16}\text{H}_{10}]^+$ (1), les bandes correspondantes sont situées à 11.43 et 11.97 μm . La bande à plus haute fréquence associée au mode γ_{CH} généré par l'atome Si, est située dans le domaine *solo*. Pour tout l'échantillon de complexes étudiés, on peut remarquer une tendance intéressante à propos de ce type de mode normal : ce mode apparaît intense pour tous les complexes dans lesquels Si est coordonné au-dessus d'un atome C lié à un atome H (cf. figure 3.13, $[\text{SiC}_{10}\text{H}_8]^+$, $[\text{SiC}_{16}\text{H}_{10}]^+$ (1), $[\text{SiC}_{24}\text{H}_{12}]^+$, $[\text{SiC}_{32}\text{H}_{14}]^+$ (2) et (3)). Le déplacement moyen de cette bande, calculé par rapport à la position du mode γ_{CH} non-perturbé dans le PAH⁺ nu, est de -0.22 μm . Contrairement au déplacement observé pour les modes ν_{CC} , ce phénomène de séparation des modes γ_{CH} ne semble pas dépendre de la taille du PAH mais seulement de la géométrie de coordination. Pour tous les isomères, cette bande est la plus intense quand son intensité est normalisée aux nombres de groupes C-H impliqués. [Joblin *et al.* \(1994\)](#) ont montré à partir de spectres IR expérimentaux de PAH neutres que les modes γ_{CH} *solo* sont quatre fois plus intenses

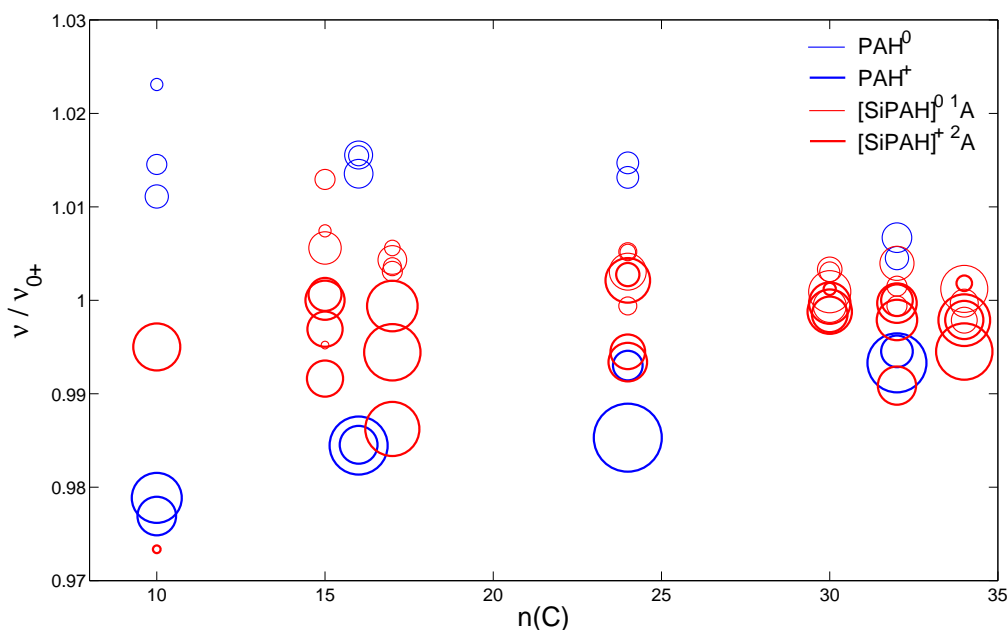


Fig. 3.8: Rapport des fréquences ν_{CC} les plus élevées pour les PAH^{0/+} et les complexes π [SiPAH]^{0/+} sur les fréquences moyennes correspondantes des PAH^{0/+} $\nu_{0+} = \frac{\nu_0 + \nu_+}{2}$.

que les autres modes γ_{CH} . Ainsi, la forte intensité et la position des modes γ_{CH} induits par la coordination de Si sont cohérentes avec un caractère *solo* (cf. figure 3.9).

3.6.4 Implications astrophysiques

L'observation du spectre IR d'émission de PAH et autres molécules associées dans le milieu interstellaire montre que ces espèces sont soumises à l'excitation de photons UV énergétiques. La plus grande stabilité des complexes π mono-cationiques [SiPAH]⁺ par rapport à leurs homologues neutres de multiplicités singulet et triplet rend donc leur existence plus probable dans les conditions de l'ISM. Nos résultats thermo-chimiques montrent que les énergies de liaison des complexes π [SiPAH]⁺ sont supérieures à 1.5 eV pour l'échantillon de PAH compacts étudiés : cette valeur est en adéquation avec les conclusions tirées par Tielens (1998) à partir de son modèle d'évolution de la poussière interstellaire qui stipulent qu'une partie du silicium cosmique devrait être impliquée dans une composante de poussière moins réfractaire que les silicates, pour laquelle l'énergie de liaison attendue est de [1.0-2.0] eV. De plus, la formation des complexes [SiPAH]⁺ par l'association radiative de l'ion Si⁺ et des molécules PAH⁰ est un processus exothermique. Ajoutons qu'aucune barrière d'activation n'est attendue pour cette réaction (nous y reviendrons dans le chapitre suivant). La formation des complexes [SiPAH]⁺ pourrait donc avoir lieu dans les régions de photodissociation où Si⁺ et PAH⁰ sont abondants (Kaufman *et al.*, 2006). L'abondance effective de ces espèces va dépendre de la compétition formation/dissociation : ces résultats thermo-chimiques

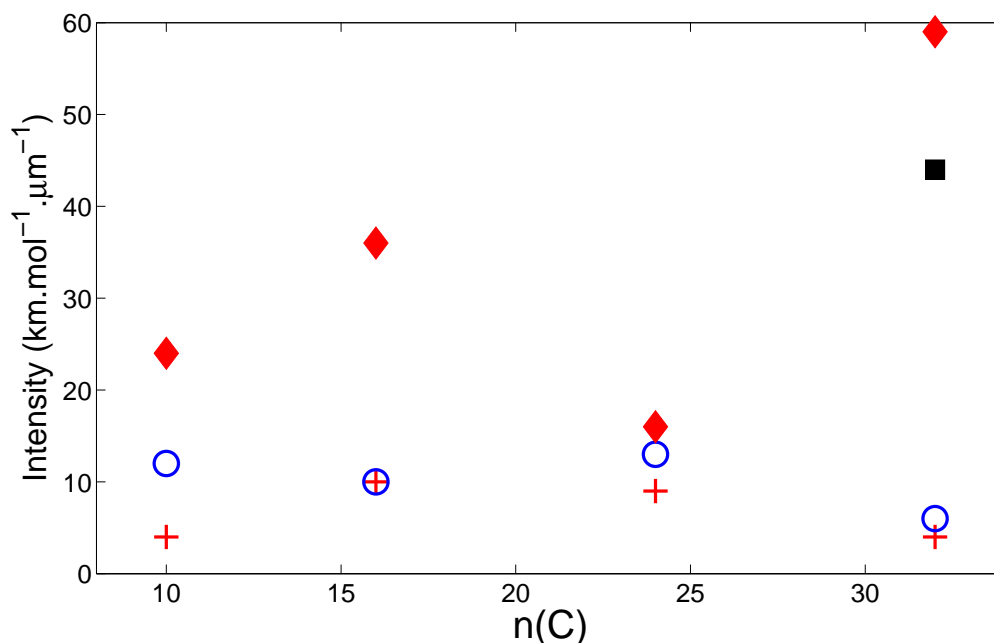


Fig. 3.9: Intensités par atome H pour les PAH $^+$ (cercles) et les complexes [SiPAH] $^+$ (diamants pour le mode γ_{CH} du cycle coordonné et croix pour le mode γ_{CH} des autres cycles). Le carré représente l'intensité par atome H du mode γ_{CH} solo de la molécule C₃₂H₁₄ $^+$.

pourront être utilisées dans des modèles d'évolution physico-chimique des PAH interstellaires (Montillaud *et al.*, 2011).

L'analyse des spectres IR des complexes π [SiPAH] $^+$ calculés dans l'approximation harmonique permet d'établir un premier diagnostic pour la détection de telles espèces dans l'ISM (cf. tableau 3.9). En effet, la coordination de Si sur la surface PAH $^+$ a trois effets principaux :

- Les spectres IR des complexes π [SiPAH] $^+$ sont, en terme de rapport d'intensité des bandes, plus proches de ceux des PAH $^+$ que de ceux des PAH 0 .
- Une forte activité IR apparaît du côté bleu de la bande associée aux vibrations ν_{CC} des PAH $^+$. Le déplacement induit par la coordination de Si est compris entre -0.3 et $-0.1 \mu\text{m}$ et semble décroître quand la taille du PAH augmente.
- De nouveaux modes γ_{CH} intenses émergent pour la plupart des isomères, déplacés vers le bleu par rapport à la position initiale du mode γ_{CH} du PAH $^+$. Le déplacement moyen est dans ce cas de $-0.2 \mu\text{m}$, et semble indépendant de la taille du complexe mais caractéristique de la géométrie de coordination.

Le déplacement des modes ν_{CC} sous l'effet de la coordination de Si permet de proposer un scénario alternatif à ceux des PANH, de l'évolution aliphatique \rightarrow aromatique et de la protonation des PAH pour l'interprétation de la classe A de l'AIB à $6.2 \mu\text{m}$ (cf. section 1.3.3.3). Cependant, notre étude montre que ce déplacement devrait s'annuler pour des PAHs de plus grande taille : son origine est due au transfert de charge entre l'atome Si et le PAH dans le complexe, et pas à la propulsion de l'atome de

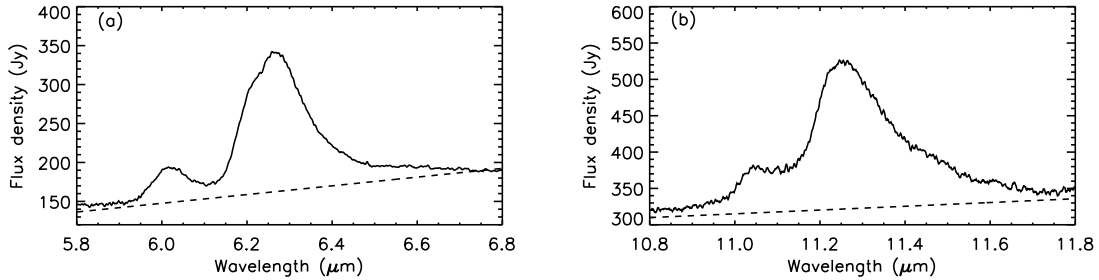


Fig. 3.10: Spectre IR de la nébuleuse du Rectangle Rouge extrait des archives ISO. (a) le domaine 5.8-6.8 μm ; (b) le domaine [10.8-11.8] μm et leurs continua linéaires soustraits (pointillés).

silicium à briser le plan des molécules PAH en se coordonnant préférentiellement au bord des PAH. Ce déplacement des modes ν_{CC} sous l'effet de la coordination ne permet donc pas d'établir un diagnostic infailible pour la détection de complexes [SiPAH]⁺ interstellaires. Par contre, nous avons établi un lien entre déplacement vers le bleu et augmentation de la densité électronique sous l'effet de la coordination : ce lien explique la diminution du déplacement des modes ν_{CC} quand la taille du PAH augmente. D'après ces constatations, des conclusions similaires devraient alors être envisagées pour les hypothèses PANH et H⁺PAH.

Considérant que l'AIB située à 11.2 μm est la signature de mode γ_{CH} des PAH interstellaires, l'existence de complexes [SiPAH]⁺ devrait induire une bande située à 11.0 μm . Or, une telle bande a été détectée dans de nombreux objets astronomiques par le spectromètre Short Wavelength Spectrometer (SWS) à bord du satellite Infrared Space Observatory (ISO) (Hony *et al.*, 2001; Peeters *et al.*, 2002b; van Diedenhoven *et al.*, 2004). Notons ici qu'une bande additionnelle à 6.0 μm , d'intensité comparable, est aussi souvent présente dans ces données. L'existence de complexes [SiPAH]⁺ de petites tailles pourrait également être à l'origine de cette bande satellite de l'AIB à 6.2 μm car le déplacement des modes ν_{CC} est plus important pour les petits PAH.

La figure 3.10 montre le spectre IR du Rectangle Rouge, qui présente le spectre AIB le plus intense dans le ciel. Cette région est connue pour être une nébuleuse riche en carbone où la faible abondance des métaux en phase gazeuse serait liée à leur déplétion sur les poussières (Waelkens *et al.*, 1996). Dans cet objet, la bande additionnelle à 6.0 μm , la structure dans l'aile bleue de l'AIB à 6.2 μm et la bande à 11.0 μm sont clairement visibles sur le spectre extrait de l'archive ISO.

La région à 6.2 μm a été ajustée par trois profils lorentziens centrés à 6.0, 6.2 et 6.3 μm après soustraction d'un continuum linéaire. Les intensités intégrées des bandes à 6.0 et 6.2 μm représentent respectivement 13 % et 22 % de l'intensité totale. Premièrement, si l'on considère que l'intensité des modes ν_{CC} n'est pas réduite par la coordination, 35 % des PAH seraient impliqués dans de telles espèces. Deuxièmement, en considérant une abondance relative du carbone dans la structure des PAH interstellaires $[C_{PAH}]/[H]$

égale à 6.5×10^{-5} (Joblin *et al.*, 1992) et des PAH constitués en moyenne de 80 atomes C, ceci conduit à une abondance relative $[\text{PAH}]/[\text{H}] = 8 \times 10^{-7}$, en accord avec la valeur donnée par Kaufman *et al.* (2006). Ainsi, au regard de l'abondance cosmique de Si ($[\text{Si}]/[\text{H}] = 3.2 \times 10^{-5}$, (Asplund *et al.*, 2005), la formation de complexes $[\text{SiPAH}]^+$ impliquerait approximativement 1 % du Si.

Nous avons comparé les aires des bandes à 11.0 et 11.2 μm par la même méthode. L'aire de la bande à 11.0 μm représente 6 % de l'aire totale des bandes à 11.0 et 11.2 μm . Cette valeur semble cohérente avec la valeur plus élevée extraite à 6.2 μm si l'on tient compte (i) de l'existence de la bande déplacée vers le rouge qui tombe approximativement à 11.4 μm dans l'aile de l'AIB à 11.2 μm ; (ii) du fait que la géométrie de coordination n'implique pas une activation systématique du mode de vibration attendu à 11.0 μm .

3.7 Discussion

Cette étude théorique confirme le principal résultat des études précédemment effectuées sur les systèmes SiC_6H_6 neutres et mono-cationiques : du point de vue de la stabilité relative des différents isomères possibles pour ces systèmes, le complexe π est la structure la plus stable quand le système est chargé. Notre étude, basée sur un jeu élargi d'isomères, apporte de nouveaux éléments sur la structure et la topologie du paysage d'énergie de ces systèmes. En particulier, l'étude du complexe π $[\text{SiC}_6\text{H}_6]^+$ en combinant les méthodes *ab initio* HF, MP2, CCSD et CCSD(T) et la théorie de la fonctionnelle de la densité montre que la surface d'énergie potentielle de ce système est, quand Si diffuse d'un minimum à un autre sur le bord de la surface aromatique, particulièrement plate. La prise en compte de la corrélation électronique est alors primordiale pour permettre une description précise de la PES de ce type de système moléculaire. L'accord entre les méthodes B3LYP et CC étant satisfaisant du point de vue des structures et des données thermochimiques, nous avons étendu notre étude aux systèmes de plus grande taille que sont les complexes π $[\text{SiPAH}]^{0/+}$ avec la fonctionnelle B3LYP.

Pour les complexes neutres, l'état fondamental est un état singulet, dont l'énergie de liaison est comprise entre 0.65 et 1.65 eV. Pour les complexes mono-cationiques, l'état fondamental est un état doublet, dont l'énergie de liaison est comprise entre 1.57 et 2.67 eV. L'association radiative à partir des réactants Si^+ et PAH^0 , processus de formation le plus probable dans les PDR, est exothermique et libère plus de 3.0 eV. Ces résultats énergétiques montrent que l'existence de complexes π $[\text{SiPAH}]^{0/+}$ interstellaires est possible, et ce d'autant plus pour les complexes π $[\text{SiPAH}]^+$.

La liaison Si-PAH est localisée de préférence sur le bord des PAH et fait intervenir deux composantes covalentes pour les systèmes neutres et mono-cationiques à l'état fondamental : une composante 3s- π et une composante 3p- π . Cette interaction Si/ligand aromatique confère aux complexes π $[\text{SiPAH}]^{0/+}$ un mode de coordination original dont l'haptacité est faible comparée à celle généralement observée dans les complexes π formés avec les métaux de transition (Simon and Joblin, 2007).

La comparaison des rapports $I_{6-10\mu\text{m}}/I_{10-15\mu\text{m}}$ des PAH^+ et des complexes $[\text{SiPAH}]^+$ illustre l'effet de transfert de charge induit par la coordination : ce transfert de charge

Si-PAH affecte peu les intensités infrarouges des spectres des PAH⁺. Ainsi, notre analyse au niveau DFT montre que la nature du silicium permet la formation de complexes cationiques dans lesquels la charge est essentiellement localisée sur les PAH. Ces constatations donnent raison à l'analyse de charge de Mulliken plutôt qu'à l'analyse de charge NBO.

Alors que les complexes [SiPAH]⁺ montrent des spectres IR proches de ceux des PAH⁺ en termes d'intensités, des déplacements de modes et des modes de vibration caractéristiques de la coordination apparaissent. Le bilan spectroscopique de cette étude propose que la présence de tels complexes dans le milieu interstellaire pourrait être à l'origine d'une bande satellite des AIB, observée à 11.0 μm , qui résulterait de la séparation du mode γ_{CH} initial du PAH⁺ en deux modes : un mode (CH) situé à $\sim 11.4 \mu\text{m}$ impliquant les oscillateurs C-H non-perturbés par la coordination, et un mode (CH)_{Si} situé à $\sim 11.0 \mu\text{m}$ impliquant les oscillateurs C-H perturbés. De plus, l'existence de complexes π [SiPAH]⁺ interstellaires pourrait être à l'origine de la composante à 6.2 μm (classe A) de l'AIB située à 6.2 μm , tandis que la bande satellite à 6.0 μm pourrait être due à des complexes de petites tailles ou impliquant plusieurs atomes de silicium, cette dernière hypothèse n'ayant cependant pas été testée. Nous suggérons qu'une telle identification ne requiert pas de contrainte forte sur l'abondance du silicium : seulement 1 % du silicium cosmique devrait être adsorbé sur les PAH interstellaires.

Ces conclusions et hypothèses nécessitent des travaux expérimentaux, théoriques et observationnels pour être confirmées :

- L'enregistrement de spectres IR par des expériences de type IRMPD ou par la technique du messenger permettrait une comparaison efficace avec les propriétés spectrales des complexes [SiPAH]⁺ issues des calculs DFT (transfert de charge Si-PAH, modes caractéristiques de la coordination et déplacements de bandes).
- Les facteurs d'échelle utilisés pour calibrer les fréquences harmoniques DFT sont déterminés en comparant les spectres IR de molécules PAH neutres enregistrés en matrice de gaz rares à ceux obtenus au niveau DFT dans l'approximation harmonique. La publication récente du spectre expérimental de la molécule H⁺C₁₀H₈, enregistré dans l'IR-moyen par [Ricks *et al.* \(2009\)](#), illustre l'insuffisance de cette approche pour permettre la comparaison avec les spectres harmoniques DFT. Les effets de température, et donc de l'anharmonicité de la surface d'énergie potentielle, sur les spectres IR de ces espèces apporteraient alors des informations complémentaires utiles pour l'interprétation des spectres expérimentaux *et* pour l'interprétation des spectres astronomiques.
- La photodissociation de complexes [FeC₂₄H₁₂]⁺ sous irradiation UV a été étudiée par [Simon and Joblin \(2009\)](#) dans le piège à ion PIRENEA. Cette étude a permis d'estimer, à l'aide d'un modèle cinétique Monte-Carlo, que le seuil de dissociation de ce complexe est atteint pour une énergie interne de ~ 5 eV. Dans un tel complexe, l'énergie de liaison Fe-C₂₄H₁₂ est estimée à 2.6 eV. L'énergie de liaison Si-C₂₄H₁₂, estimée ici à 2.0 eV, devrait donc engendrer la perte de Si pour des énergies internes inférieures. Nous reviendrons sur ce sujet dans la section 7.3, car la survie de ces espèces dans les conditions du milieu interstellaire est une question-clé.

-
- La formation et la destruction des complexes $[\text{SiPAH}]^+$ devrait modifier sensiblement l'abondance du silicium cosmique en phase gazeuse, mais aussi les états de charge du silicium et des PAHs interstellaires. En effet, si la voie de formation la plus favorable met en jeu les réactants Si^+ et PAH^0 , les produits de dissociation les plus favorables sont quant à eux Si^0 et PAH^+ . Ainsi, la comparaison des abondances relatives $[\text{Si I}]/[\text{Si II}]$ et $[\text{PAH}^0]/[\text{PAH}^+]$, calculées sur la base des observations, à celles déduites d'un modèle de chimie en phase gazeuse fonction du champ de rayonnement permettrait d'établir une corrélation liée à l'existence, même brève, de complexes $[\text{SiPAH}]^+$ interstellaires (cf. [Goicoechea et al. \(2009\)](#)).

Tab. 3.8: Etats électroniques, enthalpies de formation ΔH à 0 K et énergies de liaison E_b des complexes π [SiPAH] $^{0/+}$, calculées par rapport aux produits de dissociation les plus stables Si(3P) + PAH et Si(3P) + PAH $^+$ au niveau de théorie B3LYP/D95++**. Pour les complexes [SiPAH] $^+$, les enthalpies de formation $\Delta H'$ à 0 K calculées par rapport aux produits de dissociation Si(2P) + PAH sont également reportées.

		complexes [SiPAH] $_{\pi}$				complexes [SiPAH] $_{\pi}^+$				
		singulet		triplet		doublet				
		$\Delta H(0\text{ K})$	E_b	$\Delta H(0\text{ K})$	E_b	$\Delta H(0\text{ K})$	E_b	$\Delta H'(0\text{ K})$		
		(kJ.mol $^{-1}$)	(eV)	(kJ.mol $^{-1}$)	(eV)	(kJ.mol $^{-1}$)	(eV)	(kJ.mol $^{-1}$ /eV)		
[SiC $_{10}$ H $_8$]	$^1A'$	-158	1.65	3A	-52	0.54	$^2A'$	-258	2.67	-288/-2.99
[SiC $_{16}$ H $_{10}$]	(1) 1A	-93	0.96	$^3A''$	-56	0.58	$^2A'$	-201	2.08	-300/-3.11
	(2) 1A	-82	0.85	3A	-45	0.46	2A	-180	1.86	-279/-2.89
[SiC $_{24}$ H $_{12}$]	$^1A'$	-96	1.00	$^3A''$	-57	0.58	2A	-188	1.95	-298/-3.09
[SiC $_{32}$ H $_{14}$]	(1) 1A	-80	0.83	$^3A''$	-50	0.51	2A	-152	1.58	-318/-3.29
	(2) 1A	-110	1.14	3A	-61	0.63	2A	-152	1.57	-317/-3.29
	(3) $^1A'$	-63	0.65	3A	-58	0.60	2A	-163	1.69	-328/-3.40

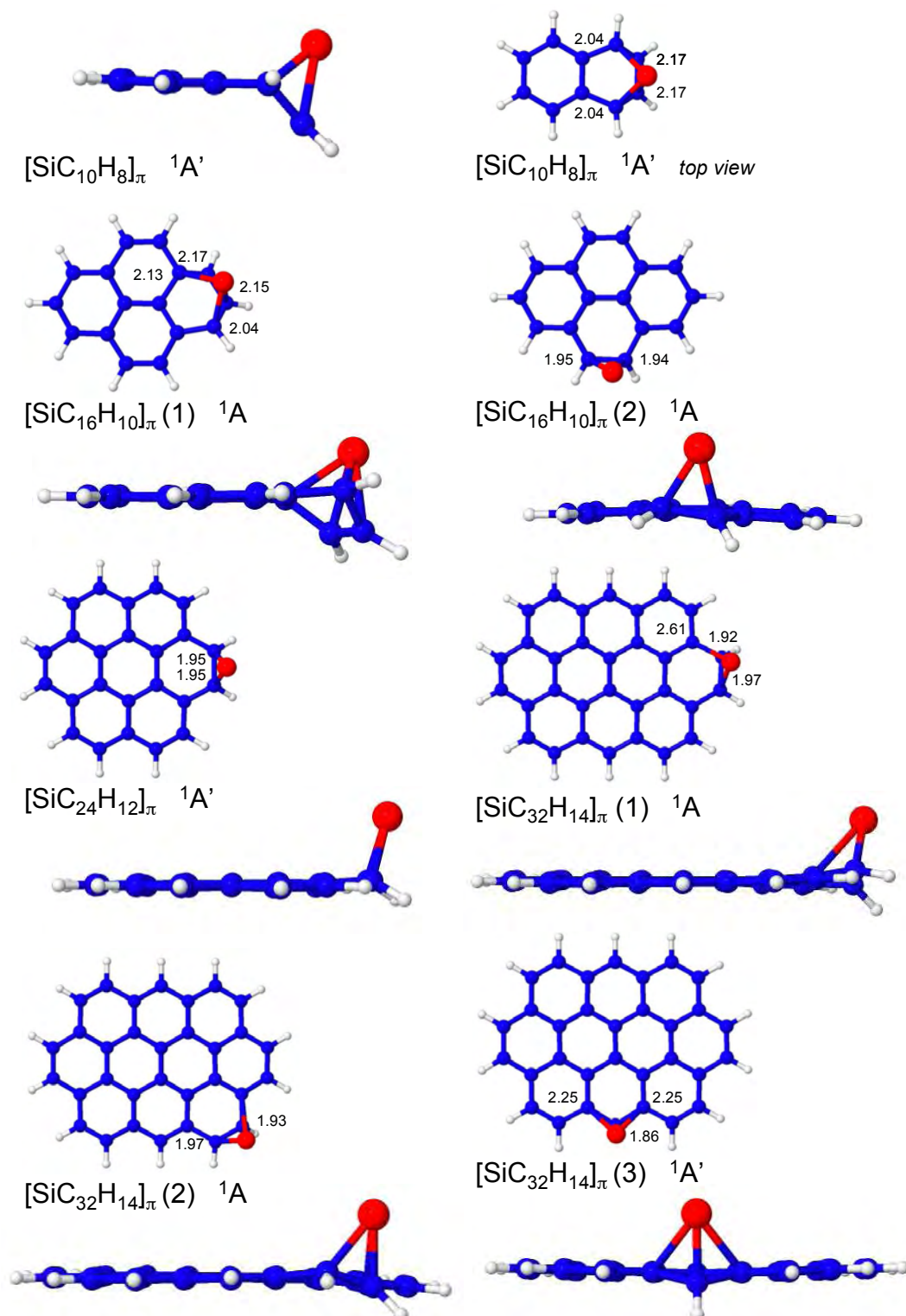


Fig. 3.11: Structures des isomères les plus stables de complexes neutres [SiPAH]⁰ de multiplicité singulet, formés avec les molécules de naphthalène C₁₀H₈, pyrène C₁₆H₁₀, coronène C₂₄H₁₂ et ovalène C₃₂H₁₄, optimisées au niveau B3LYP/D95++**. Les valeurs indiquées en Å sur chaque structure correspondent aux longueurs de liaison Si-C.

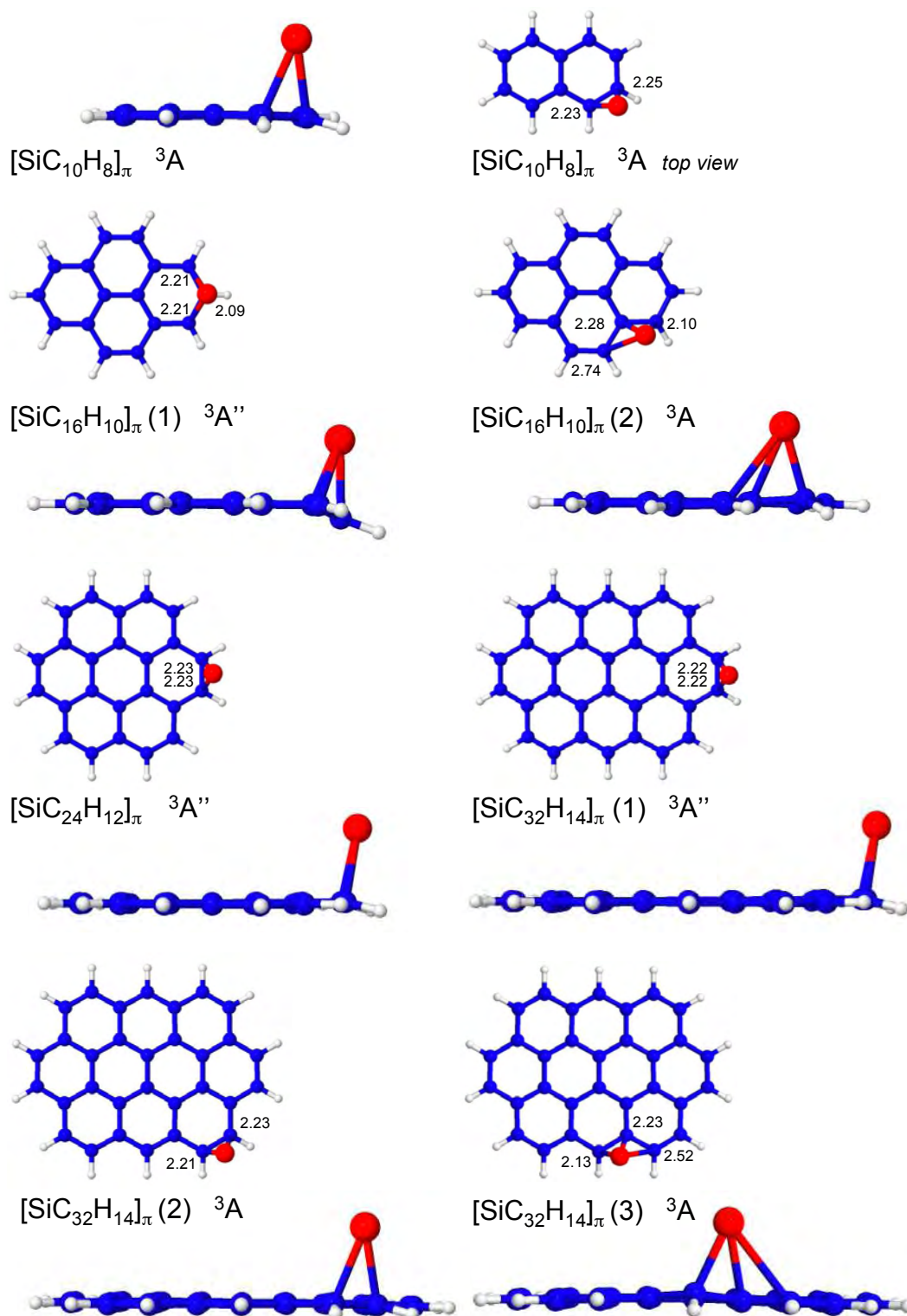


Fig. 3.12: Structures des isomères les plus stables de complexes neutres $[\text{SiPAH}]^0$ de multiplicité triplet, formés avec les molécules de naphthalène C_{10}H_8 , pyrène $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$, coronène $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$ et ovalène $\text{C}_{32}\text{H}_{12}$, optimisées au niveau B3LYP/D95++**. Les valeurs indiquées en Å sur chaque structure correspondent aux longueurs de liaison Si-C.

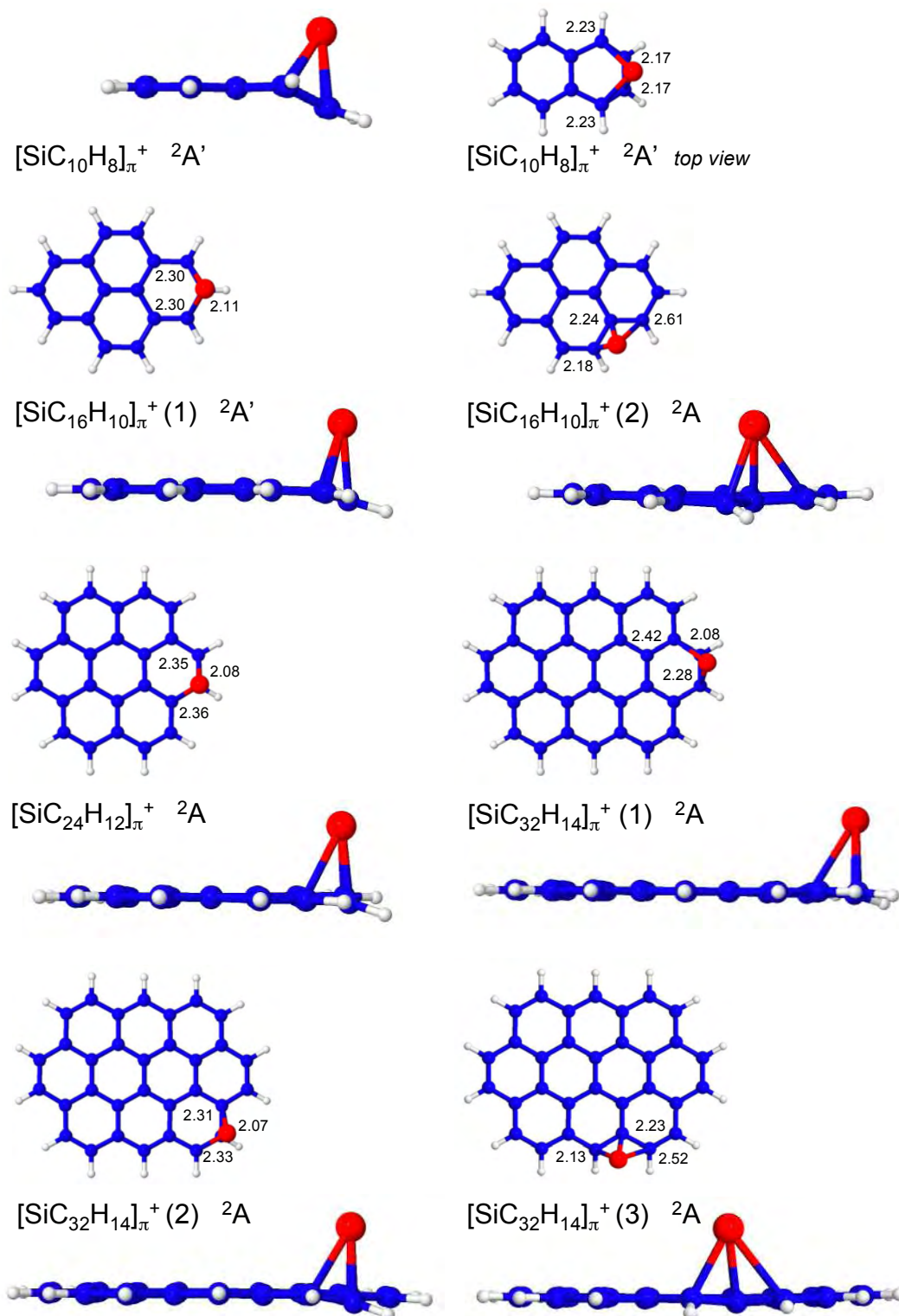


Fig. 3.13: Structures des isomères les plus stables de complexes cationiques [SiPAH]⁺ de multiplicité doublet, formés avec les molécules de naphthalène C₁₀H₈, pyrène C₁₆H₁₀, coronène C₂₄H₁₂ et ovalène C₃₂H₁₄, optimisées au niveau B3LYP/D95++**. Les valeurs indiquées en Å sur chaque structure correspondent aux longueurs de liaison Si-C.

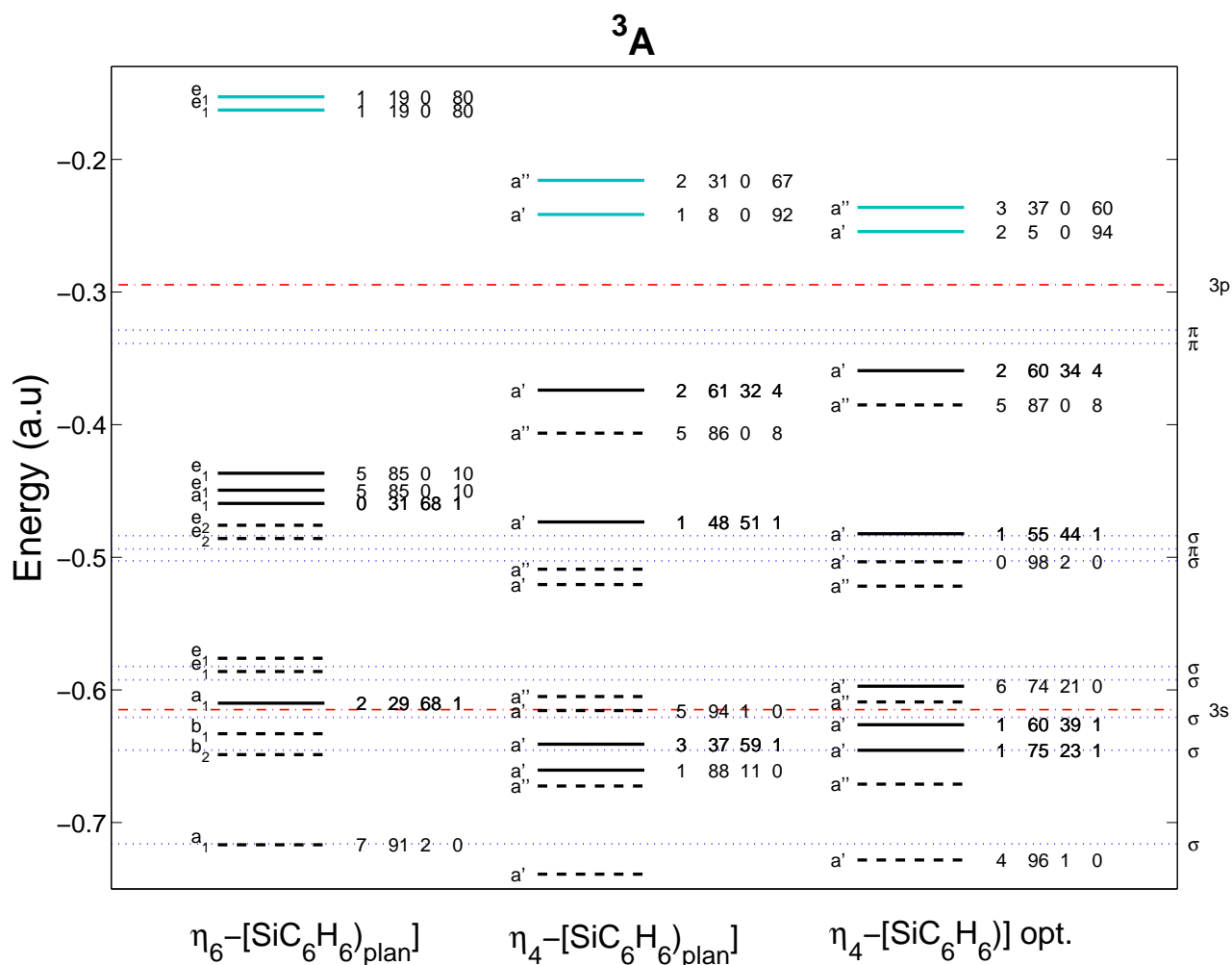


Fig. 3.14: Diagramme de Walsh du complexe π [SiC₆H₆]⁰ ³A. Les énergies et les occupations sont calculées au niveau HF/D95**. Les occupations sont respectivement celles des orbitales atomiques 2s et 2p des atomes de carbone, et 3s et 3p de l'atome de silicium. Les orbitales moléculaires où la composante Si est nulle sont représentées en traits pointillés. Les deux orbitales les plus hautes occupées, simplement occupées, sont représentées par un trait bleu.

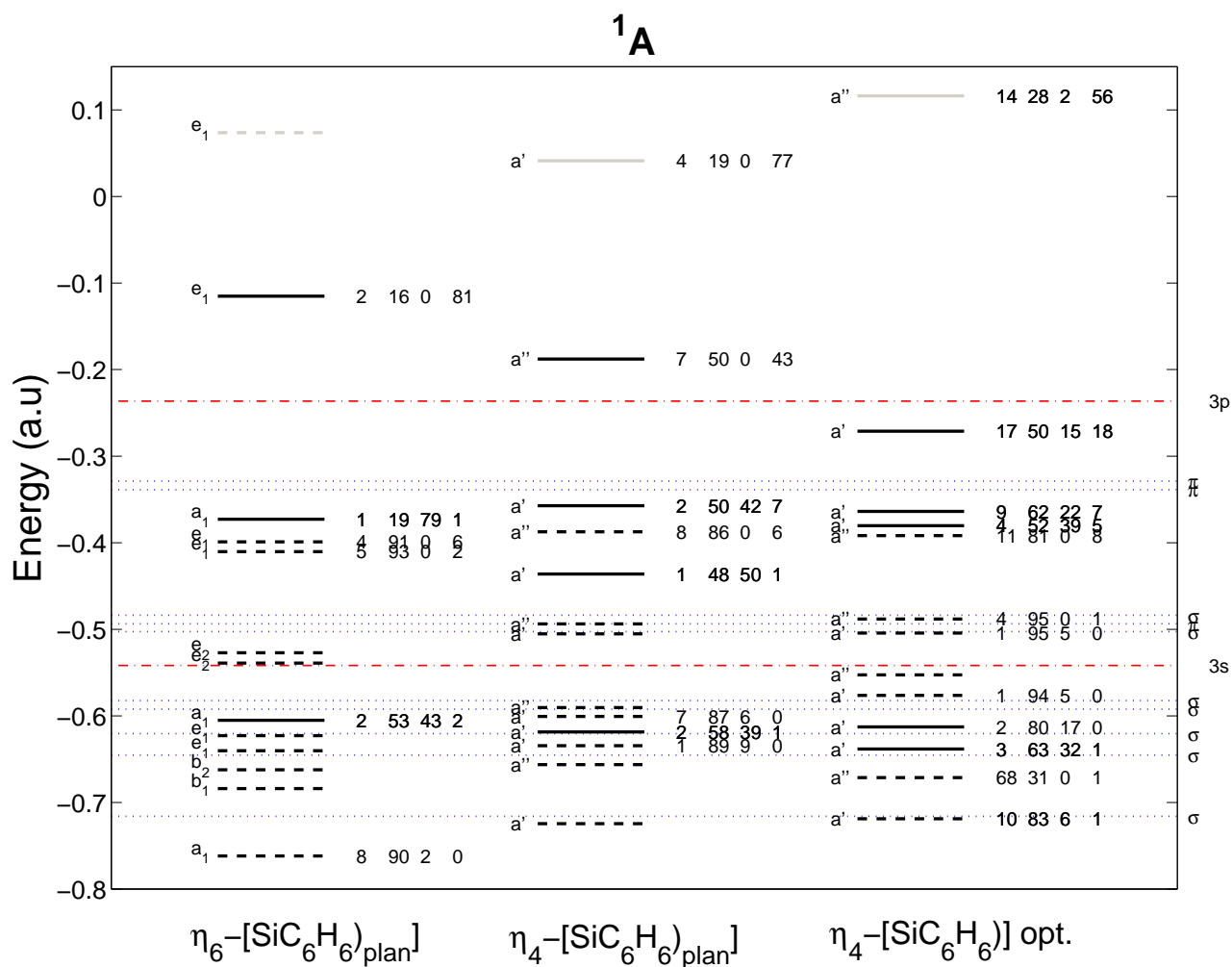


Fig. 3.15: Diagramme de Walsh du complexe π [SiC₆H₆]⁰ 1A . Les énergies et les occupations sont calculées au niveau HF/D95**. Les occupations sont respectivement celles des orbitales atomiques 2s et 2p des atomes de carbone, et 3s et 3p de l'atome de silicium. Les orbitales moléculaires où la composante Si est nulle sont représentées en traits pointillés. L'orbitale inoccupée la plus basse est représentée en gris.

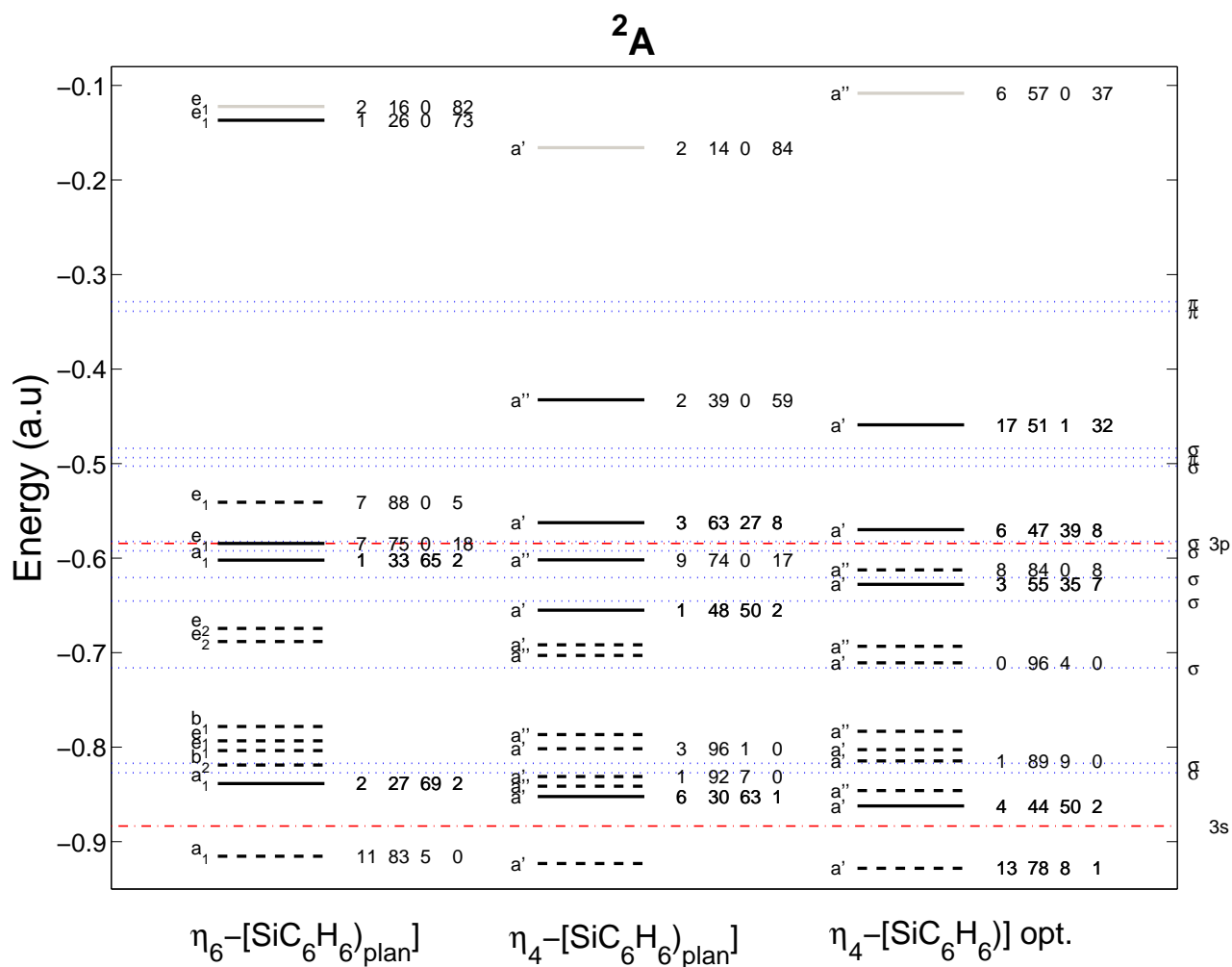


Fig. 3.16: Diagramme de Walsh du complexe π [SiC₆H₆]⁺ ²A. Les énergies et les occupations sont calculées au niveau HF/D95**. Les occupations sont respectivement celles des orbitales atomiques 2s et 2p des atomes de carbone, et 3s et 3p de l'atome de silicium. Les orbitales moléculaires où la composante Si est nulle sont représentées en traits pointillés. L'orbitale inoccupée la plus basse est représentée en gris.

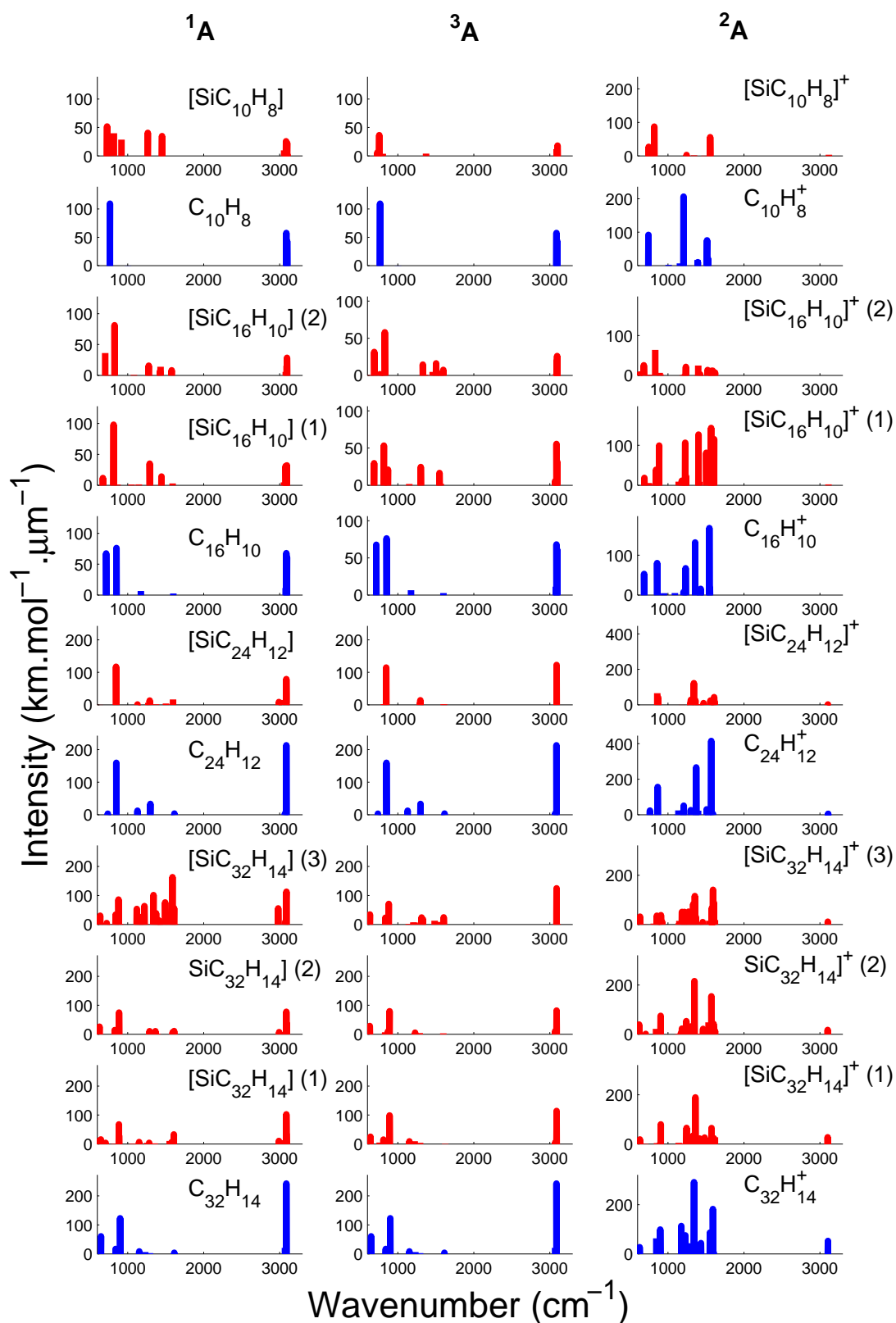


Fig. 3.17: Modes normaux de vibration des molécules PAH^{0/+} et des complexes π [SiPAH]^{0/+} dans le domaine spectral [600-3300] cm⁻¹ ([3-15] μ m) calculés au niveau B3LYP/D95++**. Les facteurs d'échelle sont 0.966 dans la région [600-1000] cm⁻¹ ([10-15] μ m), 0.976 dans la région [1000-1600] cm⁻¹ ([5-10] μ m), 0.953 dans la région [1600-3300] cm⁻¹ ([3-5] μ m).

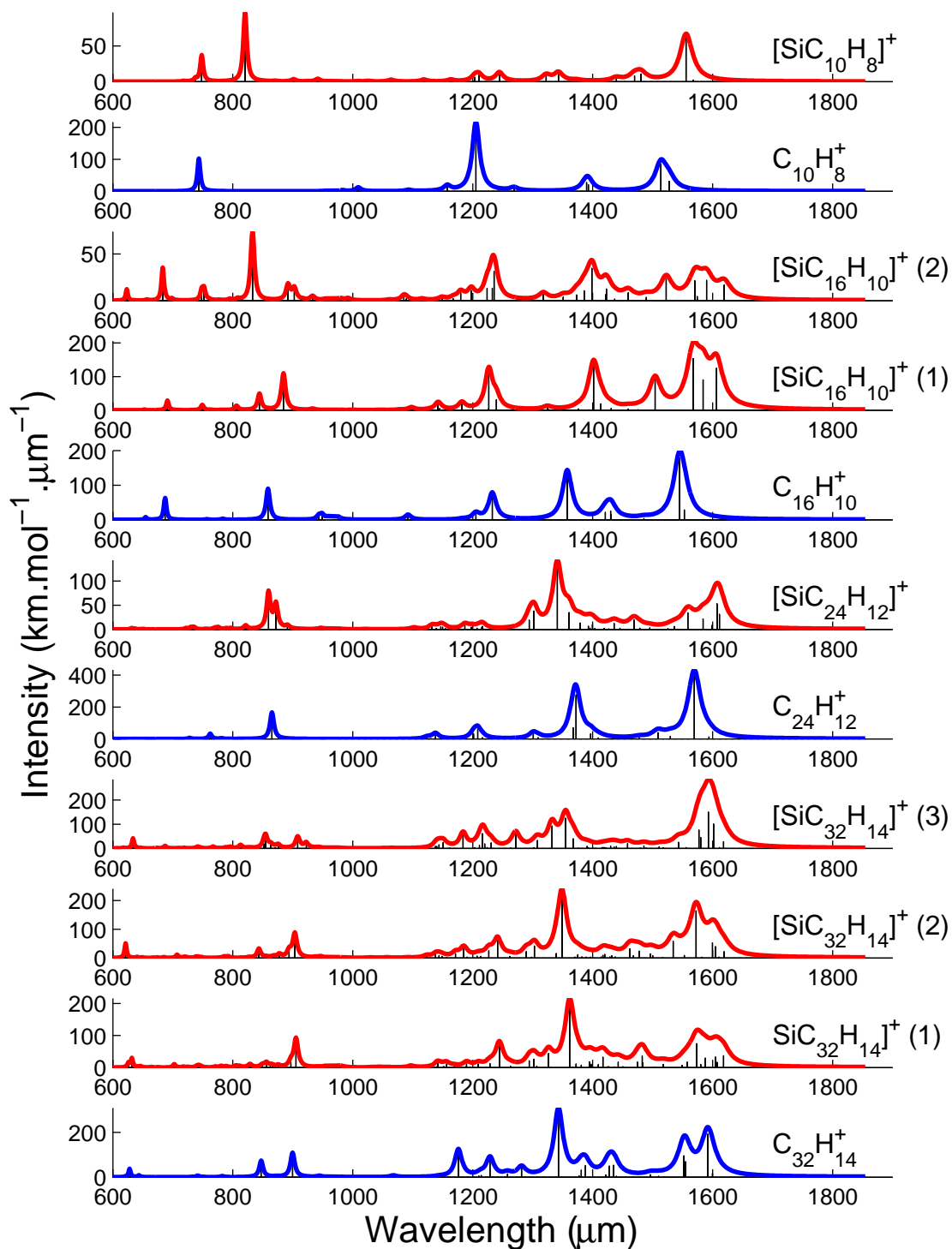


Fig. 3.18: Spectres IR harmoniques des molécules PAH⁺ et des complexes π [SiPAH]⁺ convolués par un profil lorentzien (FWHM = 30 cm⁻¹) calculés au niveau B3LYP/D95+**. Les facteurs d'échelle sont égaux à 0.966 dans la région [600-1000] cm⁻¹ ([10-15] μ m) et 0.976 dans la région [1000-1600] cm⁻¹ ([5-10] μ m).

Tab. 3.9: Rapports $R = I_{6-10\mu m}/I_{10-15\mu m}$ des spectres IR des PAH⁺ et des complexes [SiPAH]⁺, effets de la coordination sur ces rapports, et déplacements des modes γ_{CH} et ν_{CC} exprimés en μm .

	R	$\frac{R_{[SiPAH]^+}}{R_{PAH^+}}$	$\lambda \gamma_{CH}$	$\delta\lambda \gamma_{CH}$	$\lambda \nu_{CC}$	$\delta\lambda \nu_{CC}$
$C_{10}H_8^+$	3.84		13.28		6.60 (6.55)	
[SiC ₁₀ H ₈] ⁺	0.98	0.33	13.19	-0.09	6.43	-0.17
			12.02	new		
$C_{16}H_{10}^+$	2.77		11.46		6.47	
[SiC ₁₆ H ₁₀] ⁺ (1)	3.78	1.24	11.68	+0.22	6.22	-0.25
			11.15	-0.31 ; new		
[SiC ₁₆ H ₁₀] ⁺ (2)	1.52	0.55	11.85	+0.37	6.18	-0.29
$C_{24}H_{12}^+$	5.09		11.41		6.38	
[SiC ₂₄ H ₁₂] ⁺	2.83	0.55	11.48	+0.07	6.21	-0.17
			11.32	-0.09 ; new		
$C_{32}H_{14}^+$	4.74		11.11		6.23	
[SiC ₃₂ H ₁₄] ⁺ (1)	3.44	0.69	11.03	-0.08	6.13	-0.10
[SiC ₃₂ H ₁₄] ⁺ (2)	3.90	0.91	11.49	+0.38	6.11	-0.12
			10.79	-0.33 ; new		
[SiC ₃₂ H ₁₄] ⁺ (3)	3.98	0.73	11.15	+0.04	6.13	-0.10
			10.95	-0.16 ; new		

Chapitre 4

Formation/dissociation des complexes π [SiPAH]⁺

Un système électronique dans les zones éloignées de sa géométrie d'équilibre est souvent de nature multi-référentielle de par la dégénérescence de ses configurations électroniques. De plus, le traitement multi-référentiel de la fonction d'onde associées à deux états de charge différents ($\text{Si}(^3\text{P}) + \text{PAH}^+$ et $\text{Si}^+(^2\text{P}) + \text{PAH}^0$ dans notre cas) permet d'évaluer la répercussion des états électroniques excités sur les états de basses énergies.

L'objectif de ce chapitre est d'établir des courbes de dissociation de référence pour les systèmes [SiPAH]⁺. Nous utilisons à cet effet les méthodes multi-référentielles CASSCF et NEVPT2 décrites au chapitre 2. Cette étude préliminaire s'inscrit plus largement dans la volonté de développer un modèle dynamique global incluant les phénomènes de collision et de dissociation qui sont au cœur de la problématique astrophysique de notre travail : la cinétique et le temps de vie des complexes [SiPAH]⁺ y sont directement liés.

Nous présentons une étude multi-référentielle (MR) effectuée aux niveaux CASSCF et NEVPT2 de la formation/dissociation des systèmes [SiC₆H₆]⁺ et [SiC₂₄H₁₂]⁺ dans leurs états de plus basses énergies. Cette étude a été effectuée avec les logiciels MOLPRO et MOLCAS.

Dans un premier temps, l'étude MR du système [SiC₆H₆]⁺ permet d'apprécier, avec maniabilité de par sa taille raisonnable, les différents paramètres clés (taille de l'espace actif, nombres d'états) pour l'étude de l'interaction du système π avec Si. La taille de ce système autorise de plus l'utilisation des méthodes *Coupled Cluster* CCSD et CCSD(T). Bien qu'il s'agisse de méthodes mono-référentielles, elles permettent un traitement poussé de la corrélation dynamique et donc l'obtention de PES très précises malgré une description des états électroniques par un seul déterminant de Slater. Les courbes de dissociation du système [SiC₂₄H₁₂]⁺ sont ensuite présentées. Ces courbes sont calculées en utilisant un jeu d'orbitales localisées, qui permet la sélection des orbitales appartenant à l'espace actif selon des critères topologiques et pas énergétiques pour décrire l'interaction π dans la zone spécifique où le transfert de charge a lieu.

Notons que, jusqu'à aujourd'hui, les études combinant approche multi-référentielle et localisation des orbitales pour traiter la formation/dissociation de structures impliquant un système aromatique sont rares. Citons l'étude du système NaC₆₀ effectuée au niveau CAS-CI par Pitarch-Ruiz *et al.* (2004, 2005).

4.1 Le système [SiC₆H₆]⁺

Nous avons vu dans le chapitre précédent que les sites d'adsorption préférés d'un atome de silicium sur un PAH correspondent aux hapticités η_2 , η_3 et η_4 , que le système soit chargé ou non. Nous proposons ici de traiter l'approche d'un atome de Si au-dessus d'un atome de carbone d'une molécule de benzène, l'approche étant effectuée perpendiculairement au plan formé par cette dernière. Si l'on néglige l'effet de la distortion Jahn-Teller, le système correspondant appartient au groupe de symétrie C_s . Dans ce cas, différents états sont en compétition :

- (1) A l'infini, l'asymptote de plus basse énergie correspond à la voie de dissociation [SiC₆H₆]⁺ \rightarrow Si⁺(²P) + C₆H₆. Cette asymptote est trois fois dégénérée : à la dissociation les trois orbitales 3*p* de Si sont équivalentes. La deuxième asymptote correspond à la voie de dissociation [SiC₆H₆]⁺ \rightarrow Si(³P) + C₆H₆⁺. Les valeurs expérimentales des *IP* de ces deux fragments permettent de situer cette deuxième asymptote 1.09 eV au-dessus de la première (Lias, 2010). Cette asymptote est six fois dégénérée : trois électrons sont distribués dans les deux OM π quasi-dégénérées les plus hautes occupées (deux possibilités), tandis que deux autres électrons sont placés dans les trois OA 3*p* de Si (trois possibilités).
- (2) A l'équilibre, la dégénérescence des orbitales 3*p*_{Si} est brisée. L'état fondamental est un état ²A' dans lequel la HOMO présente un fort caractère 3*p*_{Si}. Cette composante 3*p* est orientée parallèlement au plan du benzène le long du plan de symétrie. Nous la nommons ci-après 3*p*_x. Dans le premier état excité appartenant au groupe de symétrie ²A'', la HOMO est aussi parallèle au système aromatique, et ces lobes sont orientés perpendiculairement au plan de symétrie.

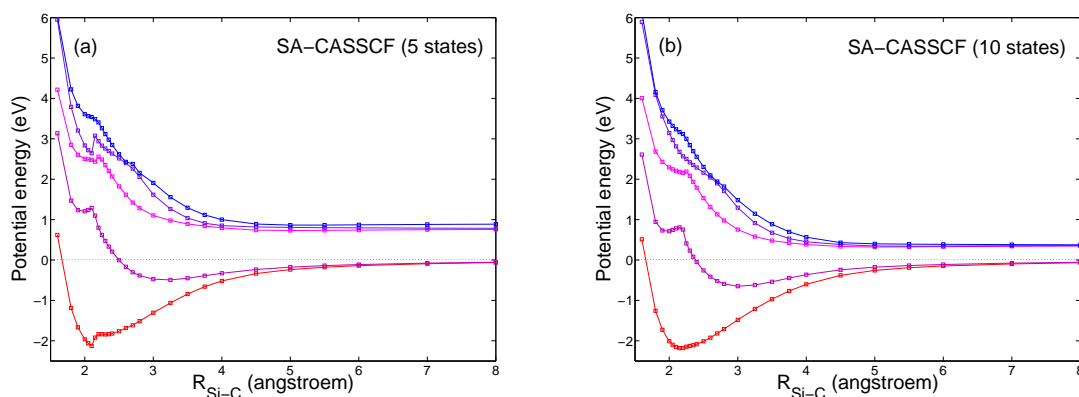


Fig. 4.1: Courbes de dissociation des 5 états de symétrie ${}^2A'$ de plus basses énergies calculées au niveau SA-CAS(9,7)SCF. *Gauche* (a) : 5 états moyennés ; *Droite* (b) : 10 états moyennés.

Nous nommons cette orbitale $3p_y$.

Le prise en compte de tous ces états nécessite une approche multi-référentielle. Nous utilisons pour cela le formalisme CASSCF dans son approche *State Average* (SA-CASSCF) qui permet le calcul simultané de plusieurs états en moyennant leurs énergies, conduisant ainsi à un jeu moyen d'orbitales. L'effet de la corrélation dynamique est ensuite inclu par un traitement perturbatif au niveau NEVPT2.

4.1.1 Méthodologie

L'espace actif CASSCF doit contenir toutes les orbitales qui jouent un rôle important dans l'interaction Si/système π . Dans le cas du complexe $[\text{SiC}_6\text{H}_6]^+$, nous avons vu précédemment que cette interaction met principalement en jeu les orbitales suivantes : les trois orbitales π liantes du benzène, les orbitales $3s$ et $3p$ du silicium. Nous nous limitons donc dans la suite à cet espace actif, constitué de neuf électrons répartis dans sept orbitales (CAS(9,7)). Le jeu de base utilisé est D95**. Dans ces calculs, ajoutons que seules les orbitales $1s$ ont été gelées. La géométrie de la molécule est définie par les distances C-C égales à 1.40 Å et les distances C-H égales à 1.08 Å.

Si l'on traite le système $[\text{SiC}_6\text{H}_6]^+$ sans symétrie, il faut calculer simultanément les neuf premiers états pour obtenir les courbes de potentiel décrivant les deux chemins de dissociation les plus bas en énergie (1) $\text{Si}^+ + \text{C}_6\text{H}_6$ et (2) $\text{Si} + \text{C}_6\text{H}_6^+$. Cependant, nous restreignons ici notre étude aux états de symétrie ${}^2A'$: la première asymptote est dans ce cas deux fois dégénérée, et la deuxième asymptote trois fois dégénérée.

Les vecteurs d'essai utilisés pour le calcul CASSCF sont obtenus au niveau ROHF. Pour une distance $R_{\text{Si-C}}$ infinie, les orbitales $3p$ de l'atome de silicium doivent être dégénérées. Pour ce faire, le calcul ROHF est effectué sur le système $[\text{SiC}_6\text{H}_6]^- {}^4A'$. Ainsi, la fonction d'onde résultante est celle du système $[\text{C}_6\text{H}_6^0/\text{Si}^- ({}^4P)]$, dans lequel les trois orbitales $3p$ de Si possèdent chacune un électron. La re-polarisation des orbitales se fait ensuite au niveau post-HF.

La figure 4.1(a) représente les courbes de dissociation des cinq premiers états obte-

nues au niveau CASSCF, dont la dégénérescence à l'infini conduit aux deux premières asymptotes ci-dessus nommées. Dans la région d'équilibre, on remarque que les courbes de l'état fondamental, du premier et du troisième états excités montrent une forte discontinuité entre les distances $R_{Si-C} = 2.10$ et 2.15 Å. L'analyse des fonctions d'onde obtenues à ces deux distances montre que les racines de l'état fondamental et du premier état excité sont mono-référentielles : les déterminants qui leur sont respectivement associés sont $(\pi')^2(\pi'')^2(3s)^2(3p_x)^\uparrow$ et $(\pi)^2(\pi'')^2(3s)^2(3p_z)^\uparrow$. Pour les états supérieurs, des croisements évités sont visibles. Les croisements évités sont par définition fortement multi-référentiels : les racines 3, 4 et 5 sont ici essentiellement bi-référentielles. En particulier, le troisième état excité est une combinaison des deux déterminants suivants : $(\pi')^2(\pi'')^\downarrow(3s)^2(3p_x)^\uparrow(3p_y)^\uparrow$ et $(\pi')^2(\pi'')^\uparrow(3s)^2(3p_x)^\downarrow(3p_y)^\uparrow$. L'analyse des fonctions d'onde calculées aux deux distances 2.10 et 2.15 Å montre un changement important dans les coefficients associés à ces déterminants, qui se traduit sur la courbe par une discontinuité. Cette discontinuité CASSCF est due au croisement avec des états intrus qui se répercute jusqu'à l'état fondamental. Dans la figure 4.1(b), nous représentons ces mêmes cinq premiers états, mais cette fois après prise en compte des états excités d'énergie supérieure correspondant à la troisième asymptote (dix états au total). Ceci permet d'obtenir une meilleure continuité de la fonction d'onde. L'introduction de la corrélation dynamique au niveau NEVPT2 pour le calcul de l'état fondamental peut ensuite être effectuée pour les fonctions d'onde obtenues au niveau CASSCF.

4.1.2 Résultats

Le tableau 4.1 résume les distances d'équilibre R_e , les énergies de liaisons E_b et les différences d'énergie ΔE entre les deux asymptotes $Si^+ + C_6H_6$ et $Si + C_6H_6^+$ obtenues aux niveaux de théorie CCSD, CCSD(T), CASSCF et NEVPT2. Nous avons ajoutés pour comparaison les valeurs obtenues aux niveaux HF et B3LYP.

Nous comparons en premier lieu la différence d'énergie ΔE entre les asymptotes calculées au niveau CASSCF à celles obtenues expérimentalement et avec les méthodes mono-référentielles. Nous avons déjà mentionné dans le chapitre précédent que la méthode HF, contrairement à B3LYP, sous-estime largement le IP du benzène par rapport à l'expérience, ce qui se traduit ici par une sous-estimation importante du ΔE ($\Delta E^{Exp.} = 1.09$ eV; $\Delta E^{HF} = 0.27$ eV; $\Delta E^{B3LYP} = 1.03$ eV). La méthode SA-CASSCF corrige sensiblement la valeur HF : en considérant les cinq premiers états, le $\Delta E^{CASSCF(5\ states)}$ est égal à 0.77 eV, soit approximativement trois fois la valeur obtenue au niveau HF. Cette valeur reste cependant éloignée de la valeur expérimentale. De plus, la nécessaire prise en compte d'un nombre plus important d'états excités dans la fonction d'onde SA-CASSCF vient diminuer le ΔE : $\Delta E^{CASSCF(10\ states)} = 0.36$ eV. Au niveau *Coupled Cluster*, les méthodes CCSD et CCSD(T) surestiment très faiblement la valeur expérimentale, respectivement de 0.07 et 0.09 eV. Le traitement perturbatif des excitations triples de la méthode CCSD(T) tend ainsi à éloigner un peu plus le ΔE calculé de sa valeur expérimentale. Au niveau NEVPT2, l'utilisation des vecteurs d'état SA-CASSCF optimisés sur cinq états surestime aussi le ΔE , tout en offrant le meilleur accord avec la valeur expérimentale. Comme dans le cas des méthodes *Coupled Cluster* pour lesquelles la prise en compte de plus d'excitations nuit au calcul du ΔE ,

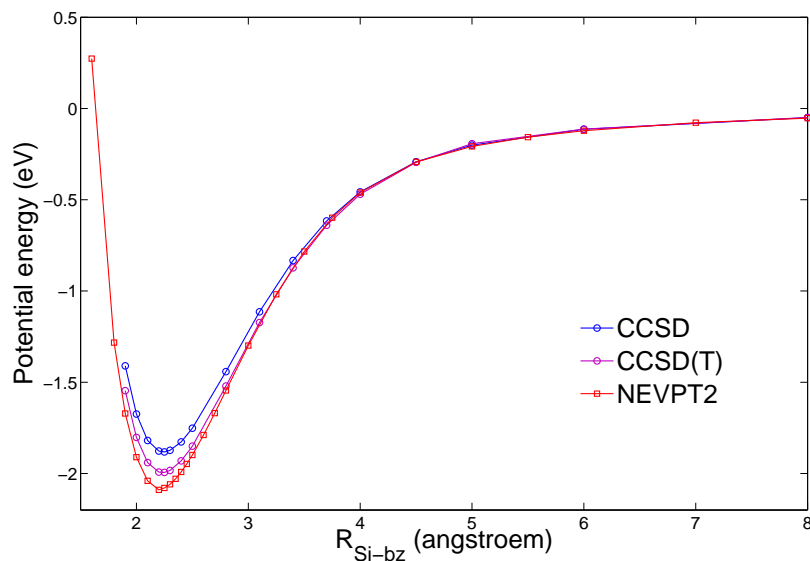


Fig. 4.2: Courbes de dissociation de l'état fondamental ${}^2A'$ du complexe π $[\text{SiC}_6\text{H}_6]^+$ calculées aux niveaux CCSD, CCSD(T) et NEVPT2.

Tab. 4.1: Distances d'équilibre R_e , énergies de liaison E_b et différences d'énergie ΔE entre les deux asymptotes $\text{Si}^+ + \text{C}_6\text{H}_6$ et $\text{Si} + \text{C}_6\text{H}_6^+$ aux niveaux de théorie HF, B3LYP, CCSD, CCSD(T), CASSCF et NEVPT2 pour le système $[\text{SiC}_6\text{H}_6]^+$. La valeur expérimentale du ΔE est ajoutée.

	R_e	E_b	ΔE
	Å	eV	eV
Exp.	-	-	1.09
ROHF	2.30	1.63	0.27
B3LYP	2.25	2.19	1.03
CCSD	2.25	1.88	1.16
CCSD(T)	2.25	1.99	1.18
SA-CASSCF (5 states)	2.10	2.13	0.77
NEVPT2	-	-	1.13
SA-CASSCF (10 states)	2.15	2.18	0.36
NEVPT2	2.20	2.09	1.24

le ΔE issu du calcul d'optimisation NEVPT2 à partir du jeu d'orbitales SA-CASSCF moyennées sur dix états est plus éloigné de la valeur expérimentale que son homologue calculé à partir de la fonction d'onde SA-CASSCF(5 états).

Comparons maintenant les distances d'équilibre R_e et les énergies de liaison E_b de l'état fondamental obtenues avec les différentes méthodes. La distance R_e est plus courte au niveau CASSCF quand on la compare à celles obtenues aux niveaux CCSD et CCSD(T). La valeur obtenue au niveau NEVPT2 est quant à elle intermédiaire. Pour ce qui est de l'énergie de liaison E_b , on observe une tendance similaire : alors que la valeur obtenue au niveau CASSCF est cette fois plus élevée qu'aux niveaux CC, l'introduction de la corrélation dynamique tend à diminuer cette valeur en la rapprochant de celles obtenues aux niveaux CC. Remarquons que, au niveau B3LYP, la distance R_e est en bon accord avec celles obtenues avec les méthodes *ab initio* corrélées. Par contre, l'énergie de liaison est sensiblement surestimée. Ajoutons que pour ce qui est de la distance d'équilibre R_e , la corrélation électronique apportée soit par les méthodes *ab initio* (mono- et multi-référentielles) et par la DFT induit clairement une diminution de cette distance par rapport au résultat HF. Cette diminution de R_e va de pair avec l'augmentation de l'énergie de liaison.

Les courbes de dissociation de l'état fondamental calculées au niveau CCSD, CCSD(T) et NEVPT2 sont représentées sur la figure 4.2. On note un bon accord entre les formes des courbes de dissociation obtenues à ces différents niveaux de théorie. Ainsi, malgré un espace actif relativement réduit, il semble contenir l'essentiel des ingrédients nécessaires à la description de l'interaction ionique Si-C₆H₆.

4.2 Le système [SiC₂₄H₁₂]⁺

Comme précédemment, nous étudions l'approche d'un atome de Si au-dessus d'un atome de carbone périphérique de la molécule de coronène, l'approche étant effectuée perpendiculairement au plan formé par la molécule aromatique. La géométrie de la molécule C₂₄H₁₂ est celle optimisée au niveau B3LYP, l'effet de la distorsion Jahn-Teller étant négligé. Le système appartient au groupe de symétrie C_1 . Par rapport au système [SiC₆H₆]⁺, la charge portée par les fragments est inversée dans les deux voies de dissociation de plus basses énergies. La voie de plus basse énergie est (1) Si + C₂₄H₁₂⁺ et la voie (2) est Si⁺ + C₂₄H₁₂. Les différents états en compétition sont donc :

- (1) A l'infini, l'asymptote de plus basse énergie correspond à la voie de dissociation [SiC₂₄H₁₂]⁺ → Si(³P) + C₂₄H₁₂⁺. Cette asymptote est six fois dégénérée : les 2 OM π les plus hautes occupées contiennent 3 électrons (2 possibilités), et les OA 3*p* de Si sont occupées par 2 électrons (3 possibilités). La deuxième asymptote correspond à la voie de dissociation [SiC₂₄H₁₂]⁺ → Si⁺(²P) + C₂₄H₁₂, située 0.89 eV au-dessus de la première asymptote d'après Lias (2010). Cette asymptote est trois fois dégénérée : les 2 OM π les plus hautes occupées sont doublement occupées, et les orbitales 3*p* de Si, qui se partagent un seul électron, sont équivalentes à cette distance (3 possibilités).
- (2) A l'équilibre, les HOMO de l'état fondamental et du premier état excité ont un fort caractère 3*p*_{Si}. Les composantes 3*p*_{Si} de ces deux états correspondent

aux deux OA $3p_x$ et $3p_y$, orientées parallèlement au plan formé par la molécule $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$.

4.2.1 Méthodologie

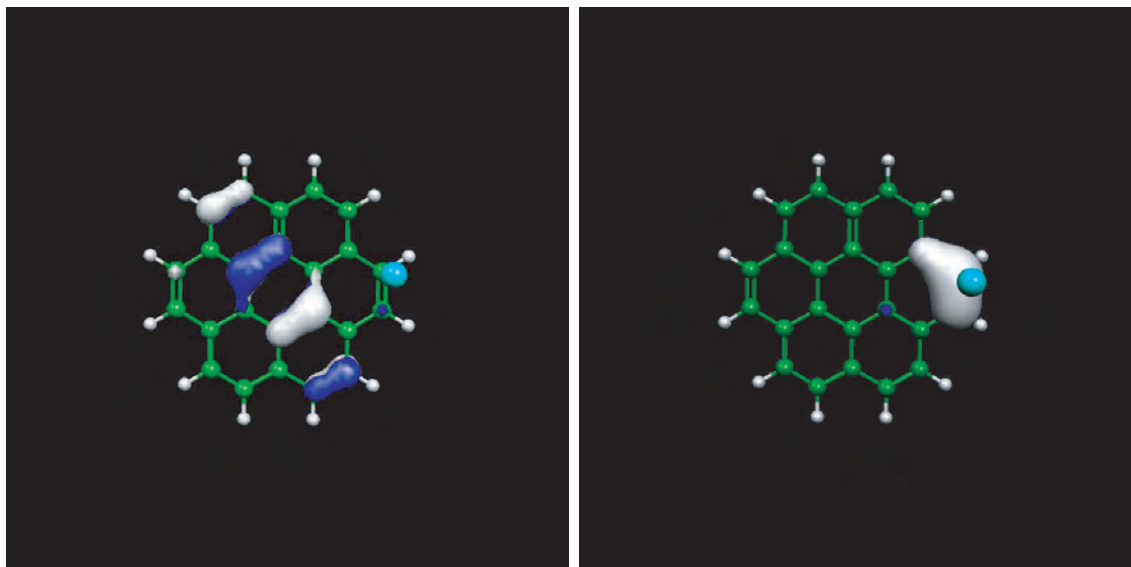


Fig. 4.3: *Gauche* (a) : orbitale π la plus haute occupée. *Droite* (b) : orbitale π localisée.

De nombreuses orbitales jouent un rôle négligeable dans la physique du problème de la dissociation qui nous intéresse ici : l'interaction Si/système π est dans notre cas localisée sur une petite partie de la périphérie du système aromatique. La prise en compte de toutes les orbitales π du coronène et des orbitales $3s$ et $3p$ du silicium dans l'espace actif CASSCF est donc *a priori* inutile pour décrire l'interaction π Si-PAH, sans compter qu'elle serait très lourde au regard des puissances de calcul disponibles. La figure 4.3(a) illustre à ce titre l'orbitale canonique HOMO du système π du coronène issue du calcul ROHF, dont le développement est éloigné de la zone d'interaction avec l'atome de silicium. L'utilisation d'orbitales locales permet alors de geler les orbitales au niveau corrélé, ce qui conduit à une réduction importante des dimensions des calculs. Avec le programme DOLO développé au Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques (Maynaud *et al.*, 2002), nous avons localisé tout le système π dans cette région d'intérêt.

Les orbitales locales sont généralement obtenues *a posteriori*, c'est-à-dire qu'on relocalise des orbitales qui sont déjà optimales (obtenues après une minimisation SCF ou CASSCF de l'énergie). L'approche utilisée ici est *a priori*, c'est-à-dire qu'en partant d'un jeu orthogonalisé d'orbitales d'essai locales obtenues au niveau CASSCF, ces orbitales sont optimisées au cours d'un nouveau processus itératif CASSCF. Nous détaillons ci-après la procédure adoptée à l'issue du calcul ROHF :

- (1) CASSCF : Les orbitales sont optimisées au cours d'un processus itératif CASSCF. L'espace actif CASSCF contient seulement 1 électron et les 3 orbitales $3p$ de l'atome Si (CAS(1,3)).

Tab. 4.2: Distances d'équilibre R_e , énergies de liaison E_b et différences d'énergie ΔE entre les deux asymptotes $\text{Si} + \text{C}_{24}\text{H}_{12}^+$ et $\text{Si}^+ + \text{C}_{24}\text{H}_{12}$ aux niveaux de théorie HF, B3LYP, CASSCF et NEVPT2 pour le système $[\text{SiC}_{24}\text{H}_{12}]^+$. La valeur expérimentale du ΔE est ajoutée.

	R_e	E_b	ΔE
	Å	eV	eV
Exp.	-	-	0.89
SCF	2.25		1.62
B3LYP	2.15	1.86	1.08
SA-CASSCF (9 states + orb. loc.)	-	-	0.56
SA-CASSCF (9 states + orb. loc.; state 1)	2.20	1.37	-
NEVPT2 (state 1)	2.30	1.97	-
SA-CASSCF (9 states + orb. loc.; state 2)	2.50	0.93	-
NEVPT2 (state 2)	2.60	1.47	-

- (2) DOLO : Les orbitales CASSCF obtenues précédemment sont localisées. On distingue ici les orbitales de cœur, les orbitales de liaison et les anti-liantes correspondantes et les paires libres. Cette étape nous permet de définir le gel des orbitales (occupées et virtuelles) au niveau corrélé qui auront le même rôle dans tous les états étudiés. Dans la présente étude, il s'agit des orbitales de cœur, des orbitales σ_{CH} et σ_{CH}^* , des orbitales σ_{CC} et σ_{CC}^* , et des orbitales de polarisation de l'hydrogène. L'un des points important de cette étape est également la localisation des orbitales actives. En particulier, les orbitales π délocalisées sur l'ensemble du système aromatique sont localisées sur l'atome C mis en jeu dans la coordination du silicium et ces deux plus proches voisins (cf. figure 4.3).
- (3) CASSCF : Les orbitales actives sont l'orbitale π précédemment localisée, l'orbitale 3s et les 3 orbitales 3p de Si. L'espace actif contient alors 5 électrons (CAS(5,5)). Cette étape permet l'obtention d'un jeu d'orbitales canoniques nécessaire au calcul perturbatif NEVPT2.
- (4) NEVPT2 : Calcul perturbatif au second ordre.

4.2.2 Résultats

Le tableau 4.2 résume les distances d'équilibre R_e , les énergies de liaisons E_b et les différences d'énergie ΔE entre les deux asymptotes ($\text{Si} + \text{C}_{24}\text{H}_{12}^+$) et ($\text{Si}^+ + \text{C}_{24}\text{H}_{12}$) obtenues aux niveaux de théorie CASSCF et NEVPT2. Nous avons ajouté pour comparaison les valeurs obtenues aux niveaux HF et B3LYP. Les courbes de dissociation des 9 états qui constituent les deux asymptotes de plus basses énergies, calculées au niveau CASSCF, sont présentées sur la figure 4.4(a), tandis que celles de l'état fondamental et du premier état excité, calculées au niveau NEVPT2, sont présentées sur la figure 4.4(b).

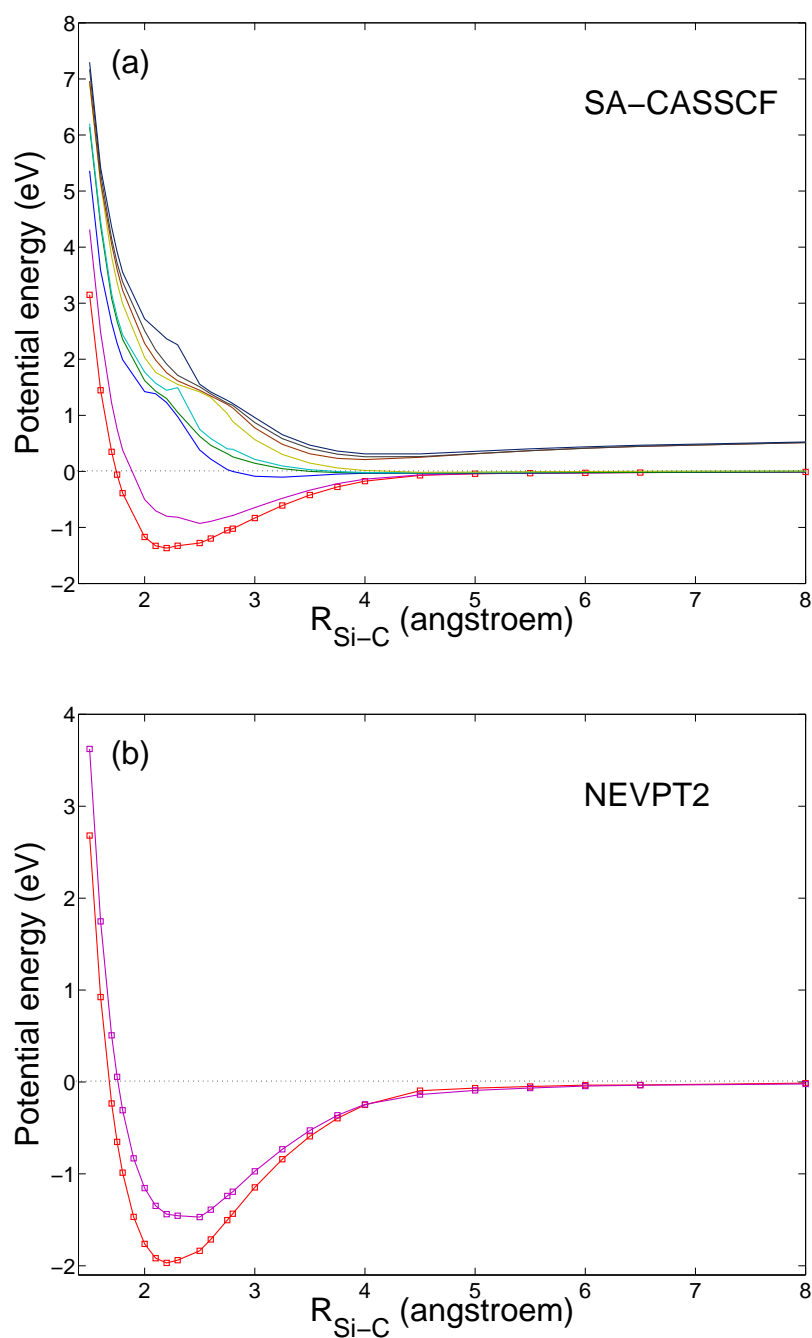


Fig. 4.4: Courbes de dissociation du système $[\text{SiC}_{24}\text{H}_{12}]^+$. *Haut* (a) : les 9 états qui composent les deux asymptotes de plus basses énergies obtenus avec la méthode CASSCF et les orbitales locales. *Bas* (b) : l'état fondamental et le premier état excité calculés au niveau NEVPT2 à partir du CASSCF local.

La différence d'énergie ΔE entre les deux voies de dissociation est de 0.86 eV pour un calcul CASSCF utilisant un jeu d'orbitales d'essai optimales du système anionique [SiC₂₄H₁₂]⁻ ⁴A obtenu au niveau ROHF. Cette valeur est en excellent accord avec la valeur expérimentale. Par contre, le ΔE obtenu par la procédure impliquant la localisation, égal à 0.56 eV, est sous-estimé. Les deux premières étapes de cette procédure sont un calcul ROHF suivi d'un calcul CASSCF qui optimisent les orbitales canoniques du système [SiC₂₄H₁₂]⁺ où la charge est portée par le silicium (deuxième asymptote). Cette dernière solution est donc apparemment trop stabilisée par rapport à celle correspondant à la première asymptote où la charge est portée par la molécule C₂₄H₁₂, ce qui conduit à une diminution du ΔE . Remarquons que le calcul NEVPT2, même pour un système d'orbitales dégelées, ne peut "récupérer" entièrement cet artefact : NEVPT2 n'optimise pas les orbitales mais ajoute seulement la corrélation dynamique.

L'aspect global des courbes de dissociation des neuf premiers états qui peuplent les deux premières asymptotes (cf. figure 4.4(a)), obtenues au niveau CASSCF sans tenir compte des états d'énergie supérieure, montre une meilleure continuité que dans le cas du système [SiC₆H₆]⁺ (CASSCF 5 états). On remarque que la courbure de la deuxième asymptote dans la région de dissociation est plus importante que celle de la première : dans un système d'interaction ion/neutre, c'est la polarisabilité du fragment neutre qui est essentiellement mise en jeu dans l'interaction à longues distances. Or, la polarisabilité du fragment neutre coronène de la deuxième asymptote est supérieure à celle du fragment neutre silicium de la première asymptote. La différence de courbure entre les deux asymptotes reflète donc logiquement cette différence de polarisabilité.

Comparons maintenant les courbes CASSCF et NEVPT2 de l'état fondamental et du premier état excité, qui sont tous deux les principaux états liants du système. Du point de vue des distances d'équilibre R_e , l'introduction de la corrélation dynamique vient augmenter de ~ 0.1 Å les distances obtenues au niveau CASSCF, comme nous l'avons précédemment observé pour le système [SiC₆H₆]⁺. Par contre, l'énergie de liaison de l'état fondamental E_b obtenue au niveau CASSCF est inférieure à celle obtenue au niveau NEVPT2, alors qu'elle était supérieure dans le cas de [SiC₆H₆]⁺. La correction perturbative de l'énergie apportée par la méthode NEVPT2 semble corriger dans le bon sens cette sous-estimation : l'énergie de liaison NEVPT2 est proche de la valeur obtenue au niveau B3LYP. Du point de vue spectroscopique, les énergies CASSCF et NEVPT2 correspondant à l'excitation de l'état fondamental vers le premier état excité à la distance d'équilibre sont en bon accord : $\Delta(E_2 - E_1)^{CASSCF} = 0.57$ eV ; $\Delta(E_2 - E_1)^{NEVPT2} = 0.53$ eV. On observe donc que NEVPT2 corrige la sous-estimation de l'énergie de liaison au niveau CASSCF, sans modifier substantiellement le spectre de la molécule à l'équilibre. Au niveau CASSCF, la procédure adoptée affecte les différences d'énergie entre les états considérés pour une distance infinie, mais ne semble pas affecter les différences d'énergie dans la région d'équilibre.

4.3 Discussion

Les courbes de dissociation des états qui peuplent les deux asymptotes de plus basses énergies des systèmes [SiC₆H₆]⁺ et [SiC₂₄H₁₂]⁺ ont été obtenues au niveau multi-référentiel

par la méthode SA-CASSCF. L'introduction de la corrélation dynamique pour le traitement de l'état fondamental (et du premier état excité dans le cas du système $[\text{SiC}_{24}\text{H}_{12}]^+$) a ensuite été effectuée au niveau NEVPT2.

Pour le système $[\text{SiC}_6\text{H}_6]^+$, les résultats obtenus avec un espace actif réduit aux seules orbitales π occupées et aux orbitales $3s$ et $3p$ du silicium sont en bon accord avec ceux obtenus aux niveaux *Coupled Cluster*. L'apport principal de la corrélation dynamique NEVPT2 est dans ce cas de corriger la différence d'énergie ΔE entre les deux asymptotes du système dissocié. Pour le système $[\text{SiC}_{24}\text{H}_{12}]^+$, la localisation du nuage π dans la région de coordination a permis un traitement numériquement effectif de l'interaction ionique. Alors qu'au niveau SA-CASSCF la profondeur du puits de l'état fondamental E_b et la différence d'énergie ΔE sont détériorées, la correction perturbative NEVPT2 s'avère particulièrement efficace pour rétablir une bonne description de la région d'équilibre.

À l'état fondamental, les deux systèmes étudiés dans ce chapitre ne sont pas équivalents à l'infini : la charge est portée par le fragment silicium dans le système $[\text{SiC}_6\text{H}_6]^+$, elle est portée par la molécule aromatique dans le système $[\text{SiC}_{24}\text{H}_{12}]^+$. Cette étude fournit ainsi les premières courbes de dissociation calculées au niveau *ab initio* corrélées de l'état fondamental pour ces deux types de configuration de charge à la limite de dissociation. Elles pourront ensuite être utilisées pour paramétrer des méthodes dédiées à des études de dynamique moléculaire pour lesquels l'interaction de dipole induit qui régit les forces d'attraction à longues distances n'est pas représentée de façon satisfaisante.

Cette étude est préliminaire. L'influence des orbitales π^* , ici désactivées dans l'espace actif, n'a pas été étudiée. Elle pourrait être à l'origine de l'insuffisance des calculs CASSCF, mais la relaxation des orbitales apportée au niveau NEVPT2 semble récupérer une partie de cet effet. Ajoutons que les travaux récents de [Alata *et al.* \(2010\)](#) sur la spectroscopie électronique de PAH protoné ($\text{H}^+\text{C}_{10}\text{H}_8$) montre que la protonation modifie considérablement les transitions électroniques $\pi \rightarrow \pi^*$ de ces systèmes : alors que la molécule C_{10}H_8 absorbe dans le domaine spectral UV, son analogue protoné absorbe dans le visible. L'effet de la coordination du silicium, qui induit comme dans le cas de la protonation une brisure locale de l'aromaticité du système π , sur les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ mériterait donc également d'être étudié.

Chapitre 5

Dynamique moléculaire Born-Oppenheimer et potentiel SCC-DFTB

Après absorption d'un photon UV, le couplage important entre les degrés de liberté électroniques et vibrationnels des PAH leur permet de convertir rapidement l'énergie absorbée dans les modes de vibration de l'état électronique fondamental. L'objectif de ce chapitre est de présenter les concepts théoriques adaptés à la description de ces espèces photo-excitées qui vont ensuite nous permettre de simuler leurs spectres d'émission IR.

Les équations du mouvement qui régissent la dynamique moléculaire de type Born-Oppenheimer sont présentées, suivies de leur intégration numérique et de quelques brèves considérations sur les ensembles statistiques. Le potentiel SCC-DFTB (*Self-Consistent Charge - Density Functional based Tight Binding*), utilisé pour calculer les trajectoires nucléaires, est ensuite exposé. Enfin, ce chapitre se termine par une discussion sur les problèmes posés par la brisure d'ergodicité inhérente aux simulations de dynamique moléculaire.

Les simulations de dynamique moléculaire (*Molecular Dynamics*, MD) sont un outil important dans la communauté physico-chimique actuelle. Elles permettent, en faisant “vivre” un ensemble d’atomes en interaction, de rechercher les structures moléculaires stables, de générer des ensembles statistiques pour en déduire leurs propriétés énergétiques, d’étudier des chemins réactionnels ou de diffusion, ou encore de simuler des spectres à température ou énergie interne finie.

Le calcul des états vibrationnels de l’état fondamental peut se faire par la dynamique moléculaire quantique, c’est-à-dire soit par propagation du paquet d’ondes, soit par les méthodes à intégrales de chemin. Ces calculs sont généralement limités à des petits systèmes, voire à une étude restreinte à quelques degrés de liberté. D’autres approches récemment appliquées à la problématique PAH utilisent les constantes de champs de force calculés au-delà du second ordre sur des surfaces d’énergie potentielle DFT à 0 K, qui sont couplées à une description de l’énergie et des populations thermiques dans les niveaux vibrationnels (Pirali *et al.*, 2009; Basire *et al.*, 2009).

L’approche classique, dite de Born-Oppenheimer, consiste à résoudre, à chaque pas de temps de la simulation, la structure électronique du système considéré à l’état électronique fondamental pour un jeu de coordonnées nucléaires fixées à leurs positions instantanées. Cette méthode nécessite donc la résolution auto-cohérente du problème électronique et la diagonalisation de l’hamiltonien à chaque pas de temps. Une alternative est la méthode Car-Parrinello (Car and Parrinello, 1985), dans laquelle les électrons, représentés par un jeu d’orbitales, exécutent une dynamique classique fictive leur permettant de suivre le mouvement nucléaire et ainsi de réduire le nombre de cycles SCF et de diagonalisations inhérents à la dynamique Born-Oppenheimer.

Pour notre propos, la dynamique moléculaire Born-Oppenheimer est adaptée : les rendements quantiques associés à la conversion interne et la relaxation infrarouge dominant largement la dynamique interne des PAH interstellaires. L’objectif est donc de décrire l’excitation vibrationnelle de l’état électronique fondamental dans tous ses degrés de liberté, et ce sur des systèmes de tailles importantes. Nous décrivons ci-après les concepts sur lesquels repose cette méthode, puis le potentiel SCC-DFTB que nous avons utilisé pour calculer les forces inter-atomiques nécessaires aux calculs des trajectoires nucléaires.

5.1 Dynamique moléculaire Born-Oppenheimer

Au cours des simulations de dynamique moléculaire Born-Oppenheimer, les positions nucléaires évoluent selon la dynamique newtonienne, en fonction des forces qui s’exercent sur la surface d’énergie potentielle explorée. La structure électronique est quant à elle obtenue en résolvant l’équation de Schrödinger indépendante du temps. La dépendance temporelle de la fonction d’onde est donc une conséquence des mouvements nucléaires, et le problème de la structure électronique de l’état fondamental est résolu de façon statique.

5.1.1 Equations du mouvement

L'hamiltonien d'un système composé de N particules interagissant est :

$$\mathbf{H}(\{R_I\}, \{P_I\}) = \sum_I \frac{P_I^2}{2M_I} + E_p(\{R_I\}) \quad (5.1)$$

où $\{P_I\}$ sont les impulsions des particules $P_I = M_I V_I$ et E_p est le potentiel interparticulaire. Les forces F_I agissant sur ces particules sont conservatives :

$$F_I = -\frac{\partial E_p}{\partial R_I} \quad (5.2)$$

Les équations de Hamilton :

$$\begin{aligned} \frac{dR_I}{dt} &= \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial P_I} \\ \frac{dP_I}{dt} &= -\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial R_I} \end{aligned}$$

permettent de retrouver les équations de Newton :

$$M_I \frac{d^2 R_I}{dt^2} = F_I \quad \forall I \in [1, N] \quad (5.3)$$

qui définissent la trajectoire de chaque particule I . Ces équations conservent l'énergie mécanique et sont invariantes par renversement du temps.

L'état du système à l'instant t est donc entièrement déterminé par les positions R_I et les impulsions P_I associées. Autrement dit, la dynamique moléculaire permet l'exploration de l'espace des positions, c'est-à-dire l'espace des conformations moléculaires, mais aussi l'espace des impulsions ou vitesses des atomes accessibles. Ainsi, elle permet l'exploration du jeu $\Gamma = (\{R_I\}; \{P_I\})$ des positions et impulsions sondées au cours de la dynamique : l'espace des phases de dimension $2N$. L'intégration numérique de ces équations différentielles nécessite un propagateur qui, en utilisant un pas de temps Δt , doit garantir la conservation de l'énergie totale du système.

5.1.2 Intégration des équations du mouvement

La résolution du système d'équations couplées du mouvement 5.3 se fait par la discrétisation du temps selon un pas de temps Δt . L'algorithme de propagation le plus employé est celui de Verlet (Verlet, 1967), qui se décline en deux algorithmes : le *Position Verlet* et le *Velocity Verlet*.

5.1.2.1 Position Verlet

Le développement de Taylor “vers l’avant” à l’ordre 3 des positions $R_I(t)$ s’écrit de la manière suivante :

$$R_I(t + \Delta t) = R_I(t) + V_I(t)\Delta(t) + \frac{1}{2} \frac{\mathbf{F}_I(t)}{M_I} (\Delta t)^2 + \frac{1}{2} \frac{d^3 \mathbf{R}_I}{dt^3} (\Delta t)^3 + O(\Delta t)^4 \quad (5.4)$$

tandis que son équivalent “vers l’arrière” est le suivant :

$$R_I(t - \Delta t) = R_I(t) + V_I(t)\Delta(t) + \frac{1}{2} \frac{\mathbf{F}_I(t)}{M_I} (\Delta t)^2 + \frac{1}{2} \frac{d^3 \mathbf{R}_I}{dt^3} (\Delta t)^3 + O(\Delta t)^4 \quad (5.5)$$

La somme de ces deux expressions donne :

$$R_I(t + \Delta t) = 2R_I(t) - R_I(t - \Delta t) + \frac{\mathbf{F}_I(t)}{M_I} (\Delta t)^2 + O(\Delta t)^4 \quad (5.6)$$

La position à l’instant $t + \Delta t$ de l’atome I est connue à partir des deux positions précédentes aux instants t et $t - \Delta t$ et de la force \mathbf{F}_I agissant à l’instant t . Les vitesses sont quant à elles déterminées ainsi :

$$V_I(t) = \frac{R_I(t + \Delta t) - R_I(t - \Delta t)}{2\Delta t} + O(\Delta t)^2 \quad (5.7)$$

Les expressions 5.6 et 5.7 constituent l’algorithme *Position Verlet* qui permet donc de déterminer la position de chaque atome I à l’instant $t + \Delta t$ avec une précision de l’ordre de $O(\Delta t)^4$, et la vitesse de chaque atome I à l’instant t avec une précision de l’ordre de $O(\Delta t)^2$.

5.1.2.2 Velocity Verlet

Ecrivons maintenant le développement de Taylor “vers l’avant” à l’ordre 2 des positions $R_I(t)$:

$$R_I(t + \Delta t) = R_I(t) + V_I(t)\Delta(t) + \frac{1}{2} \frac{\mathbf{F}_I(t)}{M_I} (\Delta t)^2 + O(\Delta t)^3 \quad (5.8)$$

puis le développement de Taylor “vers l’arrière” à l’ordre 2 en prenant $t + \Delta t$ comme instant de référence :

$$R_I(t) = R_I(t + \Delta t) - V_I(t + \Delta t)\Delta(t) + \frac{1}{2} \frac{\mathbf{F}_I(t + \Delta t)}{M_I} (\Delta t)^2 + O(\Delta t)^3 \quad (5.9)$$

La somme de ces deux expressions donne :

$$V_I(t + \Delta t) = V_I(t) + \frac{\mathbf{F}_I(t) + \mathbf{F}_I(t + \Delta t)}{2M_I} \Delta t + O(\Delta t)^3 \quad (5.10)$$

L'algorithme *Velocity Verlet*, constitué par les expressions 5.8 et 5.10, permet de connaître les positions et vitesses au même instant $t + \Delta t$ et avec une précision de l'ordre de $O(\Delta t)^3$. C'est l'algorithme que nous avons utilisé pour le calcul des trajectoires dynamiques des complexes [SiPAH]⁺.

5.1.3 Ensembles statistiques

La mécanique statistique lie le microscopique au macroscopique, le monde quantique aux observables physiques. Elle est basée sur le concept d'ensemble de Gibbs : un grand nombre de configurations individuelles microscopiques à des propriétés macroscopiques. Autrement dit, il n'est pas nécessaire de connaître précisément le comportement de chaque particule d'un système microscopique pour pouvoir prédire les propriétés macroscopiques de ce système : les observables physiques se formulent en terme de moyennes d'ensembles. Les différents ensembles statistiques se caractérisent par des variables thermodynamiques fixées, telles que l'énergie totale E , la température T , la pression P . Ainsi, l'ensemble microcanonique, noté NVE , est caractérisé par un nombre constant N de particules, un volume constant V et une énergie totale constante E . Cet ensemble est naturellement généré lors d'une trajectoire dynamique selon les équations du mouvement de Newton ou d'Hamilton. En effet, l'hamiltonien \mathbf{H} est un invariant du système, il conditionne ainsi la conservation de l'énergie E . Pour effectuer des trajectoires dynamiques dans l'ensemble canonique NVT à partir des équations du mouvement précédentes, c'est-à-dire à température fixée, il faut généralement soit remplacer au cours de la dynamique moléculaire les vecteurs impulsions par des vecteurs déduits de la distribution de Boltzmann à la température désirée (Andersen, 1980), soit introduire des variables non-physiques associées à un bain de chaleur (Nosé, 1984a,b).

Dans notre cas, c'est-à-dire celui de la description de molécules libres et isolées dans le milieu interstellaire, l'ensemble microcanonique est l'ensemble statistique requis.

5.2 Méthode des liaisons fortes SCC-DFTB

Les méthodes des liaisons fortes (*Tight-Binding*, TB), inspirées du modèle de Hückel, se caractérisent par un hamiltonien développé dans une base minimale comprenant uniquement les électrons de valence, et une paramétrisation de ces éléments de matrice. Cette description quantique, minimale et paramétrée, permet un traitement rapide et non auto-cohérent de la fonction d'onde, une situation idéale pour effectuer des simulations de dynamique moléculaire sur des systèmes de taille importante. Le paramétrisation s'effectue soit sur des données expérimentales relatives à un système ou une famille de systèmes, donnant lieu aux méthodes semi-empiriques, soit sur des calculs *ab initio* de référence, généralement de type HF ou DFT, donnant lieu aux méthodes des liaisons fortes *ab initio*. Le prix à payer pour cette efficacité numérique est souvent une faible transférabilité, en particulier pour les méthodes de la première catégorie. En effet, une méthode TB paramétrée sur une classe particulière de matériaux est parfois condamnée à ne pouvoir décrire correctement d'autres systèmes. Les ef-

forts importants de paramétrisation sur des calculs *ab initio* de référence ont permis d'améliorer considérablement la transférabilité des méthodes TB : la méthode DFTB (*Density Functional based Tight-Binding*, Porezag *et al.* (1995); Seifert *et al.* (1996); Elstner *et al.* (1998); Oliveira *et al.* (2009)), dans son approche originale, a été appliquée avec succès dans des situations aussi différentes que des calculs de structures de bandes dans les semi-conducteurs ou la description du transport d'ions au sein de protéines. De plus, le développement de méthode TB "hybride", combinant hamiltonien paramétré et corrections électrostatiques a permis d'étendre le domaine de transférabilité à des systèmes complexes à transfert de charge. A ce titre, nous présentons ci-après la méthode DFTB originale, puis son extension auto-cohérente SCC (*self-consistent charge*) basée sur les fluctuations de charges de Mulliken que nous avons utilisée pour effectuer des simulations de dynamique moléculaire sur les complexes [SiPAH]⁺.

5.2.1 Linéarisation des équations de Kohn-Sham

Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, nous avons vu en section 2.7 que l'énergie d'un système moléculaire composé de N noyaux et de n électrons peut s'écrire comme fonctionnelle de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$:

$$\begin{aligned} E[\rho] &= \sum_{i=1}^n \langle \varphi_i(\mathbf{r}) | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^N \int \frac{Z_I}{|\mathbf{r} - R_I|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' | \varphi_i(\mathbf{r}) \rangle \\ &+ E_{XC}[\rho] + \frac{1}{2} \sum_{I,J}^N \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \\ &= E^{DFT} \end{aligned} \quad (5.11)$$

où l'intégrale s'effectue sur les orbitales moléculaires occupées et indépendantes de Kohn-Sham φ_i . Le terme suivant l'intégrale est l'énergie d'échange-corrélation, et le dernier terme correspond à la répulsion noyaux-noyaux. La densité électronique exacte ρ est donnée par :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^n |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (5.12)$$

On peut donc ré-écrire l'expression 5.11 de la façon suivante :

$$\begin{aligned} E^{DFT} &= -\frac{1}{2} \nabla^2 - \int \frac{Z_I}{|\mathbf{r} - R_I|} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &+ \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{XC}[\rho] + \frac{1}{2} \sum_{I,J}^N \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \end{aligned} \quad (5.13)$$

La linéarisation de E^{DFT} autour d'une densité de référence ρ_0 par un développement

de Taylor au second ordre conduit à :

$$E^{DFT} \simeq E^{DFT}[\rho_0] + \int \frac{\delta E^{DFT}}{\delta \rho} \Big|_{\rho_0} \delta \rho + \frac{1}{2} \int \int' \frac{\delta^2 E^{DFT}}{\delta \rho \delta \rho'} \Big|_{\rho_0} \delta \rho \delta \rho' \quad (5.14)$$

5.2.2 Approche DFTB au premier ordre

Considérons dans un premier temps le développement au premier ordre de l'énergie de Kohn-Sham :

$$E^{DFTB,1} = E^{DFT}[\rho_0] + \int \frac{\delta E^{DFT}}{\delta \rho} \Big|_{\rho_0} \delta \rho \quad (5.15)$$

La substitution de la densité électronique $\rho(\mathbf{r}) = \rho$ par la somme d'une densité de référence $\rho_0(\mathbf{r}) = \rho_0$ et d'une fluctuation infinitésimale $\delta \rho = \delta \rho(\mathbf{r})$ conduit à :

$$E^{DFTB,1} = E^{DFT}[\rho_0] - \int \frac{\delta E^{DFT}}{\delta \rho} \Big|_{\rho_0} \rho_0 + \int \frac{\delta E^{DFT}}{\delta \rho} \Big|_{\rho_0} \rho \quad (5.16)$$

En remplaçant E^{DFT} par 5.13, on obtient :

$$\begin{aligned} E^{DFTB,1} &= -\frac{1}{2} \int \int' \frac{\rho_0 \rho'_0}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{XC}[\rho_0] - \int V_{XC}(\rho_0) \rho_0 \\ &\quad - \frac{1}{2} \nabla^2 \rho + \int \int' \frac{\rho \rho'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int V_{XC}(\rho) \rho + \int \frac{Z_I}{|\mathbf{r} - R_I|} \rho \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{I,J}^N \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \end{aligned} \quad (5.17)$$

où $\int d\mathbf{r} = \int$ et $\int' d\mathbf{r}' = \int'$. Les termes de la première ligne dépendent de la densité de référence ρ_0 et peuvent être regroupés sous l'appellation $E^0[\rho_0]$. La deuxième ligne dépend de la densité ρ et le dernier terme de la troisième ligne correspond à la répulsion noyaux-noyaux. Finalement, on peut simplement écrire l'énergie DFTB comme la somme de l'énergie associée aux orbitales de Kohn-Sham et d'une énergie répulsive globale E_{rep} qui regroupe les interactions répulsives électron-électron et noyaux-noyaux :

$$E^{DFTB,1} = \sum_i^n \langle \varphi_i(\mathbf{r}) | \hat{\mathbf{H}}_0 | \varphi_i(\mathbf{r}) \rangle + E_{rep} \quad (5.18)$$

avec :

$$E_{rep} = E^0[\rho_0] + \frac{1}{2} \sum_{I,J}^N \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \quad (5.19)$$

$$\hat{H}_0 = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^N \int \frac{Z_I}{|\mathbf{r} - R_I|} + \int \frac{\rho_0(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{XC}(\rho_0) \quad (5.20)$$

La résolution des équations de Kohn-Sham se fait *via* l'approximation LCAO où les fonctions d'ondes mono-électroniques φ_i s'expriment par une somme d'orbitales atomiques ϕ_μ :

$$\varphi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu}$$

On trouve le minimum de l'expression 5.18 en appliquant le principe variationnel, ce qui conduit à la résolution de l'équation séculaire suivante :

$$\sum_{\nu} c_{\nu i} (H_{\mu\nu}^0 - \epsilon_i S_{\mu\nu}) = 0 \quad \forall \mu, i \quad (5.21)$$

Ces équations agissant sur les coefficients c pour toutes les orbitales de valence μ et atomes a sont les équivalents des équations de Kohn-Sham pour l'approche DFTB au premier ordre où :

$$\begin{aligned} H_{\mu\nu}^0 &= \langle \phi_{\mu} | \hat{H}_0 | \phi_{\nu} \rangle \\ S_{\mu\nu} &= \langle \phi_{\mu} | \phi_{\nu} \rangle \end{aligned}$$

Les orbitales atomiques des électrons de valence, dont la représentation utilisée est de type Slater, sont calculées au préalable à partir de la fonctionnelle LDA sur des atomes neutres libres. Cependant, les orbitales résultantes seraient trop diffuses pour une description moléculaire ou cristallographique si l'Hamiltonien utilisé n'était pas modifié. Pour ce faire, un potentiel additionnel de confinement y est ajouté, qui permet littéralement de couper les orbitales atomiques à grandes distances. Elles sont ensuite utilisées pour calculer les éléments de matrices de l'Hamiltonien $\hat{\mathbf{H}}_0$:

$$H_{\mu\nu}^0 = \begin{cases} \epsilon_{\mu}^{atome\ libre} & \text{si } \phi_{\mu} = \phi_{\nu} \\ \langle \phi_{\mu} | \hat{H}(\rho_0^{\alpha} + \rho_0^{\beta}) | \phi_{\nu} \rangle & \text{si } \phi_{\mu} \in I \text{ et } \phi_{\nu} \in J \\ 0 & \text{autrement} \end{cases}$$

Les éléments diagonaux de $\hat{\mathbf{H}}_0$ sont donc les énergies des atomes neutres et libres, tandis que les éléments hors-diagonaux sont approximés comme des termes à deux centres : les interactions à 3 atomes et plus sont explicitement négligées. Le premier terme de l'expression 5.18 est donc simplement :

$$\sum_i^n \langle \varphi_i(\mathbf{r}) | \hat{\mathbf{H}}_0 | \varphi_i(\mathbf{r}) \rangle = \sum_i^n n_i \epsilon_i(R) \quad (5.22)$$

tandis que l'énergie E_{rep} , fonction de la distance internucléaire R , est ajustée sur les différences entre l'énergie LDA et l'énergie de Kohn-Sham de l'approche DFTB calculées pour une série de systèmes de référence :

$$E_{rep}(R) = E_{LDA}(R) - \sum_i^n n_i \epsilon_i(R) \quad (5.23)$$

Ces dernières valeurs, les matrices $H_{\mu\nu}^0$ et $S_{\mu\nu}$, ainsi que l'énergie de répulsion E_{rep} , sont tabulées en fonction de la distance R dans des tables dites de Slater-Koster. Elles sont connues dès le début de la procédure numérique : le calcul se fait ici de manière non auto-cohérente.

Cette approche constitue, par la troncature au premier ordre du développement de l'énergie de Kohn-Sham, la méthode DFTB originale. Elle jouit d'une certaine popularité dans le domaine de la physique du solide, mais souffre d'un problème de transférabilité pour des systèmes où les liaisons sont gouvernées par un subtil transfert de charge.

5.2.3 Introduction du terme autocohérent SCC

La prise en compte du terme au second ordre dans le développement de Taylor de l'énergie de Kohn-Sham permet d'introduire dans l'énergie totale E^{DFTB} un terme auto-cohérent basé sur les fluctuations de charges qui va affiner la description de la liaison. Le terme de second ordre est, quand on y injecte 5.11 :

$$\frac{1}{2} \int \int' \left. \frac{\delta E^{DFT}}{\delta \rho \delta \rho'} \right|_{\rho_0} \delta \rho \delta \rho' = \frac{1}{2} \int \int' \left(\frac{\delta^2 E_{XC}[\rho_0]}{\delta \rho \delta \rho'} + \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \delta \rho \delta \rho' \quad (5.24)$$

$$= E^{DFTB,2} \quad (5.25)$$

un terme essentiellement de nature coulombienne, mais contenant aussi des contributions de l'échange-corrélation.

Considérons maintenant un atome dans une molécule dont l'énergie E peut être exprimée comme fonction de la fluctuation de sa charge Δq :

$$\begin{aligned} E(\Delta q) &\sim E_0 + \left(\frac{\delta E}{\delta \Delta q} \right) \Delta q + \frac{1}{2} \left(\frac{\delta^2 E}{\delta \Delta q^2} \right) \Delta q^2 \\ &= E_0 - \chi \Delta q + \frac{1}{2} U \Delta q^2 \end{aligned} \quad (5.26)$$

où χ est l'électronégativité de l'atome, ou "appétit électronique", usuellement approximée selon la définition de Mulliken :

$$\chi \simeq \frac{IP + EA}{2} \quad (5.27)$$

tandis que U est le terme de Hubbard, proportionnel à la dureté de l'atome qui caractérise la résistance au transfert de charge :

$$U \simeq IP - EA \quad (5.28)$$

Si on approxime maintenant la fluctuation de charge Δq comme la somme des fluctuations de densité électronique dans le volume restreint v_I de l'atome I considéré :

$$\Delta q \simeq \int_v \delta\rho[\mathbf{r}] d^3\mathbf{r} \quad (5.29)$$

on peut décomposer $\delta\rho$ en une somme de contributions atomiques :

$$\delta\rho[\mathbf{r}] = \sum_I \Delta q_I \delta\rho_I(\mathbf{r}) \quad (5.30)$$

de telle sorte que $\delta\rho_I(\mathbf{r})$ soit normalisé. Cette division par atome des fluctuations de charges permet de convertir l'intégrale double de l'expression 5.25 en une somme sur les paires d'atomes IJ et une intégration sur leurs volumes atomiques respectifs v_I et v_J .

– Si $I = J$:

$$E_{II}^{DFTB,2} = \frac{1}{2} \Delta q \int_{v_I} \int_{v_I}' \left(\frac{\delta^2 E_{XC}[\rho_0]}{\delta\rho_I \delta\rho_I'} + \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \delta\rho_I \delta\rho_I' \quad (5.31)$$

devient, par identification avec l'expression 5.26 :

$$E_{II}^{DFTB,2} = \frac{1}{2} U \Delta q^2 \quad (5.32)$$

– Si $I \neq J$:

$$E_{IJ}^{DFTB,2} \simeq \frac{1}{2} \Delta q_I \Delta q_J \int_{v_I} \int_{v_J}' \frac{\delta\rho_I \delta\rho_J'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (5.33)$$

en considérant que la contribution d'échange-corrélation est faible devant le terme coulombien.

En supposant maintenant que le profil de densité est sphérique et gaussien autour de l'atome, on peut décrire le profil de densité comme une harmonique sphérique :

$$\delta\rho_I = \frac{1}{(2\pi\sigma_I^2)^{3/2}} e^{-\frac{r^2}{2\sigma_I^2}}, \text{ avec } \sigma_I = \frac{FWHM_I}{\sqrt{8\ln 2}} \quad (5.34)$$

ce qui permet d'obtenir l'expression analytique suivante :

$$\int_{v_I} \int_{v_J}' \frac{\delta\rho_I \delta\rho_J'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \frac{\text{erf}(FWHM_{IJ}, R_{IJ})}{R_{IJ}} \equiv \gamma_{IJ}(R_{IJ}) \quad (5.35)$$

Finalement :

$$E_{IJ}^{DFTB,2} = \frac{1}{2} \sum_{IJ} \gamma_{IJ}(R_{IJ}) \Delta q_I \Delta q_J \quad (5.36)$$

avec :

$$\gamma_{IJ}(R_{IJ}) = \begin{cases} U_I & \text{si } I = J \\ \frac{\text{erf}(FWHM_{IJ}, R_{IJ})}{R_{IJ}} & \text{si } I \neq J \end{cases}$$

L'expression de l'énergie totale $E^{SCC-DFTB}$ est donc :

$$\begin{aligned} E^{SCC-DFTB} &= E^{DFTB,1} + E^{DFTB,2} \\ &= \sum_i^n \langle \varphi_i(\mathbf{r}) | \hat{\mathbf{H}}_0 | \varphi_i(\mathbf{r}) \rangle + E_{rep} + \frac{1}{2} \sum_{IJ} \gamma_{IJ}(R_{IJ}) \Delta q_I \Delta q_J \end{aligned} \quad (5.37)$$

Les fluctuations de charges $\Delta q_I = q_I - q_I^0$ sont calculées par une analyse de population de Mulliken :

$$q_I = \frac{1}{2} \sum_i n_i \sum_{\mu \in a} \sum_{\nu} (c_{\mu i}^* c_{\nu i} S_{\mu\nu} + c_{\nu i}^* c_{\mu i} S_{\nu\mu}) \quad (5.38)$$

L'application du principe variationnel conduit au système d'équations suivant :

$$\sum_{\nu} c_{\nu i} (H_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) = 0 \quad \forall \mu, i \quad (5.39)$$

avec

$$\left. \begin{aligned} H_{\mu\nu} &= \langle \phi_{\mu} | \hat{\mathbf{H}}_0 | \phi_{\nu} \rangle + \frac{1}{2} S_{\mu\nu} \sum_{\zeta}^N (\gamma_{I\zeta} + \gamma_{J\zeta}) \Delta q_{\zeta} \\ &= H_{\mu\nu}^0 + H_{\mu\nu}^1 \\ S_{\mu\nu} &= \langle \phi_{\mu} | \phi_{\nu} \rangle \end{aligned} \right\} \forall \mu \in I, \quad \forall \nu \in J$$

Le calcul des forces inter-atomiques, nécessaire à la dynamique moléculaire, est la dérivée de l'énergie $E^{SCC-DFTB}$ par rapport aux coordonnées nucléaires :

$$\begin{aligned} F_I &= - \sum_i n_i \sum_{\mu\nu} c_{\mu i} c_{\nu i} \left[\frac{\delta H_{\mu\nu}^0}{\delta R_I} - \left(\epsilon_i - \frac{H_{\mu\nu}^1}{S_{\mu\nu}} \right) \frac{\delta S_{\mu\nu}}{\delta R_I} \right] \\ &\quad - \Delta q_I \sum_{\zeta}^N \frac{\delta q_{i\zeta}}{\delta R_I} \Delta q_{\zeta} - \frac{\delta E_{rep}}{\delta R_I} \end{aligned} \quad (5.40)$$

L'utilisation de charges ponctuelles est une limitation dans la modélisation des forces électrostatiques. Des méthodes de champs de forces plus sophistiquées, qui incluent distributions multi-polaires des atomes et des liaisons, peuvent améliorer la description des interactions électrostatiques inter-moléculaires (Vigne-Maeder and Claverie, 1988; Gordon *et al.*, 2000; Derepas *et al.*, 2002; Liem and Popelier, 2003; Ren and Ponder, 2003; Piquemal *et al.*, 2003; Gresh *et al.*, 2007). Ces méthodes sont le plus souvent utilisées dans le cadre d'interactions entre molécules rigides.

5.3 Discussion

Les simulations MD effectuées avec le potentiel SCC-DFTB vont nous permettre d'explorer la surface d'énergie potentielle des PAH neutres, cationiques, et des complexes π [SiPAH]⁺. Cependant, une limitation importante des simulations présentées provient du fait qu'elles ne permettent pas une exploration totale des PES des systèmes moléculaires. On parle alors de brisure d'ergodicité, qui sont de plusieurs types :

- Dans des systèmes moléculaires comme les complexes [SiPAH]⁺, plusieurs minima coexistent dans un même domaine d'énergie, séparés par des hauteurs de barrières similaires lorsque l'atome Si passe d'un bassin adjacent à un autre. Si l'énergie thermique est inférieure aux barrières, le système reste piégé dans l'un des puits : cette situation de non-ergodicité est une limitation inhérente aux méthodes déterministes.
- De plus, même pour une énergie thermique supérieure, l'échantillonnage ergodique de la PES, en particulier pour les grands systèmes tels que le complexe [SiC₃₂H₁₄]⁺, prendrait un temps considérable. L'échantillonnage du paysage d'énergie reste alors partiel.

Nous veillerons donc dans le chapitre suivant à ce que, malgré un échantillonnage partiel de la PES des systèmes moléculaires, les spectres IR soient stables vis-à-vis du temps total de simulation.

Chapitre 6

Spectres IR anharmoniques des complexes π [SiPAH]⁺

Ce chapitre présente l'évolution des spectres infrarouges des complexes π [SiPAH]⁺ en fonction de la température, dérivée de simulations de dynamique moléculaire dans l'approximation de Born-Oppenheimer. Les effets de l'anharmonicité de la surface d'énergie potentielle de ces systèmes, qui entraînent élargissements et déplacements des bandes, sont discutés et comparés avec ceux des PAH neutres et cationiques. Au préalable, le travail de re-paramétrisation du potentiel SCC-DFTB, nécessaire à la reproduction des surfaces d'énergie potentielle et des spectres harmoniques des complexes π [SiPAH]⁺ obtenus au niveau DFT, est présenté.

6.1 Paramétrisation du potentiel SCC-DFTB

La méthode de liaisons fortes DFTB et son extension auto-cohérente SCC ont été développées pour reproduire une grande variété de systèmes, des solides cristallins aux molécules en phase gazeuse. Malgré les efforts produits pour améliorer la transférabilité de cette méthode semi-empirique, les paramètres SCC-DFTB doivent être modifiés si l'on veut pouvoir reproduire avec une précision satisfaisante les géométries optimisées, les énergies de liaison et les spectres harmoniques des complexes [SiPAH]⁺ obtenues précédemment au niveau DFT. Les modifications apportées, décrites dans cette section, vont nous permettre d'améliorer la description des paysages d'énergie sondés au cours des simulations MD et d'étendre notre étude statique à des systèmes de plus grande taille.

6.1.1 Surfaces d'énergie potentielle

Les géométries des complexes les plus stables, optimisées au niveau de théorie SCC-DFTB en utilisant les paramètres par défaut, diffèrent de celles optimisées au niveau B3LYP/D95++** par les hapticités et les longueurs de liaison Si-C. Ces divergences peuvent être associées à la déviation généralisée des différences de potentiels d'ionisation $\Delta(IP)$ entre les PAH et Si au niveau SCC-DFTB. Nous comparons ci-après les IP calculés au niveau SCC-DFTB à ceux calculés par Malloci *et al.* (2007b) au niveau B3LYP/6-31+G* pour Si, le benzène et un échantillon élargi de PAH compacts (cf. tableau 6.1) : cela nous permet d'étendre notre analyse à des molécules PAH de tailles plus importantes, sans que ce changement de base est un effet important sur les IP et $\Delta(IP)$ calculés (de C₁₀H₈ à C₃₂H₁₄, les erreurs moyennes des IP calculées par rapport aux valeurs expérimentales sont : $e_m(\text{B3LYP/D95++**}) = 3\%$ (-0.24 eV), $e_m(\text{B3LYP/6-31+G*}) = 4\%$ (-0.26 eV) ; et les déviations moyennes des ΔIP : $d_m(\text{B3LYP/D95++**}) = -0.25$ eV, $d_m(\text{B3LYP/6-31+G*}) = -0.23$ eV).

Les IP verticaux des PAH sont en moyenne surestimés de 0.60 eV par rapport à ceux calculés au niveau B3LYP/6-31+G*, tandis que le IP de Si est sous-estimé de 0.66 eV, ce qui conduit à une surestimation moyenne des $\Delta(IP)$ de 1.26 eV. Par rapport aux IP des PAH, le IP de Si est donc fortement sous-estimé au niveau SCC-DFTB. La détermination du gap HOMO-LUMO dans les complexes, qui conditionne la distribution de charge, s'en trouve affectée. Dans le cadre de la DFT, ce type de problème apparaît dans les systèmes moléculaires ou cristallins fortement corrélés, pour lesquels les électrons de valence sont localisés autour des atomes et ressentent ainsi une forte répulsion coulombienne due à la présence des électrons de coeur (*on-site repulsion*). Rappelons ici que les énergies ϵ_i des orbitales atomiques au niveau SCC-DFTB sont calculées à partir de la fonctionnelle d'échange-corrélation LDA. Nous avons vu dans le chapitre 2 que cette fonctionnelle est construite sur un modèle de gaz homogène d'électron : ce n'est pas suffisamment précis pour décrire une forte corrélation électronique. Ce problème peut être résolu en corrigeant les équations de Kohn-Sham par un terme de Hubbard, comme dans la méthode LDA+U (Anisimov *et al.*, 1997; Mosey and Carter, 2007). Cette méthode s'avère efficace pour beaucoup de matériaux, bien que cette efficacité soit fortement dépendante des diverses approches utilisées

Tab. 6.1: *Haut* : potentiels d'ionisation IP de Si, C_6H_6 et des PAH compacts (de $C_{10}H_8$ à $C_{66}H_{20}$). *Bas* : différences de potentiels d'ionisation $\Delta IP = IP(C_6H_6, PAH) - IP(Si)$ correspondantes. Valeurs calculées aux niveaux de théorie B3LYP/D95++** et SCC-DFTB.

	IP adiabatique/diabatique (eV)				
	SCC-DFTB	B3LYP/6-31+G** ^a		B3LYP/D95++**	Exp. ^b
	-	AOE			
C_6H_6	9.94/9.97	id.	9.05/9.19	9.06/9.20	9.24
$C_{10}H_8$	8.59/8.66	id.	7.80/7.89	7.82/7.91	8.14
$C_{16}H_{10}$	7.79/7.84	id.	7.07/7.14	7.10/7.16	7.43
$C_{24}H_{12}$	7.61/7.64	id.	7.02/7.08	7.02/7.09	7.29
$C_{32}H_{14}$	7.00/7.02	id.	6.36/6.41	6.40/6.43	6.71
$C_{42}H_{16}$	6.67/6.69	id.	6.06/6.10	-	-
$C_{54}H_{18}$	6.68/6.69	id.	6.14/6.35	-	-
$C_{66}H_{20}$	6.02/6.02	id.	5.71/5.74	-	-
Si	7.46	8.72	8.12	8.12	8.15

^a Valeurs théoriques extraites de la banque de données PAH (Mallocci *et al.*, 2007a)

^b Valeurs expérimentales extraites de la banque de données NIST (Lias, 2010)

	ΔIP adiabatique/diabatique (eV)				
	SCC-DFTB	B3LYP/6-31+G** ^a		B3LYP/D95++**	Exp. ^b
	-	AOE			
C_6H_6	2.48/2.51	1.22/1.25	0.93/1.07	0.94/1.08	1.09
$C_{10}H_8$	1.13/1.20	-0.13/-0.06	-0.32/-0.23	-0.36/-0.27	-0.01
$C_{16}H_{10}$	0.33/0.38	-0.93/-0.88	-1.05/-0.98	-1.09/-1.02	-0.72
$C_{24}H_{12}$	0.15/0.18	-1.11/-1.08	-1.10/-1.04	-1.15/-1.08	-0.86
$C_{32}H_{14}$	-0.46/-0.44	-1.72/-1.70	-1.76/-1.71	-1.72/-1.69	-1.44
$C_{42}H_{16}$	-0.79/-0.77	-2.05/-2.03	-2.06/-2.02	-	-
$C_{54}H_{18}$	-0.78/-0.77	-2.04/-2.03	-1.98/-1.77	-	-
$C_{66}H_{20}$	-1.44/-1.44	-2.70/-2.69	-2.41/-2.38	-	-

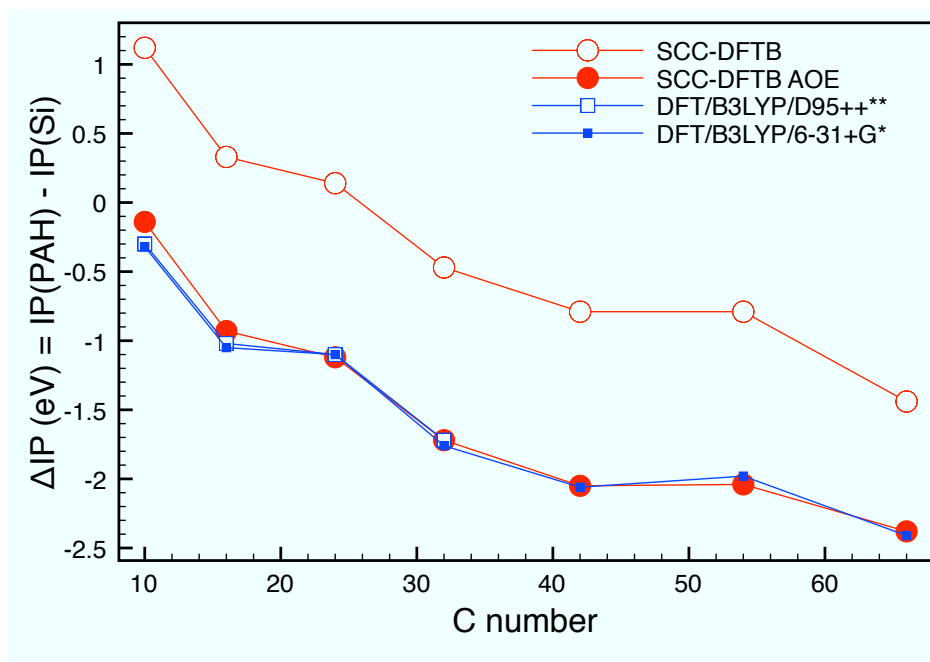


Fig. 6.1: Différences de potentiels d'ionisation verticaux $\Delta(IP)$ (eV) = $IP(\text{PAH}) - IP(\text{Si})$ calculées aux niveaux SCC-DFTB avant et après la correction AOE, B3LYP/6-31+G* et B3LYP/D95++**.

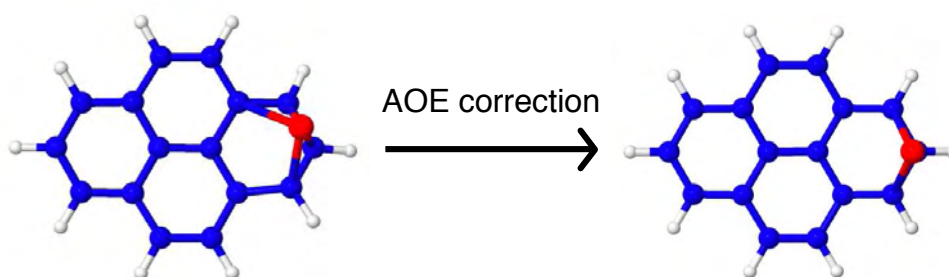


Fig. 6.2: Isomères de plus basse énergie du complexe $[\text{SiC}_{16}\text{H}_{10}]^+$ optimisés au niveau SCC-DFTB avant et après la correction AOE.

Tab. 6.2: Energies de liaison E_b des isomères de plus basse énergie des complexes- π $[\text{SiPAH}]^+$ calculées par rapport aux produits de dissociation les plus stables ($\text{Si}(^3\text{P}) + \text{PAH}^+$) aux niveaux SCC-DFTB AOE, SCC-DFTB † et B3LYP/D95++**.

		E_b (eV)		
		SCC-DFTB	SCC-DFTB †	B3LYP a
		AOE correction		
$[\text{SiC}_{10}\text{H}_8]^+$	$^2\text{A}'$	3.58	2.50	2.67
$[\text{SiC}_{16}\text{H}_{10}]^+$	(1) ^2A	2.94	2.08	2.08
	(2) ^2A	2.73	1.90	1.86
$[\text{SiC}_{24}\text{H}_{12}]^+$	^2A	2.88	1.97	1.95
$[\text{SiC}_{32}\text{H}_{14}]^+$	(1) ^2A	2.60	1.71	1.69
	(2) ^2A	2.53	1.62	1.58
	(3) ^2A	2.51	1.58	1.57

a Joalland *et al.* (2009)

(pour une revue sur cette méthode, cf. Kotliar *et al.* (2006)).

Dans notre cas, nous avons choisi une correction plus phénoménologique, qui consiste à altérer les énergies ϵ_i de l'atome Si libre et non-perturbé. Le déplacement de +1.26 eV des énergies des orbitales 3s et 3p de Si (*Atomic Orbital Energy*, AOE) permet de reproduire la valeur moyenne du $\Delta(IP)$ calculée au niveau B3LYP/6-31+G* (cf. figure 6.1). Cette modification entraîne une correction du transfert de charge Si-PAH et l'accord entre les géométries optimisées au niveau B3LYP et au niveau SCC-DFTB est considérablement amélioré. La figure illustre le cas du complexe $[\text{SiC}_{16}\text{H}_{10}]^+$ pour lequel la charge de Mulliken est portée par Si à 28 % et à 12 % respectivement avant et après la correction AOE. Pour comparaison, elle est portée par Si à 17 % au niveau B3LYP/D95++**. Ajoutons que l'évolution des IP avec la taille des PAH est bien reproduite au niveau SCC-DFTB par rapport au niveau B3LYP.

Bien que cette modification permette d'améliorer les géométries optimisées, les énergies de liaison Si-PAH restent supérieures de plus de 1 eV par rapport aux valeurs B3LYP, et les longueurs de liaison Si-C méritent d'être améliorées. Nous avons alors modifié les éléments hors-diagonaux de la matrice hamiltonienne qui impliquent les orbitales des atomes Si et C : les intégrales de saut $\langle \phi_{\text{Si}} | h | \phi_{\text{C}} \rangle$. L'application d'un facteur égal à 0.9 permet de reproduire approximativement les énergies de liaison B3LYP, mais les longueurs de liaison entre Si et les atomes C seconds voisins restent trop faibles. L'utilisation d'un facteur qui évolue de 0.9 pour la première sphère de coordination ($R_{\text{SiC}} < 2.6 \text{ \AA}$) à 0.85 pour la deuxième sphère de coordination ($R_{\text{SiC}} > 2.6 \text{ \AA}$) selon la fonction de coupure suivante :

$$f(R_{\text{SiC}}) = 0.90 - 0.05 \left(1 + e^{-20 \left(\frac{R_{\text{SiC}}(\text{\AA})}{2.6} - 1 \right)} \right) \quad (6.1)$$

permet d'obtenir à la fois un bon accord avec les géométries optimisées (cf. figure 6.3)

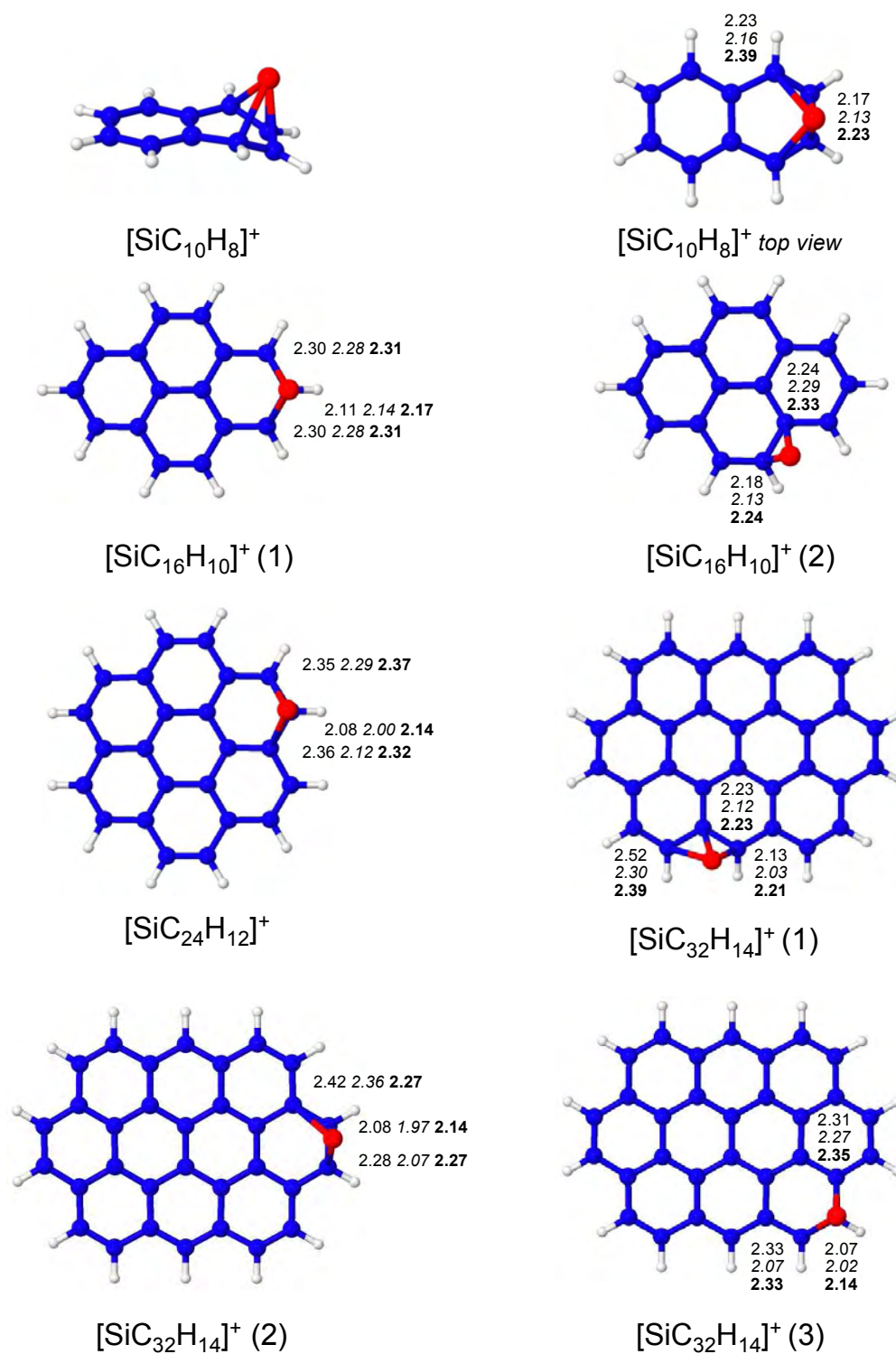


Fig. 6.3: Géométries des isomères de plus basse énergie des complexes π $[\text{SiPAH}]^+$ optimisées au niveau de théorie B3LYP/D95++**. Les valeurs en Å correspondent aux longueurs de liaison Si-C aux niveaux B3LYP/D95++** (normal), SCC-DFTB AOE (*italique*) et SCC-DFTB[†] (**gras**).

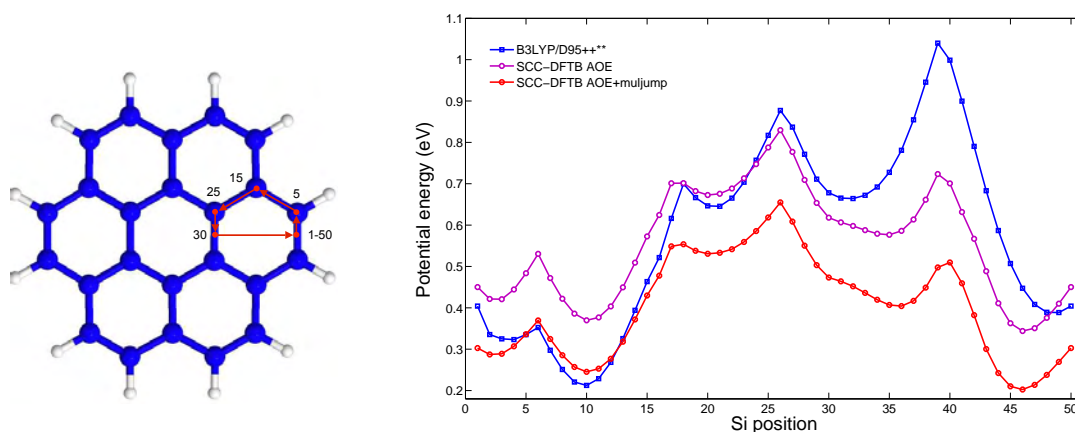


Fig. 6.4: Profils d'énergie potentielle pour la diffusion de Si à la surface du coronène $C_{24}H_{12}$ sur des chemins caractéristiques, calculés aux niveaux de théorie SCC-DFTB[†], SCC-DFTB (correction AOE) et B3LYP/D95+**^{*}. L'atome Si se tient à une distance de 2 Å au-dessus du plan de la molécule $C_{24}H_{12}$. Les énergies des structures optimisées aux niveaux B3LYP/D95+**^{*}, SCC-DFTB, SCC-DFTB[†] sont prises comme références.

et les énergies de liaison Si-PAH (cf. tableau 6.2) obtenues au niveau B3LYP. Le potentiel SCC-DFTB impliquant les modifications des énergies ϵ_{Si} des orbitales de Si et des intégrales de saut $\langle \phi_{Si} | h | \phi_C \rangle$ est nommé par la suite SCC-DFTB[†].

La figure 6.4 montre des profils énergétiques correspondants à la diffusion de Si sur la surface de la molécule $C_{24}H_{12}^+$ le long de chemins caractéristiques, calculés aux niveaux B3LYP/D95+**^{*}, SCC-DFTB AOE et SCC-DFTB[†]. L'atome Si est situé à 2 Å du plan du PAH, une distance caractéristique de la coordination Si-PAH. Les profils B3LYP et SCC-DFTB[†] sont similaires lorsque que l'atome Si est situé dans la région du minimum global, c'est à dire au bord du PAH (points 1 à 15). Par contre, l'approximation SCC-DFTB[†] sous-estime les énergies correspondant à la diffusion sur le squelette carboné (points 15 à 30) et au-dessus du centre du cycle aromatique (points 30 à 50). Sur cette figure apparaît clairement l'effet de la modification des intégrales de saut $\langle \phi_{Si} | h | \phi_C \rangle$: l'énergie SCC-DFTB[†] est translatée de ~ -0.2 eV par rapport à l'énergie SCC-DFTB AOE, ce qui conduit à un meilleur accord avec B3LYP pour la diffusion dans la région de coordination du Si (points 1 à 15), alors que le profil de diffusion SCC-DFTB AOE est plus proche du profil B3LYP pour la diffusion à l'intérieur du squelette carboné (points 15-50). Nous verrons dans la section suivante que les mouvements de diffusion de l'atome Si aux cours des simulations MD sont principalement localisés en bordure des PAH. Par exemple, pour une trajectoire dynamique d'une durée de 1 ns à $T = 800$ K, l'atome Si a pour plus proches voisins les atomes C périphériques à 95 % du temps. Il importe donc de bien reproduire la PES dans cette région. La figure 6.5, qui représente la PES globale de diffusion de Si sur la molécule $C_{24}H_{12}^+$ au niveau SCC-DFTB[†], illustre le fait que la topographie de la PES, plate en périphérie du PAH (région foncée), entraîne des mouvements de diffusion localisés dans cette région.

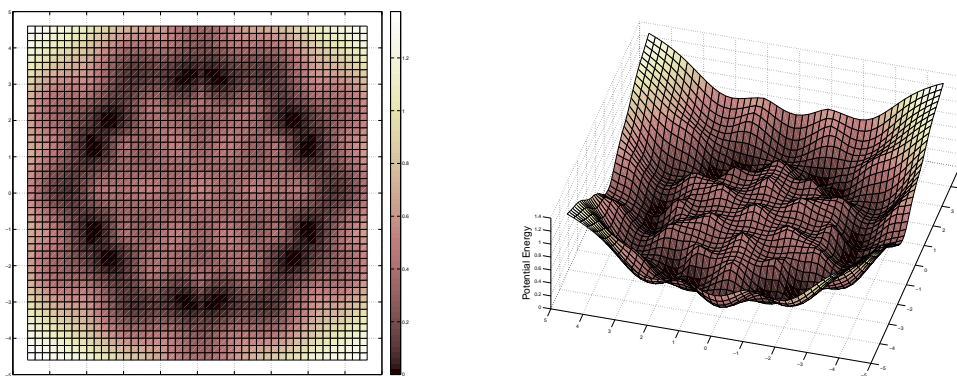


Fig. 6.5: Surface d'énergie potentielle SCC-DFTB[†] du système [SiC₂₄H₁₂]⁺ : l'atome Si est situé à 2 Å du plan de la molécule C₂₄H₁₂. La coordonnée (0;0) correspond au centre de la molécule C₂₄H₁₂.

6.1.2 Spectres IR harmoniques

En premier lieu, nous comparons les spectres vibrationnels des molécules PAH neutres et ionisées calculés dans l'approximation harmonique au niveau SCC-DFTB avec ceux provenant :

- du calcul dans l'approximation harmonique au niveau B3LYP/D95++** ;
- des expériences en matrice d'argon effectuées sur le naphthalène (Hudgins and Sandford, 1998) et en matrice de néon pour le pyrène, le coronène et l'ovalène (Joblin *et al.*, 1994).

Les positions de bandes caractéristiques des PAH sont reportées dans le tableau 6.6, et les rapports R des intensités dans les régions [666-1000] et [1000-1666] cm⁻¹ (\sim [6-10] et [10-15] μ m), caractéristiques de l'état de charge des PAH, sont reportés dans le tableau 6.3.

De manière générale, les fréquences harmoniques γ_{CH} et ν_{CH} des PAH neutres calculées au niveau SCC-DFTB sont en bon accord avec les positions expérimentales correspondantes : pour reproduire les fréquences expérimentales, les facteurs d'échelle moyens f_m à utiliser sont égaux à 1.04 pour les modes γ_{CH} et 1.01 pour les modes ν_{CH} , alors qu'ils sont respectivement égaux à 0.95 et 0.96 au niveau B3LYP. Par contre, les fréquences de vibration C-C, surestimées au niveau SCC-DFTB, doivent être plus largement modifiées pour reproduire les fréquences expérimentales : dans le cas de la molécule naphthalène, les vibrations ν_{CC} observées expérimentalement à 1387, 1509 et 1596 cm⁻¹ sont respectivement déplacées à 1533, 1718 et 1815 cm⁻¹, alors qu'elles sont situées à 1401, 1547 et 1638 cm⁻¹ au niveau B3LYP. Pour ce dernier mode ν_{CC} de plus haute fréquence, le facteur d'échelle moyen f_m^{Exp} est égal à 0.89 au niveau SCC-DFTB contre 0.98 au niveau B3LYP. Ajoutons que quelque soit l'état de charge des molécules PAH, les facteurs d'échelle moyens f_m^{B3LYP} sont égaux pour chaque type de vibration : respectivement 1.09, 0.90 et 1.05 pour les modes γ_{CH} , ν_{CC} et ν_{CH} .

Sur la figure 6.6, les intensités relatives des modes harmoniques γ_{CH} et ν_{CH} qui dominent le spectre vibrationnel SCC-DFTB (cf. figure 6.6a') de la molécule C₁₀H₈

Tab. 6.3: Rapports $I_{6-10\mu\text{m}}/I_{10-15\mu\text{m}}$ (R) des intensités des modes normaux des PAH neutres (haut) et ionisés (bas) au niveau SCC-DFTB (charges de Mulliken et charges CM3) et B3LYP/D95+***. Les erreurs moyennes e_m sont calculées par rapport aux rapports R obtenus avec B3LYP.

	R		
	SCC-DFTB		B3LYP
	Mull.	CM3 _{CH}	
C ₁₀ H ₈	0.41	0.08	0.32
C ₁₆ H ₁₀	0.31	0.09	0.37
C ₂₄ H ₁₂	0.17	0.05	0.49
C ₃₂ H ₁₄	0.38	0.14	0.48
e_m	33 %	78 %	-
C ₁₀ H ₈ ⁺	3.64	2.02	3.84
C ₁₆ H ₁₀ ⁺	4.63	2.56	2.77
C ₂₄ H ₁₂ ⁺	5.27	3.46	5.09
C ₃₂ H ₁₄ ⁺	6.81	3.71	4.74
e_m	30 %	26 %	-

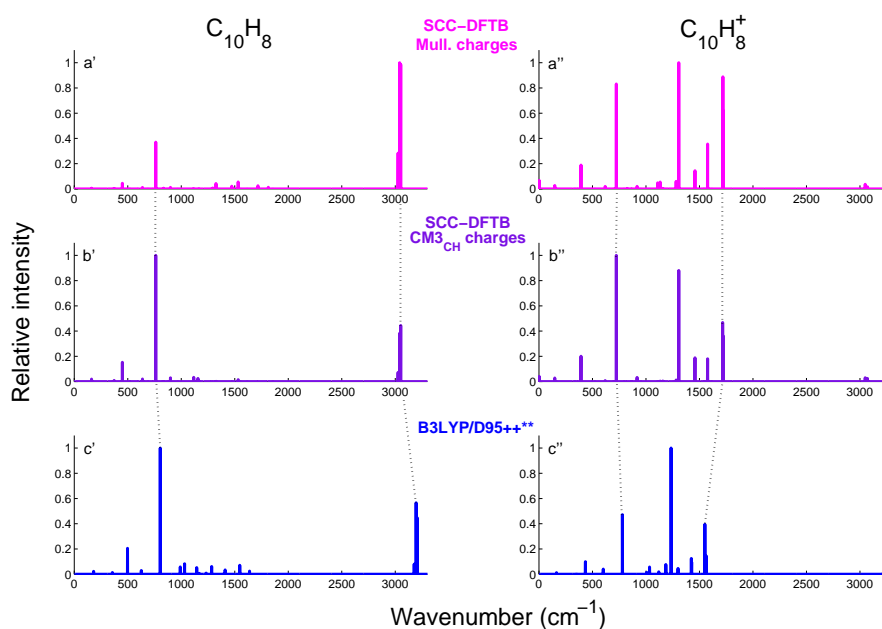


Fig. 6.6: Spectres harmoniques de la molécule C₁₀H₈ : (a) SCC-DFTB avec les charges de Mulliken; (b) SCC-DFTB avec les charges CM3; (c) B3LYP/D95+***. Lignes pointillées entre les deux modes de vibration principaux γ_{CH} et ν_{CH} .

neutre ne sont en accord ni avec l'expérience ni avec le calcul au niveau B3LYP : l'intensité de la bande γ_{CH} , située à 762 cm^{-1} , est sous-estimée par rapport aux intensités des bandes ν_{CH} situées autour de 3000 cm^{-1} . Par contre, dans le cas de son homologue cationique, le mode de vibration situé dans la région $[1200-1300] \text{ cm}^{-1}$ et calculé avec les charges de Mulliken domine le spectre comme dans le spectre B3LYP. Malgré ces divergences suivant l'état de charge de la molécule, l'accord des rapports R SCC-DFTB avec ceux calculés au niveau B3LYP est équivalent ($\sim 30\%$) pour les PAH neutres et ionisés.

Au niveau DFT, le moment dipolaire d'un système moléculaire est directement calculé à partir de la densité électronique. Au niveau SCC-DFTB, deux approximations sont utilisées pour ce calcul :

- le moment dipolaire est calculé à partir de charges ponctuelles atomiques ;
- ces charges sont tirées de la matrice densité \mathbf{P} par la définition de Mulliken.

Dans la définition de Mulliken, les charges impliquées dans le recouvrement d'une liaison entre deux atomes sont uniformément réparties entre ces deux atomes, alors que la description du moment dipolaire de cette liaison est sensible à la distribution de la charge en son sein. Cette approximation cause généralement une mauvaise représentation du dipole électrique et du potentiel électrostatique des molécules, même si son utilisation est plus appropriée au niveau SCC-DFTB qu'au niveau DFT du fait de l'utilisation d'une base minimale.

Kalinowski *et al.* (2004) ont montré que le calcul du moment dipolaire au niveau SCC-DFTB peut être amélioré en utilisant des charges ponctuelles calculées selon le modèle CM3 (Li *et al.*, 1998; Winget *et al.*, 2002; Thompson *et al.*, 2003) plutôt que selon la définition de Mulliken. Les charges CM3 sont définies par :

$$q_k^{CM3} = q_k^{Mull} + \sum_{\substack{atoms \\ k \neq k'}} [D_{Z_k Z_{k'}} B_{kk'} + C_{Z_k Z_{k'}} B_{kk'}^2], \quad (6.2)$$

où $B_{kk'}$ est l'indice de liaison de Mayer défini par :

$$B_{kk'} = \sum_{\lambda \in k} \sum_{\omega \in k'}^{atoms \ atoms} (PS)_{\omega\lambda} (PS)_{\lambda\omega}. \quad (6.3)$$

\mathbf{P} et \mathbf{S} sont respectivement les matrices densité et de recouvrement, tandis que $C_{Z_k Z_{k'}}$ et $D_{Z_k Z_{k'}}$ sont des paramètres déterminés pour chaque paire d'atomes non-identiques. Autrement dit, cette approche est une modification de la définition des charges de Mulliken : elle introduit un dipole extra-liaison dont la séparation de charge est égal à la distance de liaison.

L'utilisation des charges de CM3 nécessite une paramétrisation empirique. Comme il n'existe pas de définition absolue d'une charge ponctuelle, on pourrait utiliser ici celles trouvées dans la littérature : charges NBO, de Bader, ou EPF (*Electrostatic Potential Fitting*). En particulier, les charges EPF sont calculées pour reproduire au mieux le potentiel électrostatique des molécules. Rapacioli *et al.* (2009) ont déterminé les paramètres CM3 C_{CH} et D_{CH} de la liaison C-H en les ajustant pour reproduire les charges ponctuelles EPF du benzène et du coronène : $C_{CH} = 0$ et $D_{CH} = 0.65$.

L'utilisation de ces paramètres empiriques pour le calcul des intensités des modes harmoniques de la molécule neutre $C_{10}H_8$ rétablit les intensités relatives des modes γ_{CH} et ν_{CH} déterminées expérimentalement ou avec la fonctionnelle B3LYP (cf. figures 6.6b', c'), alors que le cas inverse est observé pour la molécule $C_{10}H_8^+$ (cf. figures 6.6b'', c''). Par contre, le calcul des intensités avec ces charges détériore le rapport R pour les PAH neutres, mais l'améliore pour les cations.

Comparons maintenant les spectres de vibration des complexes $[SiPAH]^+$ calculés aux niveaux SCC-DFTB[†] et B3LYP/D95++**. Au niveau B3LYP, le spectre harmonique du complexe $[SiC_{10}H_8]^+$ dans la région IR-moyen est dominé par (cf. figure 6.7c'') :

- les deux modes γ_{CH} (CH) et $(CH)_{Si}$ situés respectivement à 786 et 862 cm^{-1} qui résultent de la division du mode γ_{CH} à 780 cm^{-1} de la molécule $C_{10}H_8^+$;
- le mode ν_{CC} de plus haute fréquence, situé à 1594 cm^{-1} , qui est déplacé vers le bleu de 29 cm^{-1} par rapport au mode correspondant du cation $C_{10}H_8^+$.

Les modes normaux correspondants, calculés au niveau SCC-DFTB[†], sont situés aux positions suivantes :

- $\bar{\nu}(\gamma_{CH})$ (CH) = 721 cm^{-1} ;
- $\bar{\nu}(\gamma_{CH})$ $(CH)_{Si}$ = 778 cm^{-1} ;
- $\bar{\nu}(\nu_{CC})$ = 1767 cm^{-1} .

Comme dans le cas des PAH, les modes normaux γ_{CH} sont situés à des nombres d'onde plus faibles ($f_m^{B3LYP}(\text{CH}) = 1.09$, $f_m^{B3LYP}(\text{CH})_{Si} = 1.11$), tandis que les modes ν_{CC} sont situés à des nombres d'onde plus élevés ($\sim +170$ cm^{-1} , $f_m^{B3LYP}(\text{CC}) = 0.91$). En terme d'intensité, les spectres harmoniques SCC-DFTB[†] calculés avec les charges CM3_{CH} et B3LYP/D95++** divergent : au niveau SCC-DFTB[†], la région des modes ν_{CC} est dominée par un mode de vibration à 1604 cm^{-1} , qui ne correspond pas au mode ν_{CC} de plus haute fréquence situé respectivement à 1767 et 1594 cm^{-1} aux niveaux SCC-DFTB[†] et B3LYP.

Pour obtenir un meilleur accord des intensités SCC-DFTB[†] avec celles calculées au niveau B3LYP, nous avons paramétré les charges CM3 pour la liaison Si-C. Les moments dipolaires de complexes modèles $[SiPAH]^+$ calculés au niveau B3LYP et à partir des charges CM3_{CH} au niveau SCC-DFTB sont reportés dans le tableau 6.5. Etant donné que les modes de coordination de Si et les déformations du plan PAH sont différents d'un PAH ou d'un isomère à l'autre, les géométries utilisées pour le calcul des dipôles sont celles de PAH plans (géométries optimisées au niveau B3LYP et SCC-DFTB) avec un atome Si coordonné à 2 Å au-dessus de ce plan en respectant l'hapticité de la géométrie relaxée correspondante.

Le moment dipolaire $\mu^{CM3CH SiC}$ d'une molécule i peut s'exprimer comme une fonction affine de D_{SiC} , paramètre à déterminer :

$$\mu^{CM3CH SiC} = \mu^{CM3CH} + D_{SiC}\delta\mu \quad (6.4)$$

L'ordonnée à l'origine est le moment dipolaire μ^{CM3CH} qui ne prend en compte que la correction CM3 pour les liaisons C-H, et la pente $\delta\mu$ correspond aux variations des

Tab. 6.4: Rapports $I_{6-10\mu\text{m}}/I_{10-15\mu\text{m}}$ (R) des intensités des modes normaux des complexes π [SiPAH]⁺ au niveau SCC-DFTB[†] (charges CM3_{CH} et charges CM3_{CH SiC}) et B3LYP/D95++**. Les erreurs moyennes e_m sont calculées par rapport aux rapports R obtenus avec B3LYP.

	R		
	SCC-DFTB [†]		B3LYP
	CM3 _{CH}	CM3 _{CH SiC}	
[SiC ₁₀ H ₈] ⁺	1.32	0.99	0.98
[SiC ₁₆ H ₁₀] ⁺	(1) 4.45	3.82	3.78
	(2) 3.17	2.74	1.52
[SiC ₂₄ H ₁₂] ⁺	2.81	2.16	2.83
[SiC ₃₂ H ₁₄] ⁺	(1) 4.96	4.42	3.98
	(2) 3.62	2.80	3.43
	(3) 4.98	4.24	3.90
e_m	32 %	20 %	-

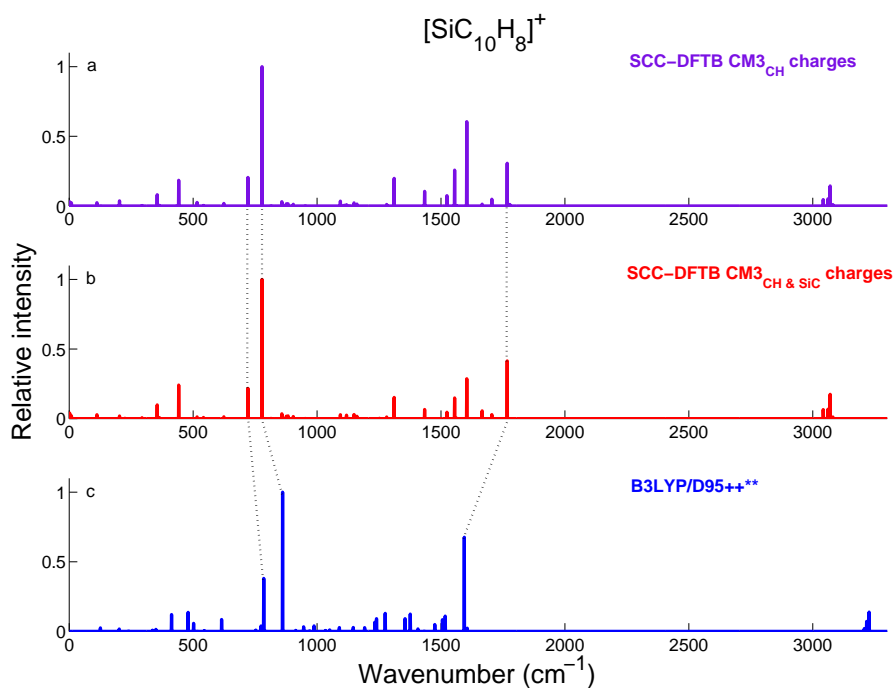


Fig. 6.7: Spectres harmoniques du complexe [SiC₁₀H₈]⁺ : (a) SCC-DFTB[†] avec les charges CM3 pour les dipôles CH ; (b) SCC-DFTB[†] avec les charges CM3 pour les dipôles CH et SiC ; (c) B3LYP/D95++**. Lignes pointillées lient les deux modes de vibration γ_{CH} (CH) et (CH)_{Si}, et le mode ν_{CC} principal.

Tab. 6.5: Moments dipolaires totaux exprimés en Debye des complexes modèles [SiPAH]⁺. L'origine est le centre de masse de chaque complexe.

	SCC-DFTB [†]			B3LYP
	CM3 D_{CH}	CM3 D_{CH}	D_{SiC}	D95++**
[SiC ₁₀ H ₈] ⁺	4.07		5.67	4.31
[SiC ₁₆ H ₁₀] ⁺	(1) 3.63		5.54	4.17
	(2) 3.94		5.52	4.51
[SiC ₂₄ H ₁₂] ⁺	7.39		8.24	7.93
[SiC ₃₂ H ₁₄] ⁺	(1) 2.71		4.32	3.47
	(2) 4.30		6.34	6.25
	(3) 4.24		6.32	6.57

charges ponctuelles δq engendrées par la correction CM3_{SiC} :

$$\delta\mu = \sum_j OM_j \cdot \delta q_j \quad (6.5)$$

où la distance OM_j est la distance entre le centre de masse et l'atome j . Le paramètre D_{SiC} est déterminé en minimisant la différence entre les moments dipolaires totaux B3LYP et ceux calculés au niveau SCC-DFTB[†] avec les charges de CM3_{CH} par la méthode des moindres carrés. Ecrivons la fonction S suivante :

$$\begin{aligned} S &= \sum_i \left(\mu_i^{B3LYP} - \mu_i^{CM3CH SiC} \right)^2 \\ &= \sum_i \left(\Delta\mu_i - D_{SiC} \delta\mu_i \right)^2 \end{aligned}$$

avec $\Delta\mu_i = \mu_i^{B3LYP} - \mu_i^{CM3CH}$. La dérivée de S par rapport au paramètre D_{SiC} s'annule lorsque :

$$D_{SiC} = \frac{\sum_i \Delta\mu_i \delta\mu_i}{\sum_i \delta\mu_i^2} \quad (6.6)$$

Ainsi, $C_{SiC} = 0$ et $D_{SiC} = 0.14$. Les moments dipolaires totaux SCC-DFTB[†], calculés avec les charges CM3 ainsi modifiées sont reportés dans le tableau 6.5.

Malgré le processus de minimisation, le paramètre D_{SiC} induit une surestimation des moments dipolaires totaux des complexes formés avec le naphthalène et le pyrène, alors que l'accord est amélioré de façon significative pour les complexes avec des PAH de plus grande taille. On peut associer cette tendance avec les différences $\Delta(IP)$ pour lesquelles l'accord entre les valeurs SCC-DFTB[†] et B3LYP est meilleur pour les grands

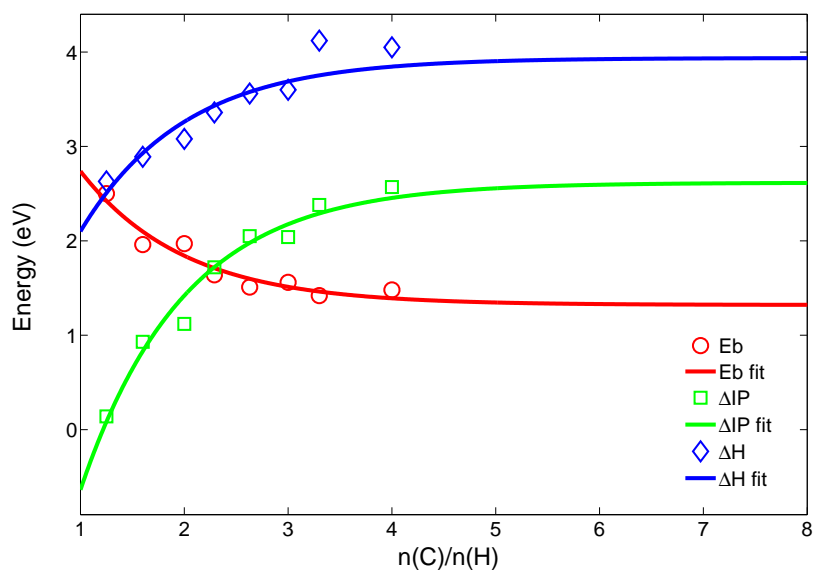


Fig. 6.8: Energies de liaison E_b , différences de potentiel d'ionisation $\Delta(IP) = IP(\text{Si}) - IP(\text{PAH})$ et enthalpies de formation $\Delta H(0\text{K})$ de la réaction $\text{Si}^+ (^2\text{P}) + \text{PAH} \rightarrow [\text{SiPAH}]^+$ en fonction du rapport $n(\text{C})/n(\text{H})$. La taille des PAH étudiés est comprise entre C_{10}H_8 et $\text{C}_{96}\text{H}_{24}$. Données calculées au niveau SCC-DFTB[†].

PAH que pour les petits. Finalement, cette correction du dipole SiC dans les complexes chargés améliore à la fois les intensités relatives des modes normaux (cf. figure 6.7b) et les rapports d'intensité R (cf. tableau 6.4).

6.1.3 Vers les grands complexes π [SiPAH]⁺

La re-paramétrisation du potentiel SCC-DFTB nous permet d'étendre à des PAH de plus grande taille l'étude thermochimique entreprise au chapitre 3. Nous avons calculé les ΔIP ($IP(\text{Si}) - IP(\text{PAH})$), les énergies de liaison E_b et les enthalpies de formation ΔH à 0 K par rapport aux réactifs $\text{Si}^+ (^2\text{P}) + \text{PAH}$ pour des complexes $[\text{SiPAH}]^+$ dont la taille du PAH est comprise entre C_{10}H_8 et $\text{C}_{96}\text{H}_{24}$. Les valeurs correspondantes, pondérées par la multiplicité des isomères, sont représentées sur la figure 6.8 en fonction du rapport entre le nombre d'atomes C et le nombre d'atome H.

La modélisation de ces données par des exponentielles conduit aux valeurs asymptotiques suivantes pour un PAH compact de taille infinie :

$$\begin{aligned} E_b^\infty &= 1.3 \text{ eV} \\ \Delta IP^\infty &= 2.6 \text{ eV} \\ \Delta H^\infty(0\text{K}) &= 3.9 \text{ eV} \end{aligned}$$

De plus, le calcul au niveau SCC-DFTB des spectres harmoniques sur des espèces telles que $[\text{SiC}_{96}\text{H}_{24}]^+$ confirme la tendance observée au chapitre 3 selon laquelle le

déplacement vers le bleu du mode ν_{CC} de plus haute fréquence induit par la coordination de Si diminue quand la taille du PAH augmente : le mode ν_{CC} correspondant dans le complexe $[\text{SiC}_{96}\text{H}_{24}]^+$ n'est déplacé vers le bleu que de 1 cm^{-1} par rapport à celui de l'ion $\text{C}_{96}\text{H}_{24}^+$.

Tab. 6.6: Nombres d'ondes des modes normaux caractéristiques des PAH neutres (haut) et ionisés (bas) aux niveaux SCC-DFTB et B3LYP/D95++**, exprimés en cm^{-1} . Comparaison avec les positions des pics observés dans les spectres IR en matrice de néon enregistrés par Joblin *et al.* (1994). Les facteurs d'échelle moyens f_m^{Exp} et f_m^{B3LYP} sont respectivement calculés par rapport aux valeurs expérimentales et aux valeurs B3LYP.

	γ_{CH}			ν_{CC}			ν_{CH}		
	SCC-DFTB	B3LYP	Exp.	SCC-DFTB	B3LYP	Exp.	SCC-DFTB	B3LYP	Exp.
C ₁₀ H ₈	762	804	784	1814	1638	1624	3041	3195	3066
C ₁₆ H ₁₀	719/803 ^a	753/895 ^a	712/844 ^a	1821	1641	1605	3048	3196	3053-3066
C ₂₄ H ₁₂	820	893	857	1832	1655	1622	3039	3196	3035-3070
C ₃₂ H ₁₄	802/824 ^b	883/946 ^b	841/885	1832	1669	1621	3039	3196	3048-3069
f_m^{Exp}	1.04	0.95	-	0.89	0.98	-	1.01	0.96	-
f_m^{B3LYP}	1.09	-	-	0.90	-	-	1.05	-	-
C ₁₀ H ₈ ⁺	723	780	-	1719	1565	-	3049	3234	-
C ₁₆ H ₁₀ ⁺	663/819 ^a	721/901 ^a	-	1769	1591	-	3062	3217	-
C ₂₄ H ₁₂ ⁺	834	908	-	1785	1608	-	3062	3217	-
C ₃₂ H ₁₄ ⁺	815/851 ^b	889/944 ^b	-	1812	1631	-	3059	3213	-
f_m^{B3LYP}	1.09	-	-	0.90	-	-	1.05	-	-

^a γ_{CH} trio/(mono+duo) ^b γ_{CH} duo/mono

Tab. 6.7: Nombres d'ondes des modes normaux γ_{CH} caractéristiques des $[\text{SiPAH}]^+$ et leurs déplacements par rapport à leurs équivalents dans les cations PAH^+ calculés aux niveaux SCC-DFTB et B3LYP/D95++**, exprimés en cm^{-1} . Les facteurs d'échelle moyens f_m^{B3LYP} sont calculés par rapport aux valeurs B3LYP.

	γ_{CH} (CH)				γ_{CH} (CH) $_{Si}$			
	$\bar{\nu}$		$\Delta\bar{\nu}$		$\bar{\nu}$		$\Delta\bar{\nu}$	
	SCC-DFTB [†]	B3LYP	SCC-DFTB [†]	B3LYP	SCC-DFTB [†]	B3LYP	SCC-DFTB [†]	B3LYP
$[\text{SiC}_{10}\text{H}_8]^+$	721	785	-2	-5	778	861	+55	+81
$[\text{SiC}_{16}\text{H}_{10}]^+$ (1)	819	886	0 ^a	-14 ^a	867	928	+48 ^a	+27 ^a
(2)	814	876	-5	-25	842	947	+23 ^a	+46 ^a
$[\text{SiC}_{24}\text{H}_{12}]^+$	832	902	-2	-6	856	915	+22	+7
$[\text{SiC}_{32}\text{H}_{14}]^+$ (1)	852	953	+1 ^b	+9 ^b	876	968	+25 ^b	+22 ^b
(2)	802	898	-13 ^c	-14 ^c	821	941	+6 ^c	+57 ^c
(3)	811	885	-4 ^c	+1 ^c	830	938	+15 ^c	+54 ^c
f_m^{B3LYP}	1.09	-	-	-	1.11	-	-	-
$\Delta\bar{\nu}_m$	-	-	-1	-8	-	-	+28	+42

^a mesuré par rapport à γ_{CH} mono+duo de $\text{C}_{16}\text{H}_{10}^+$

^b mesuré par rapport à γ_{CH} mono de $\text{C}_{32}\text{H}_{14}^+$

^c mesuré par rapport à γ_{CH} duo de $\text{C}_{32}\text{H}_{14}^+$

Tab. 6.8: Nombres d'ondes des modes normaux ν_{CC} caractéristiques des [SiPAH]⁺ et leurs déplacements par rapport à leurs équivalents dans les cations PAH⁺ calculés aux niveaux SCC-DFTB et B3LYP/D95++**, exprimés en cm⁻¹. Les facteurs d'échelle moyens f_m^{B3LYP} sont calculés par rapport aux valeurs B3LYP.

	ν_{CC}			
	$\bar{\nu}$		$\Delta\bar{\nu}$	
	SCC-DFTB [†]	B3LYP	SCC-DFTB [†]	B3LYP
[SiC ₁₀ H ₈] ⁺	1767	1594	+48	+30
[SiC ₁₆ H ₁₀] ⁺ (1)	1812	1646	+43	+55
(2)	1820	1655	+51	+64
[SiC ₂₄ H ₁₂] ⁺	1823	1651	+38	+43
[SiC ₃₂ H ₁₄] ⁺ (1)	1828	1658	+16	+27
(2)	1825	1658	+13	+27
(3)	1826	1659	+14	+26
f_m^{B3LYP}	0.91	-	-	-
$\Delta\bar{\nu}_m$	-	-	+32	+39

6.2 Spectroscopie IR dynamique

Le calcul des spectres IR à partir des fonctions d'autocorrélation des moments dipolaires extraites des simulations MD est décrit dans la section suivante. Les spectres IR des complexes [SiPAH]⁺, simulés à température finie en utilisant le potentiel SCC-DFTB précédemment modifié, sont ensuite présentés et discutés en les comparant à ceux des PAH neutres et cationiques. L'accent est mis sur les effets anharmoniques dans les bandes associées aux vibrations γ_{CH} et ν_{CC} qui sont particulièrement affectées par la coordination de Si. Parallèlement à cette étude, la pertinence de cette approche théorique est évaluée en confrontant les effets de l'anharmonicité sur les spectres IR des PAH neutres issus des simulations MD à ceux mesurés expérimentalement par [Joblin *et al.* \(1995\)](#). Les implications astrophysiques de ce travail sont finalement présentées.

6.2.1 Calcul des spectres d'absorption IR

La puissance spectrale d'absorption $I(\omega)$ est calculée *via* la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation quantique du dipole $\hat{\mu}(0).\hat{\mu}(t)$:

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle \hat{\mu}(0).\hat{\mu}(t) \rangle e^{-i\omega t} \quad (6.7)$$

où $\hat{\mu}(t)$ est l'opérateur dipole à l'instant t . $\langle \hat{\mu}(0).\hat{\mu}(t) \rangle$ indique une moyenne statistique sur les simulations pour éviter toute dépendance envers les conditions initiales.

Dans la représentation d'Heisenberg, le coefficient d'absorption infrarouge $\alpha(\omega)$ en phase gazeuse peut s'écrire de la manière suivante ([McQuarrie, 1976](#)) :

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi^2\omega}{3\hbar c} (1 - e^{-\beta\hbar\omega}) I(\omega) \quad (6.8)$$

où c est la vitesse de la lumière, et $\beta = 1/(kT)$, k étant la constante de Boltzmann et T la température.

La fonction $I(\omega)$ doit, pour être exacte, satisfaire la relation :

$$I(\omega) = e^{\beta\hbar\omega} I(-\omega) \quad (6.9)$$

Cette relation correspond à la condition "detailed balance", et provient de la non-linéarité de la fonction du moment dipolaire $\hat{\mu}$. Dans la limite classique, la puissance spectrale d'absorption $I_{cl}(\omega)$:

$$I_{cl}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle \mu(0).\mu(t) \rangle e^{-i\omega t} \quad (6.10)$$

ne respecte pas, par sa parité, la condition "detailed balance". Le remplacement de la fonction d'autocorrélation quantique par son homologue dans la limite classique, c'est à dire le remplacement $\hat{\mu}(t) \rightarrow \mu(t)$, rend donc nécessaire l'utilisation de préfacteurs,

que nous regroupons ici sous l'appellation de *facteur de correction quantique* $D(\omega)$. Le coefficient d'absorption infrarouge $\alpha(\omega)$ en phase gazeuse devient :

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi^2\omega}{3\hbar c} (1 - e^{-\beta\hbar\omega}) D(\omega) I_{cl}(\omega) \quad (6.11)$$

Parmi les différents choix possibles disponibles dans la littérature pour le facteur de correction quantique, l'expression $\beta\hbar\omega/(1 - e^{-\beta\hbar\omega})$, correspondant à la combinaison du facteur de dissymétrie $2/(1 + e^{-\beta\hbar\omega})$ et de la correction du mouvement de point-zéro de l'hydrogène $\beta\hbar\omega/(2 \tanh(\beta\hbar\omega/2))$, permet une bonne reproduction à basses températures des spectres calculées dans l'approximation harmonique (pour plus de détails, cf. [Gaigeot and Sprik \(2003\)](#)). Ainsi, le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ est :

$$\alpha(\omega) \propto \omega^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle \mu(0) \cdot \mu(t) \rangle e^{i\omega t} \quad (6.12)$$

Pour éviter les effets de bords inhérents à la transformée de Fourier, la fonction $I(t) = \langle \mu(0)\mu(t) \rangle$ doit être convoluée par une fonction-filtre $f(t)$ de la forme ([McQuarrie, 1976](#)) :

$$f(t) = A_0 - A_1 \cos\left(\frac{2\pi t}{t_{tot}}\right) + A_2 \cos\left(\frac{4\pi t}{t_{tot}}\right) - A_3 \cos\left(\frac{6\pi t}{t_{tot}}\right) \quad (6.13)$$

avec $A_0 = 0.40217$, $A_1 = 0.49703$, $A_2 = 0.09392$, $A_3 = 0.00183$ et t_{tot} la durée d'une trajectoire.

Le nombre de points maximal pour effectuer la transformée de Fourier, qui doit être une puissance de 2, est égal à 65536 pour un temps de simulation de 100 ps avec un pas de temps de 1 fs. La fenêtre spectrale d'observation s'étale ainsi de 0 à $\sim 17000 \text{ cm}^{-1}$ avec une résolution spectrale de $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$. Une statistique effectuée sur 16000 moments dipolaires initiaux $\mu(0)$ pour le calcul de la fonction d'autocorrélation permet de minimiser la dépendance envers les conditions initiales et de maximiser l'échantillonnage de la PES afin d'obtenir la convergence du spectre d'absorption. Aux plus hautes températures ici explorées et malgré les efforts d'échantillonnage, les spectres simulés sont bruités. Tous les spectres sont alors convolués par un profil lorentzien, de largeur à mi-hauteur FWHM dépendant linéairement de la température. L'expression utilisée pour la FWHM est analogue à celle utilisée dans l'article [Pech et al. \(2002\)](#) qui décrit la dépendance de la largeur des bandes en fonction de la température à partir d'expériences sur des PAH neutres en phase gazeuse :

$$\Delta\nu(T) = \Delta\nu^{0K} + \chi'T \quad (6.14)$$

Cependant, les constantes χ' utilisées ici sont deux fois plus petites que celles obtenues expérimentalement, car elles ne sont utilisées que pour le lissage du bruit dans les

Tab. 6.9: Nombres d'ondes des modes γ_{CH} , ν_{CC} et ν_{CH} de la molécule $C_{10}H_8$ dans l'approximation harmonique (0 K) et issus de trajectoires dynamiques à 300 K pour différents pas d'intégration exprimés en fs.

mode	300 K				0 K	
	$\Delta t(\text{fs}) =$	0.10	0.25	0.50		1.00
γ_{CH}		758	761	760	759	762
ν_{CC}		1797	1801	1800	1799	1814
ν_{CH}		3022	3025	3029	3050	3041

spectres ; la largeur des bandes étant obtenues *via* la dynamique moléculaire. Ainsi, les largeurs de bandes des spectres convolués sont représentatives des trajectoires dynamiques à température finie, et pas de la fonction de convolution.

6.2.2 Description des simulations

La propagation numérique des équations du mouvement impose une restriction de la longueur du pas d'intégration. Des erreurs significatives sur l'évaluation de l'énergie cinétique peuvent être introduites si le pas de temps n'est pas adapté, engendrant la non-conservation de l'énergie totale du système au cours de la simulation. Il faut donc tenir compte des fréquences de vibration les plus élevées, qui sont dans notre cas les fréquences ν_{CH} situées autour de 3000 cm^{-1} dont la période d'oscillation correspondante est de l'ordre de 10 fs. Pour une conservation satisfaisante de l'énergie au cours de la simulation, le pas de temps doit au minimum être un ordre de grandeur plus petit que la période d'oscillation la plus rapide. Dans le tableau 6.9 sont résumées les fréquences de vibration des modes γ_{CH} , ν_{CC} et ν_{CH} de la molécule de naphthalène pour des simulations effectuées à 300 K avec différents pas de temps compris entre 0.1 et 1 fs. Quelque soit le pas de temps utilisé, les positions des modes γ_{CH} et ν_{CC} sont stables. On remarque par contre une dérive vers le bleu des modes ν_{CH} quand la longueur du pas de temps augmente. Cette dérive ne contribue pas à la non-conservation de l'énergie totale du système : nous avons vérifié que la déviation standard à l'énergie cinétique moyenne est très faible devant l'énergie totale moyenne du système pour l'ensemble de ces trajectoires ($\sim 0.1\%$ pour tous ces pas de temps). Comme nous nous intéressons plus particulièrement aux modes γ_{CH} et ν_{CC} , le choix d'un pas de temps Δt égal à 1 fs nous permet de simuler des trajectoires plus longues sans avoir à accroître le temps de calcul.

Alors que les simulations sont effectuées dans l'ensemble microcanonique, les résultats présentés dans la section suivante sont discutés comme fonction de la température. La température correspondante est estimée à partir de l'énergie cinétique moyenne $\langle E_k \rangle$ de la trajectoire considérée :

$$T = 2 \frac{\langle E_k \rangle}{(3n - 6)k} \quad (6.15)$$

n étant le nombre d'atomes. L'atome Si tendant à se détacher du PAH à haute température, le domaine de températures exploré est limité à l'intervalle [10-900] K pour tous les complexes, sauf pour le complexe [SiC₃₂H₁₄]⁺ pour lequel la dissociation a été observée à plus basse température ($T = 600$ K). Pour chaque énergie, les spectres présentés résultent de cinq trajectoires de 100 ps chacune.

La géométrie de l'isomère le plus stable a été prise comme point de départ pour chaque trajectoire à énergie totale fixée, l'excès d'énergie étant donné sous forme cinétique. Les vitesses initiales des noyaux sont attribuées aléatoirement selon une distribution de Maxwell-Boltzmann centrée sur la température T . La distribution initiale des vitesses n'est pas équilibrée : une période d'équilibration du système est nécessaire afin d'éviter des zones "froides" et "chaudes" dans le système. Notons que c'est l'anharmonicité de la PES qui rend cet équilibrage possible : les couplages entre les modes de vibration permettent la répartition de l'énergie cinétique sur ces modes. Sur la figure 6.9 sont présentés les spectres IR du complexe [SiC₁₀H₈]⁺ dans l'approximation harmonique (a), et issus des simulations dynamiques à $T = 10$ et 100 K, respectivement (b) et (c). Il apparaît clairement dans le spectre (b) que les modes basses fréquences compris entre 0 et 500 cm⁻¹ sont largement surpeuplés au détriment des modes de fréquences supérieures, alors que ce n'est pas le cas à 100 K : à 10 K, les modes sont fortement découplés ; à 100 K, les modes sont couplés. Les intensités des modes à 10 K ne sont donc pas fiables. Pour contourner ce problème des basses températures, une possibilité simple (que nous n'avons pas explorée) est d'effectuer des recuits simulés. Ajoutons que malgré un échantillonnage partiel de la PES des systèmes moléculaires, la stabilité des spectres IR vis-à-vis du temps total de simulation a été vérifiée.

6.2.3 Spectres IR anharmoniques du complexe [SiC₁₀H₈]⁺

6.2.3.1 Analyse des trajectoires

La surface d'énergie potentielle du complexe [SiC₁₀H₈]⁺ possède deux minima dégénérés, qui correspondent à la coordination de Si sur chaque cycle. Pour les trajectoires avec une énergie cinétique suffisante, l'atome Si oscille entre ces deux minima. La figure 6.10 représente le temps moyen de résidence de Si sur un cycle donné. Trois régimes différents sont observés :

- Pour des températures inférieures à 400 K, l'atome Si reste coordonné au même cycle tout au long des trajectoires.
- Entre 400 K et 600 K, l'énergie cinétique est suffisante pour permettre à l'atome Si de passer la barrière de potentiel séparant les deux minima. Le temps moyen de résidence sur un cycle donné diminue quand la température augmente. Le régime est alors transitoire.
- Pour des températures supérieures à 600 K, le complexe atteint un régime stationnaire de "haute mobilité" pour lequel l'atome Si reste en moyenne 2 ps coordonné à chaque cycle.

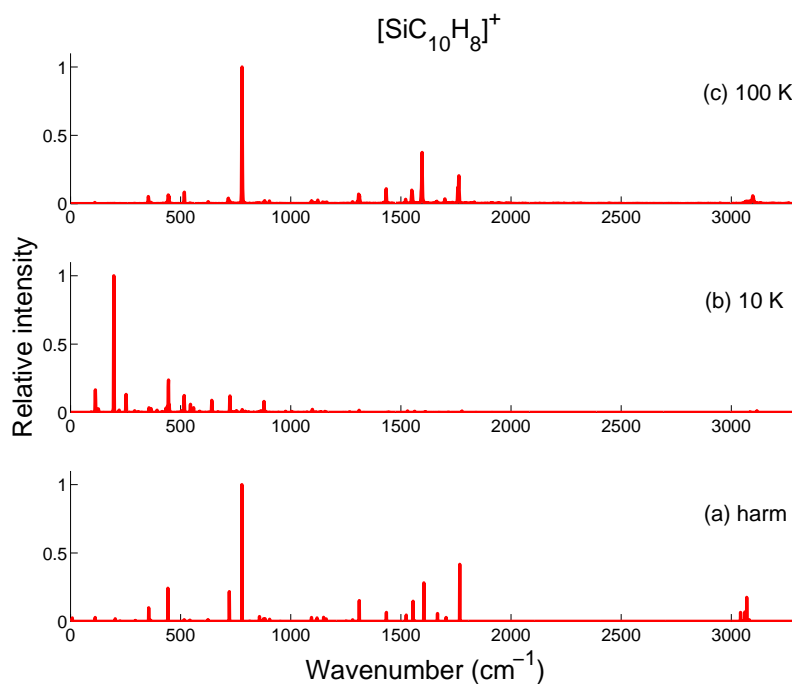


Fig. 6.9: Spectres IR de la molécule $C_{10}H_8^+$: (a) spectre harmonique ; (b) spectre anharmonique à $T = 10$ K ; (c) spectre anharmonique à $T = 100$ K.

6.2.3.2 Evolution des modes de pliage C-H hors-plan

La figure 6.11(gauche) montre l'évolution des modes de vibration γ_{CH} pour la molécule $C_{10}H_8^+$ et le complexe $[SiC_{10}H_8]^+$. Dans le cas de $C_{10}H_8^+$, le mode γ_{CH} s'élargit et se déplace vers le rouge quand la température augmente. Le même comportement est observé pour les deux bandes γ_{CH} séparées par la coordination. Cependant, l'élargissement est plus important pour les températures supérieures à 600 K, c'est à dire quand le système atteint le régime de "haute mobilité".

Pour tester l'hypothèse selon laquelle le transfert rapide de Si d'un cycle à un autre est à l'origine de l'élargissement, voire de la fusion, des deux modes γ_{CH} , nous avons effectué des simulations artificielles en modifiant la PES pour éviter ces transferts. Nous avons ainsi ajouté au potentiel une contribution non-physique de la forme :

$$\sum_j \frac{2 \text{ (eV)}}{|\mathbf{R}_{Si} - \mathbf{R}_{C_j}|^2} \quad (6.16)$$

où la somme s'effectue sur les atomes de carbone situés au centre de la molécule de naphthalène. Ce potentiel agit comme un piège en faisant obstacle à l'atome Si, même à haute température. Les spectres obtenus pour les trajectoires à températures comprises entre 600 et 900 K avec ce potentiel modifié sont représentés dans la figure 6.11 en traits pointillés. La bande γ_{CH} est dans ce cas d'une largeur équivalente à celle du PAH isolé. La forte mobilité de Si à la surface du PAH est donc à l'origine de cet élargissement

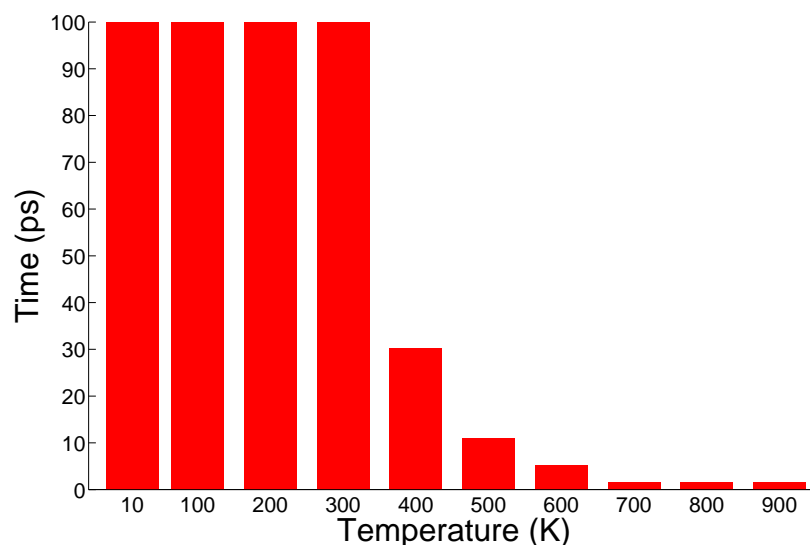


Fig. 6.10: Complexe [SiC₁₀H₈]⁺ : temps de coordination de Si à un cycle aromatique en fonction de la température, moyennés sur cinq simulations de 100 ps pour chaque énergie.

additionnel, qui résulte du couplage entre les modes γ_{CH} perturbé et non-perturbé par la coordination et les déplacements de Si à la surface du PAH. De tels élargissements dus à une dynamique conformationnelle ont déjà été observés et décrits pour d'autres systèmes, par exemple pour des systèmes d'intérêt biologique (Marinica *et al.*, 2006; Gregoire *et al.*, 2007; Cimas *et al.*, 2009).

Afin de mieux comprendre l'origine des différentes contributions de ce massif γ_{CH} , nous avons simulé deux spectres IR en utilisant dans l'équation 6.12 une fonction d'autocorrélation réduite soit à la contribution des dipôles C-H du cycle coordonné par Si, soit à la contribution des autres dipôles C-H. Les deux spectres résultant pour des trajectoires à 900 K sont présentés dans la figure 6.13. Les deux bandes sont plus proches l'une de l'autre quand l'atome Si n'est pas piégé sur un des deux cycles par le potentiel modifié. Ainsi, à cette température, les oscillations de Si entre les deux cycles aromatiques sont si rapides qu'elles ne laissent pas aux vibrations C-H le temps de se relaxer. Les deux bandes sont alors déplacées l'une vers l'autre, chacune montrant une aile large dans la région inter-bande.

La figure 6.12(gauche) montre l'évolution de l'intensité au pic des modes de vibration γ_{CH} pour la molécule C₁₀H₈⁺ et le complexe [SiC₁₀H₈]⁺. Dans le cas de C₁₀H₈⁺, l'intensité du mode γ_{CH} diminue quasi-exponentiellement quand la température augmente. Le comportement de la bande $\gamma_{CH}(\text{CH})_{Si}$ est très différent : l'intensité augmente avec la température quand Si reste coordonné au même cycle aromatique. Elle diminue ensuite au cours du régime transitoire, puis augmente à nouveau une fois le régime de haute mobilité atteint. Les fluctuations du dipôle sont ainsi plus importantes en présence de Si.

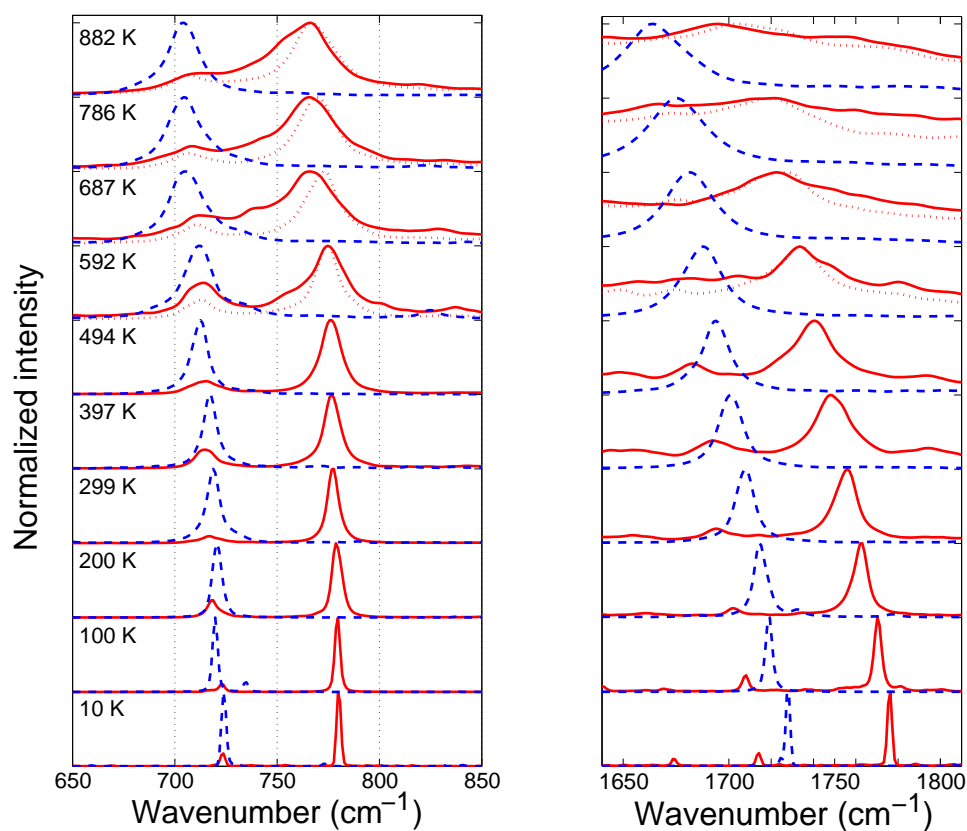


Fig. 6.11: Evolutions des modes γ_{CH} (gauche) et ν_{CC} (droite) en fonction de la température pour $\text{C}_{10}\text{H}_8^+$ (bleu) et $[\text{SiC}_{10}\text{H}_8]^+$ (rouge).

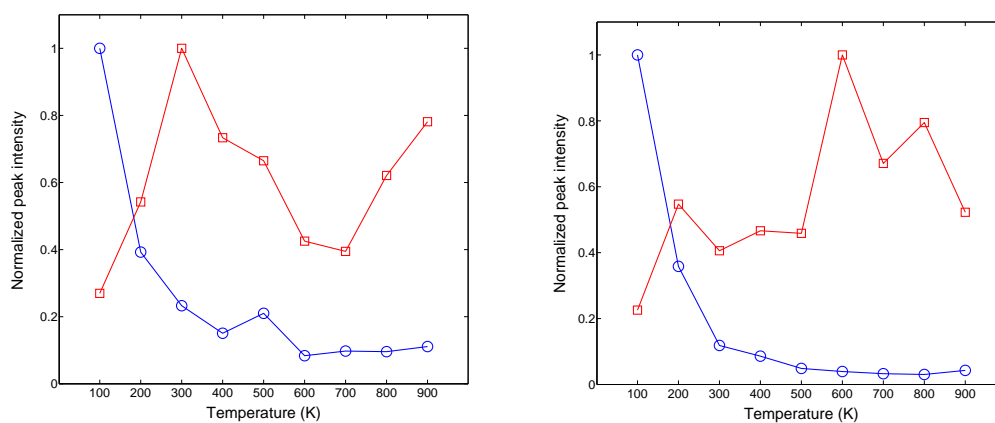


Fig. 6.12: Evolutions des intensités des modes $\gamma_{CH}(\text{CHSi})$ (gauche) et ν_{CC} (droite) en fonction de la température pour $\text{C}_{10}\text{H}_8^+$ (bleu) et $[\text{SiC}_{10}\text{H}_8]^+$ (rouge).

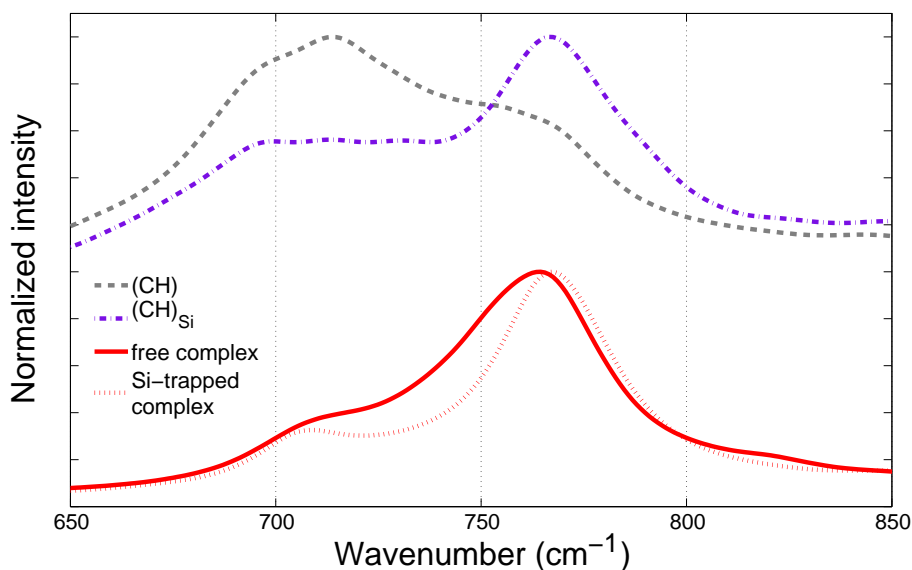


Fig. 6.13: Modes γ_{CH} du complexe $[\text{SiC}_{10}\text{H}_8]^+$ à $T = 900$ K. *Bas* : complexe “libre” et complexe “Si piégé” ; *Haut* : contributions des modes $(\text{C-H})_{\text{Si}}$ perturbé et (C-H) non-perturbé.

6.2.3.3 Evolution des modes d'élongation C-C dans le plan

Pour la molécule $\text{C}_{10}\text{H}_8^+$, la bande correspondant aux vibrations ν_{CC} est aussi déplacée vers le rouge et élargie quand la température croît (cf. figure 6.11(droite)). Pour le complexe $[\text{SiC}_{10}\text{H}_8]^+$, cette bande suit approximativement la même tendance en terme de déplacement mais présente un élargissement plus important pour des températures supérieures à 400 K. Piéger l'atome Si sur un cycle aromatique en utilisant le potentiel artificiel décrit ci-dessus affecte peu le spectre : les modes ν_{CC} sont moins sensibles aux passages de l'atome Si d'un minimum à l'autre sur la PES que les modes γ_{CH} . Rappelons ici que les vibrations ν_{CC} sont des modes de vibration dans le plan, donc sensibles aux perturbations globales du système π aromatique quelque soit la position de Si. A l'opposé, les modes γ_{CH} correspondent à des mouvements hors-plan : la présence de Si induit dans ce cas une gêne mécanique.

La figure 6.12(droite) montre l'évolution de l'intensité au pic des modes de vibration ν_{CC} pour la molécule $\text{C}_{10}\text{H}_8^+$ et le complexe $[\text{SiC}_{10}\text{H}_8]^+$. Comme dans le cas des modes γ_{CH} , l'intensité de la bande ν_{CC} de $\text{C}_{10}\text{H}_8^+$ diminue quasi-exponentiellement quand la température augmente. Au contraire, celle du complexe $[\text{SiC}_{10}\text{H}_8]^+$ semble augmenter, en particulier dès que le régime de haute mobilité est atteint.

6.2.4 Spectres IR anharmoniques des complexes π [SiPAH]⁺

La température la plus basse pour laquelle Si diffuse d'un minimum à l'autre sur la PES est ~ 400 K pour le complexe $[\text{SiC}_{10}\text{H}_8]^+$. Ce seuil de diffusion est réduit quand la taille du PAH augmente : ~ 300 K pour le complexe $[\text{SiC}_{16}\text{H}_{10}]^+$; ~ 200 K pour les complexes $[\text{SiC}_{24}\text{H}_{12}]^+$ et $[\text{SiC}_{32}\text{H}_{14}]^+$. Dans le cas des complexes $[\text{SiC}_{10}\text{H}_8]^+$ et $[\text{SiC}_{24}\text{H}_{12}]^+$,

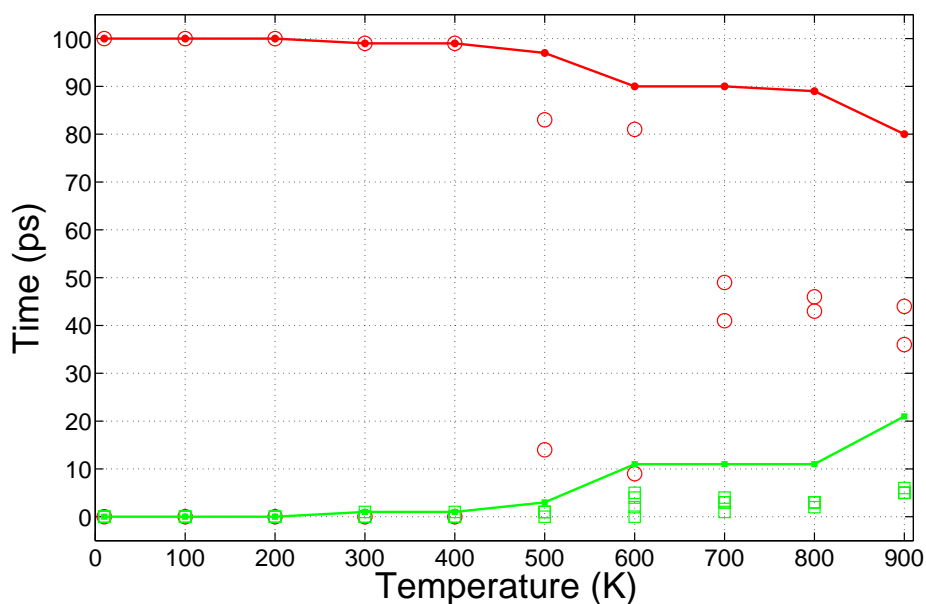


Fig. 6.14: Complexe $[\text{SiC}_{16}\text{H}_{10}]^+$: temps de coordination de Si dans les différentes conformations en fonction de la température, moyennés sur cinq simulations de 100 ps pour chaque énergie. Les cercles rouges représentent les deux isomères (1), les carrés verts les quatre isomères (2). Les sommes des temps passés dans chaque bassin équivalent sont tracées en rouge pour l'isomère (1) et en vert pour l'isomère (2).

tous les isomères sondés au cours des trajectoires dynamiques sont équivalents, alors que dans le cas des complexes $[\text{SiC}_{16}\text{H}_{10}]^+$ et $[\text{SiC}_{32}\text{H}_{14}]^+$, des isomères de plus haute énergie peuvent être sondés. Sur la figure 6.14 est représentée l'évolution des temps de coordination de Si dans les différents isomères (équivalents et non-équivalents) en fonction de la température. Jusqu'à $T = 500$ K, les quatre bassins de l'isomère (2) ne sont pas ou très peu sondés au cours des trajectoires. Ils occupent ensuite $\sim 10\%$ des temps de simulation pour la gamme de température $[600-800]$ K, puis 20% à $T = 900$ K. Rappelons que l'isomère (2) se situe 0.22 eV au dessus de l'isomère (1) sur la PES du système $[\text{SiC}_{16}\text{H}_{10}]^+$. De la même manière, le complexe $[\text{SiC}_{32}\text{H}_{14}]^+$ adopte pour $T = 600$ K une géométrie proche de celle de l'isomère (1) durant 90% du temps total de simulation.

La figure 6.15 représente les spectres IR du système $[\text{SiC}_{16}\text{H}_{10}]^+$ simulés à $T = 100$, 500 et 900 K, ainsi que les spectres IR harmoniques des deux isomères de cette espèce. Pour $T = 100$ K, les intensités relatives et les positions des bandes dans le spectre de l'isomère (1), seul isomère sondé, sont très proches de celles de son spectre harmonique. A $T = 500$ K, les élargissements des bandes sont déjà importants, sans pour autant que l'isomère (2) puisse y contribuer. Enfin, à $T = 900$ K, les élargissements sont tels qu'ils ne permettent pas d'identifier une contribution au spectre, même faible, de l'isomère (2), d'autant plus que les spectres harmoniques des deux isomères ne montrent pas de différences significatives. Notons qu'à cette température, le massif γ_{CH} situé entre 600 et 900 cm^{-1} est particulièrement élargi à sa base (cf. figure 6.15(b)). Comme nous

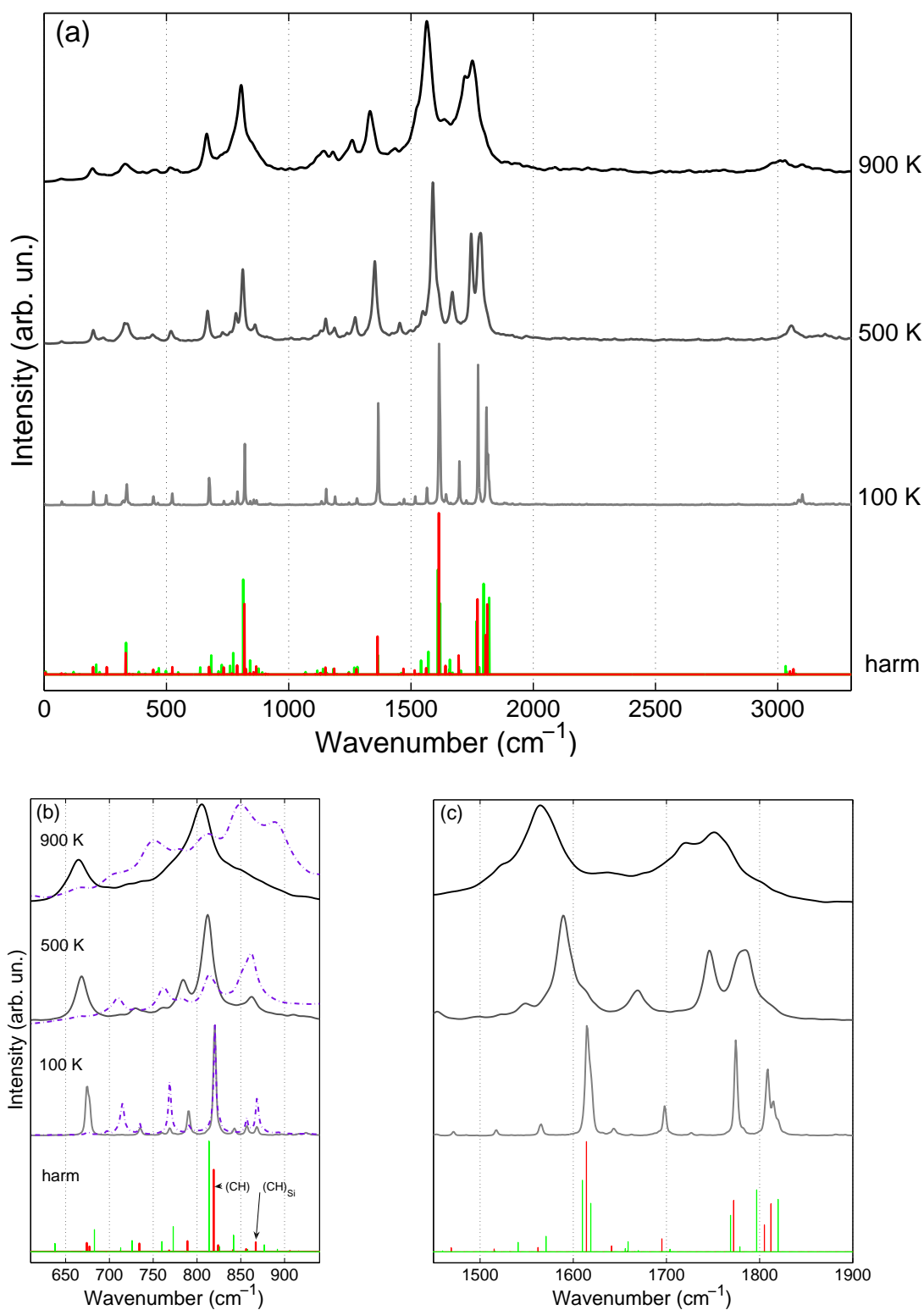


Fig. 6.15: Spectres IR du complexe [SiC₁₆H₁₀]⁺ à T = 100, 500 et 900 K. Les modes normaux de l'isomère (1) (rouge) et de l'isomère (2) (vert) sont représentés en bas de chaque figure. (a) Spectres IR dans la région [0-3300] cm⁻¹; (b) modes ν_{CH} ; (c) modes ν_{CC} . Les traits pointillés violets représentent le spectre calculé en utilisant une fonction d'autocorrélation réduite à la contribution des dipôles C-H du cycle coordonné par Si.

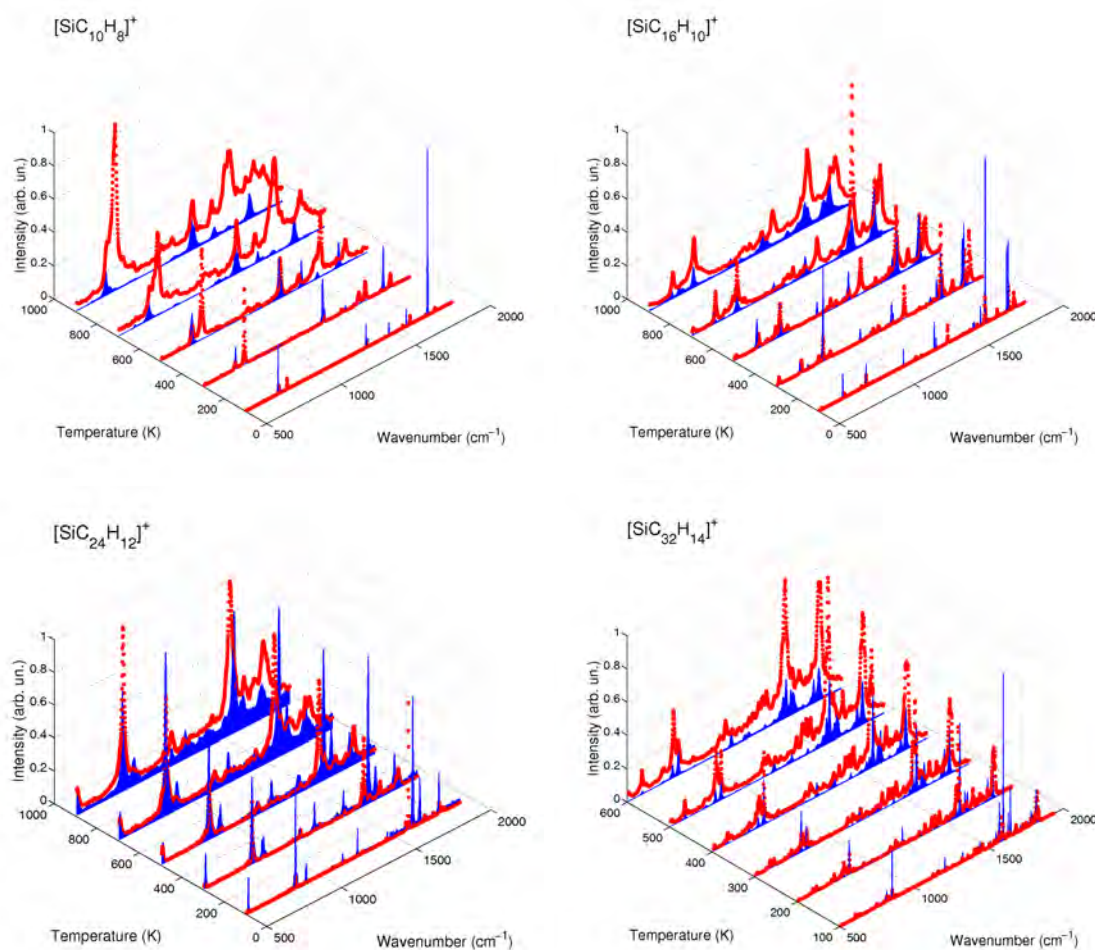


Fig. 6.16: Spectres IR des complexes $[\text{SiPAH}]^+$ (rouge) et des PAH^+ (bleu) correspondants comme fonctions de la température. Les intensités sont normalisées sur les domaines spectraux et thermiques.

l'avons remarqué précédemment dans le cas du complexe $[\text{SiC}_{10}\text{H}_8]^+$, cet élargissement résulte du couplage des modes de vibration γ_{CH} (CH) et $(\text{CH})_{\text{Si}}$ avec ceux associés à la diffusion de Si à la surface du PAH. A cet élargissement s'ajoute un nombre de bandes plus important pour chaque isomère dans cette région du spectre, ainsi que leurs contributions respectives. Ajoutons que les spectres calculés en utilisant une fonction d'autocorrélation réduite à la contribution des dipôles C-H du cycle coordonné par Si permettent l'identification des contributions des modes γ_{CH} (CH_{Si}), même dans les situations où l'enchevêtrement des bandes est important. Finalement, les isomères autres que celui correspondant au minimum global sur les PES des systèmes $[\text{SiC}_{16}\text{H}_{10}]^+$ et $[\text{SiC}_{32}\text{H}_{14}]^+$ ont un impact mineur sur les spectres IR anharmoniques de ces espèces.

La figure 6.16 montre l'évolution des spectres IR des complexes $[\text{SiPAH}]^+$ avec la température. Comme dans le cas du complexe $[\text{SiC}_{10}\text{H}_8]^+$, on remarque que :

- les élargissements des bandes des complexes $[\text{SiPAH}]^+$ sont plus importants que

ceux observés pour les ions PAH⁺ correspondants ;

- les intensités des bandes augmentent avec la température pour les complexes [SiPAH]⁺, alors qu’elles diminuent pour les ions PAH⁺.

De plus, l’évolution avec la température des positions des modes γ_{CH} et ν_{CC} observée pour le complexe [SiC₁₀H₈]⁺ est similaire pour les complexes de plus grande taille : les déplacements vers le rouge sont systématiques.

6.2.5 Facteurs d’anharmonicité

Cette section est dédiée à une étude quantitative de l’évolution des positions des modes γ_{CH} et ν_{CC} avec la température. Très peu de données expérimentales sont à notre connaissance disponibles dans la littérature à ce sujet : les spectres IR expérimentaux de PAH neutres (naphtalène, pyrène, coronène et ovalène) ont été enregistrés en phase gazeuse pour le domaine de température [500-900] K (Joblin *et al.*, 1995). Dans cette étude, une loi empirique relative aux déplacements des bandes :

$$\nu(T) = \nu^{0K} - \chi T$$

a été extraite, montrant une évolution linéaire avec la température dans ce domaine de température. Le coefficient χ est le facteur d’anharmonicité associé à un PAH et un mode de vibration.

Nous avons utilisé cette loi empirique comme référence pour notre étude. Les spectres anharmoniques des PAH neutres ont été simulés sur le domaine de température [10-900] K. Pour calculer les facteurs d’anharmonicité χ , les positions des bandes ont été déterminées de la manière suivante : à chaque température, nous avons calculé un spectre pour chacune des cinq trajectoires et extrait les fréquences des maxima des bandes. Les fréquences sont ensuite multipliées par leurs facteurs d’échelle respectifs (~ 1.1 pour les modes γ_{CH} et ~ 0.9 pour les modes ν_{CC}) pour reproduire les positions des modes harmoniques DFT après calibration.

L’évolution linéaire des déplacements des bandes, obtenue dans le domaine de température [10-900] K, est en accord avec la loi empirique de Joblin *et al.* (1995). Les valeurs moyennes des positions sont utilisées pour une régression linéaire pondérée (cf. figure 6.17). Les facteurs d’anharmonicité ainsi obtenus sont reportés dans le tableau 6.11. Comparons avec les données expérimentales obtenues pour les PAH neutres les facteurs d’anharmonicité suivants :

- $1.9 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ pour le mode γ_{CH} de la molécule de pyrène, une valeur légèrement supérieure à l’intervalle de valeurs expérimentales $[1.43-1.69] \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;
- $1.9 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ pour le mode γ_{CH} de la molécule de coronène, situé dans l’intervalle de valeurs expérimentales $[1.61-2.30] \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;
- $4.4 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ pour le mode ν_{CC} de la molécule coronène, une valeur très légèrement supérieure à l’intervalle de valeurs expérimentales $[3.82-4.36] \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Pour la molécule de naphtalène neutre, aucune valeur expérimentale n’est à notre connaissance disponible. Cependant, la valeur ici obtenue pour le mode γ_{CH} , égale à $1.85 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, est très proche de celle calculée par Basire *et al.* (2009) ($1.8 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). Finalement, les facteurs d’anharmonicité déterminés *via* les

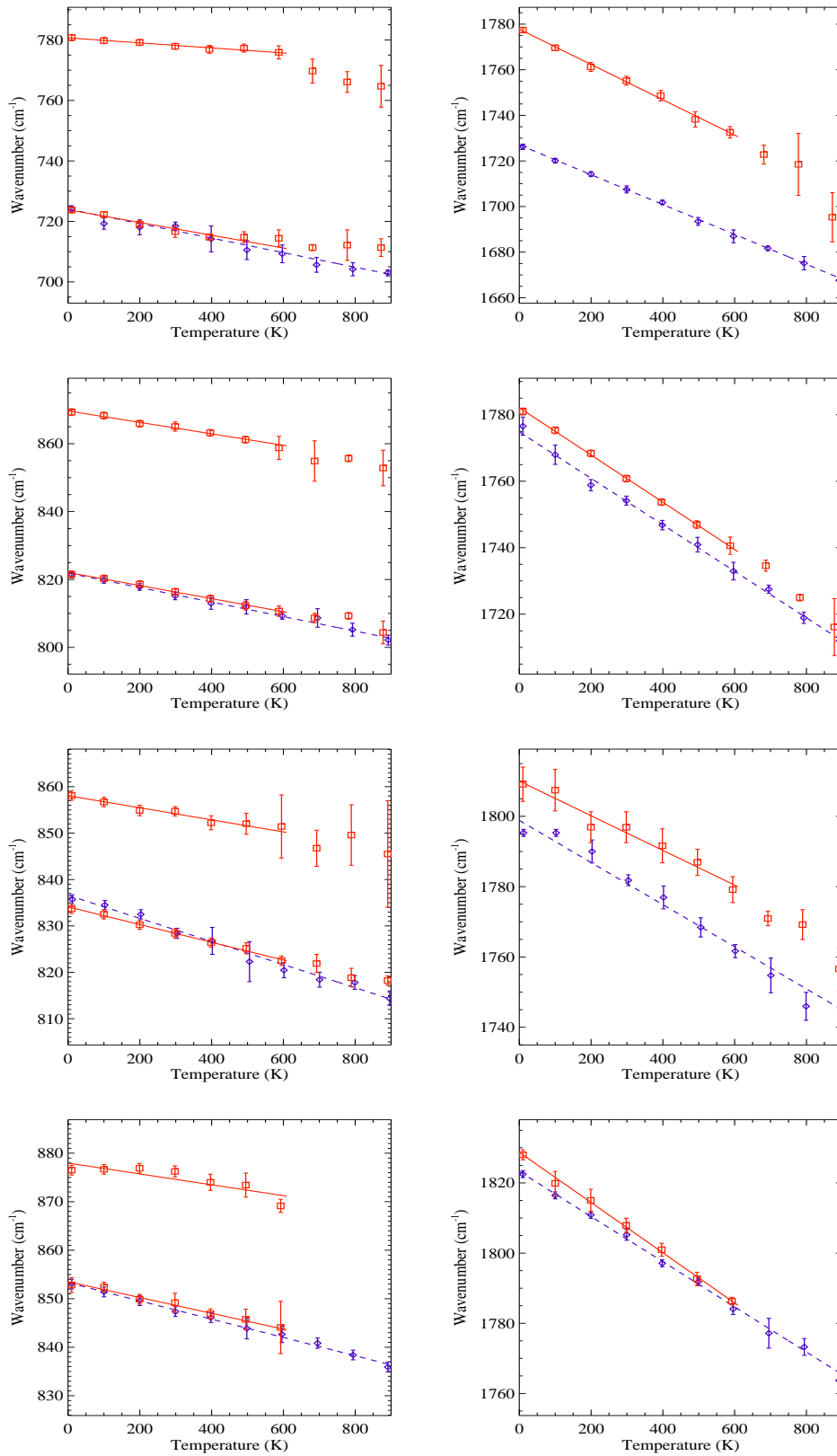


Fig. 6.17: Evolutions des positions des bandes γ_{CH} (gauche) et des modes ν_{CC} (droite) en fonction de la température pour, de haut en bas, $C_{10}H_8^+$ (bleu) et $[SiC_{10}H_8]^+$ (rouge), $C_{16}H_{10}^+$ (bleu) et $[SiC_{16}H_{10}]^+$ (rouge), $C_{24}H_{12}^+$ (bleu) et $[SiC_{24}H_{12}]^+$ (rouge), $C_{32}H_{14}^+$ (bleu) et $[SiC_{32}H_{14}]^+$ (rouge). Les ajustements linéaires sont calculés à partir des valeurs moyennes des positions.

simulations MD sur les PAH neutres sont en bon accord avec les valeurs extraites de l'expérience : ils se situent globalement dans la fourchette haute de l'intervalle expérimental.

Pour tous les PAH neutres, le facteur d'anharmonicité du mode ν_{CC} est plus élevé que celui du mode γ_{CH} (respectivement, [3.8-6] contre $[1.5-2.1] \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). Nos résultats montrent que cette tendance est préservée pour les PAH⁺ et les complexes [SiPAH]⁺ (cf. tableau 6.11).

Comparons maintenant les évolutions spectrales pour les PAH neutres et cationiques. Les facteurs d'anharmonicité pour les modes γ_{CH} sont systématiquement augmentés, $\sim 35\%$, sous l'effet de l'ionisation. Pour les modes ν_{CC} , aucun effet systématique n'est observé pour l'ensemble des PAH : alors que l'effet de l'ionisation est mineur pour les molécules $\text{C}_{16}\text{H}_{10}^+$ et $\text{C}_{32}\text{H}_{14}^+$, le facteur d'anharmonicité augmente de $\sim 80\%$ pour la molécule $\text{C}_{10}\text{H}_8^+$. Malheureusement, il n'existe pas de données expérimentales et/ou théoriques sur les PAH chargés pour permettre une comparaison avec ces résultats.

Enfin, nous comparons les évolutions des spectres IR des complexes [SiPAH]⁺ à celles des PAH⁺. Les facteurs d'anharmonicité des modes γ_{CH} diminuent systématiquement sous l'effet de la coordination de Si : cette diminution est comprise entre 23 et 65 % pour les modes $(\text{CH})_{\text{Si}}$, et entre 12 et 24 % pour les modes (CH) . Globalement, les déplacements vers le rouge des modes γ_{CH} des complexes [SiPAH]⁺ sont moins importants que ceux des PAH⁺ : les valeurs moyennes sur l'échantillon de complexes montrent respectivement une diminution de 16 % et de 45 % des facteurs d'anharmonicité des modes (CH) et $(\text{CH})_{\text{Si}}$. Pour les modes ν_{CC} , les facteurs d'anharmonicité semblent moins affectés par la coordination : ils augmentent de 4 à 17 % pour tous les complexes, excepté le complexe $[\text{SiC}_{24}\text{H}_{12}]^+$ pour lequel une diminution de 16 % est observée. L'augmentation moyenne n'est ainsi que de 4 %, soit quasi-nulle.

6.2.6 Implications astrophysiques

L'estimation des températures d'émission des complexes [SiPAH]⁺ dans l'ISM nécessite de prendre en compte la distribution spectrale du champ de rayonnement et d'exclure les photons qui conduisent à la dissociation de ces espèces. Dans l'étude expérimentale des complexes $[\text{FeC}_{24}\text{H}_{12}]^+$ menée par [Simon and Joblin \(2009\)](#), le seuil de dissociation est atteint pour une énergie interne de 5 eV qui équivaut à une température de 1100 K pour une description microcanonique harmonique. Dans un tel complexe, l'énergie de liaison Fe- $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$ est estimée à ~ 2.6 eV. L'énergie de liaison Si- $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$, estimée ici à 2.0 eV, devrait donc engendrer la perte de Si à des températures inférieures. Ces observations sont en accord avec les difficultés rencontrées pour effectuer des simulations d'une durée de 100 ps à 900 K sur ce système, dues à l'évaporation de Si. Pour un champ de rayonnement donné, nous nous attendons à ce que le domaine de températures impliqué dans le processus d'émission soit plus limité pour un complexe [SiPAH]⁺ que pour un cation PAH⁺. De plus, si l'on considère les facteurs d'anharmonicité significativement réduits pour le mode de vibration $(\text{CH})_{\text{Si}}$, la position de la bande satellite à 11.0 μm devrait être moins affectée par les conditions physiques locales que la bande AIB à 11.2 μm .

Alors que la température augmente, la mobilité de Si à la surface des PAH dans les

Tab. 6.10: Facteurs d’anharmonicité χ des modes ν_{CC} des molécules PAH⁺, H⁺PAH et des complexes π [SiPAH]⁺ et leurs positions à 0, 600 et 1000 K. Les positions à 0 K sont déterminées dans l’approximation harmonique au niveau de théorie B3LYP/6-31** et calibrées avec un facteur d’échelle égal à 0.97 (Langhoff, 1996). Les valeurs χ sont négatives et exprimées en $10^{-2} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

	χ	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹) / λ (μm)		
		0 K	600 K	1000 K
C ₁₀ H ₈ ⁺	5.9 ± 0.2	1531 / 6.53	1496 / 6.69	1472 / 6.79
H ⁺ C ₁₀ H ₈	6.9 ± 0.2	1617 / 6.18	1576 / 6.35	1548 / 6.50
[SiC ₁₀ H ₈] ⁺	6.9 ± 0.3	1553 / 6.44	1511 / 6.62	
C ₁₆ H ₁₀ ⁺	6.2 ± 0.2	1544 / 6.48	1507 / 6.64	1482 / 6.75
H ⁺ C ₁₆ H ₁₀	6.6 ± 0.2	1604 / 6.23	1564 / 6.39	1538 / 6.50
[SiC ₁₆ H ₁₀] ⁺	6.5 ± 0.2	1602 / 6.24	1563 / 6.40	
C ₂₄ H ₁₂ ⁺	5.4 ± 0.2	1567 / 6.38	1535 / 6.52	1513 / 6.61
H ⁺ C ₂₄ H ₁₂	6.2 ± 0.3	1622 / 6.17	1585 / 6.31	1560 / 6.41
[SiC ₂₄ H ₁₂] ⁺	4.5 ± 0.7	1606 / 6.23	1579 / 6.33	
C ₃₂ H ₁₄ ⁺	5.8 ± 0.2	1589 / 6.29	1554 / 6.43	1531 / 6.53
H ⁺ C ₃₂ H ₁₄	6.7 ± 0.3	1606 / 6.23	1566 / 6.39	1539 / 6.50
[SiC ₃₂ H ₁₄] ⁺	6.5 ± 0.3	1601 / 6.25	1562 / 6.40	

complexes π augmente également : l’atome adsorbé “saute” d’un minimum à l’autre sur la PES dès 200 K pour les plus grands systèmes ici étudiés. Les couplages entre les modes mous associés au déplacement de Si et les modes γ_{CH} et ν_{CC} provoquent alors deux effets spectroscopiques remarquables :

- un élargissement des bandes γ_{CH} et ν_{CC} plus important que celui observé dans le cas des PAH⁺ ;
- une augmentation de l’intensité des modes γ_{CH} et ν_{CC} , alors qu’une diminution de l’intensité de ces modes est observée pour les PAH⁺.

Nous avons précédemment abordé en section 1.3.3.3 l’effet de la protonation des molécules PAH qui suscite l’intérêt de la communauté “astro-PAH” pour l’interprétation de la composante A de l’AIB située à 6.2 μm . En appliquant la même procédure utilisée précédemment pour les PAH^{0/+} et les complexes [SiPAH]⁺, nous avons calculé les spectres IR-moyen de ce type de molécules. Dans le tableau 6.10 sont reportées les positions des modes ν_{CC} actifs de plus hautes fréquences des PAH⁺, H⁺PAH et [SiPAH]⁺ (PAH = C₁₀H₈, C₁₆H₁₀, C₂₄H₁₂ et C₃₂H₁₄) à 0 K calculées dans l’approximation harmonique au niveau B3LYP/6-31**, les facteurs d’anharmonicité χ , et les positions attendues à 600 et 1000 K. Comme le domaine de température d’émission est plus limité pour les complexes [SiPAH]⁺, nous avons uniquement reporté les positions des modes ν_{CC} de ces espèces pour T = 600 K.

A T = 0 K, les PAH protonés montrent des modes ν_{CC} déplacés vers le bleu par

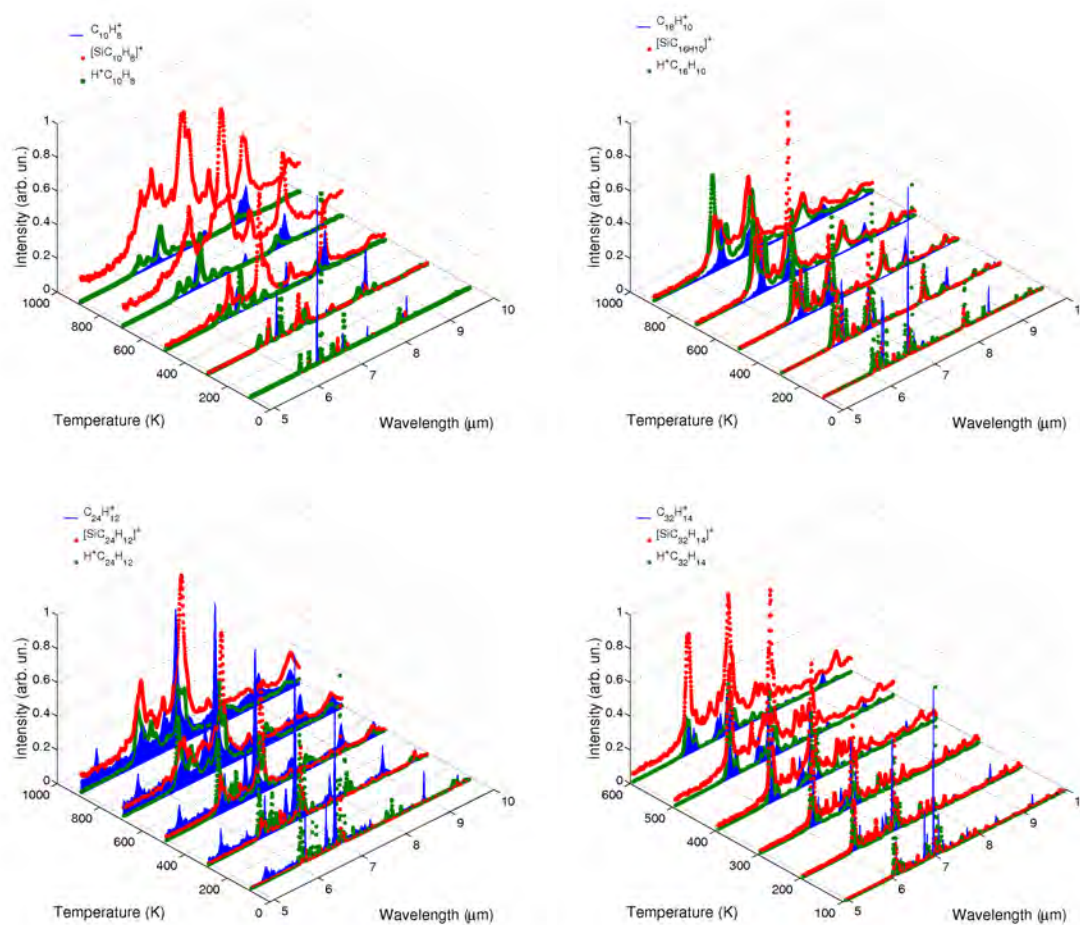


Fig. 6.18: Spectres IR des PAH⁺, des complexes π [SiPAH]⁺ et des PAH protonés H⁺PAH dans le domaine spectral [5-10] μm comme fonctions de la température. Les intensités sont normalisées sur les domaines spectraux et thermiques.

rapport aux modes ν_{CC} des PAH⁺. Ce déplacement diminue alors que la taille du PAH augmente, et devrait donc, comme dans le cas des complexes [SiPAH]⁺, s'annuler pour de grands PAH.

Les modes ν_{CC} des PAH protonés se déplacent vers le rouge quand la température augmente, comme dans le cas des PAH^{0/+} et des complexes [SiPAH]⁺. Par rapport à ceux des PAH⁺, les facteurs d'anharmonicité des PAH protonés sont systématiquement augmentés, en moyenne de $\sim 14\%$. Même si les facteurs d'anharmonicité des modes ν_{CC} pour les complexes [SiPAH]⁺ semblent moins affectés ($\sim 4\%$), ceci ne permet pas de distinguer à hautes températures (600 K) laquelle de ces deux familles d'espèces serait plus adéquate pour expliquer la classe A de l'AIB à 6.2 μm : exceptées les molécules formées avec C₁₀H₈, les positions des modes ν_{CC} des PAH protonés et des complexes [SiPAH]⁺ sont sensiblement les mêmes à 600 K, avec des différences inférieures à 0.02 μm .

La figure 6.18 montre l'évolution avec la température des spectres IR des cations PAH⁺, des complexes [SiPAH]⁺ et des molécules protonées H⁺PAH dans le domaine

[5-10] μm . On remarque que :

- les intensités diminuent avec la température dans le cas des PAH protonés comme dans le cas des PAH^+ , alors qu’elles augmentent dans le cas des complexes $[\text{SiPAH}]^+$;
- Les élargissements de bandes sont similaires pour les espèces PAH^+ et H^+PAH , alors qu’ils sont plus importants pour les complexes $[\text{SiPAH}]^+$.

Bien que les facteurs d’anharmonicité calculés ne permettent pas de préférer le scénario “protonation” au scénario “coordination de Si”, la forte activation des modes ν_{CC} des complexes $[\text{SiPAH}]^+$ sous l’effet de la température est spécifique à ce type d’espèces complexées : elle est due aux mouvements de migration de Si à la surface des PAH. Les spectres IR des complexes π $[\text{SiPAH}]^+$ montrent alors une région ν_{CC} intense à hautes températures, tout en étant déplacée vers le bleu par rapport à celles des PAH^+ . De ce point de vue, ces espèces semblent être d’excellents candidats pour interpréter la composante A de l’AIB à 6.2 μm .

6.3 Discussion

Cette étude est dédiée à caractériser les effets de la température sur les spectres IR des complexes π $[\text{SiPAH}]^+$. Les effets anharmoniques sur les bandes γ_{CH} et ν_{CC} affectées par la coordination de Si ont été déterminés par des simulations de dynamique moléculaire Born-Oppenheimer sur des surfaces d’énergie potentielle calculées au niveau SCC-DFTB :

- La coordination de Si induit une augmentation des élargissements de ces deux types de modes de vibration et une modification de la forme des bandes γ_{CH} dus aux couplages de ces modes avec les modes mous associés à la diffusion de l’atome Si sur la surface PAH.
- Les déplacements vers le rouge sont systématiques. Pour les PAH neutres, cationiques et les complexes $[\text{SiPAH}]^+$, les positions évoluent linéairement avec la température, et permettent ainsi l’extraction de facteurs d’anharmonicité pour chaque mode.
- La coordination de Si conduit à une diminution des facteurs d’anharmonicité pour les modes γ_{CH} , particulièrement importante pour les modes $(\text{CH})_{Si}$ impliquant les oscillateurs C-H perturbés par la coordination. Le facteur d’anharmonicité de la vibration ν_{CC} est peu modifié par la coordination.

Cette étude a nécessité au préalable la re-paramétrisation du potentiel SCC-DFTB pour reproduire les PES et les spectres harmoniques des complexes π $[\text{SiPAH}]^+$ calculés au niveau B3LYP. La re-paramétrisation du potentiel SCC-DFTB a permis d’étendre à des PAH de plus grande taille l’étude thermochimique entreprise au chapitre 3 : une valeur limite minimale de 1.3 eV pour l’énergie de liaison Si-PAH a été extraite.

Dans ce travail, l’approche utilisée se réfère aux expériences sur les PAH neutres car aucun spectre IR de complexe $[\text{SiPAH}]^+$ n’a aujourd’hui été enregistré. De telles données expérimentales seraient évidemment très utiles pour valider ces résultats.

Tous les spectres ont été obtenus par des simulations de dynamique moléculaire effectuées dans l’ensemble microcanonique. Il serait intéressant de comparer ces spectres

avec ceux obtenus dans l'ensemble canonique. Ajoutons que la prise en compte des effets anharmoniques au niveau du point-zéro pourrait améliorer la qualité des résultats. Ces effets ont déjà été pris en compte par (Van-Oanh *et al.*, 2005) pour simuler le spectre IR de la molécule de naphthalène. Les méthodes d'intégrales de chemin Ramírez *et al.* (2004); Shiga and Nakayama (2008); Kaczmarek *et al.* (2009) offrent quant à elles une alternative intéressante, mais leur coût numérique rend difficile la réalisation de simulations longues sur tout l'échantillon de molécules présenté ici. Clairement, d'autres types de simulations avec des méthodes de calcul de structure électronique plus élaborées ou tenant compte des effets quantiques sur la dynamique nucléaire seraient intéressantes pour confirmer nos résultats.

En conclusion, ces résultats apportent de nouvelles données de spectroscopie infrarouge pour la caractérisation de complexes π [SiPAH]⁺ photo-excités : ces données sont utiles à la fois pour l'interprétation de résultats expérimentaux qui pourront par exemple être obtenus *via* spectroscopie IRMPD et pour l'identification de ces espèces dans le milieu interstellaire. Sur ce dernier point, nous avons mené une étude comparative des effets de température sur les spectres IR de PAH protonés et complexés avec Si : la mobilité de Si à la surface des PAH, qui vient activer les modes ν_{CC} déplacés vers le bleu par la coordination, fait des complexes π d'excellents candidats pour tenter d'expliquer la composante bleue (classe A) de l'AIB située à $\sim 6.2 \mu\text{m}$.

Tab. 6.11: Facteurs d'anharmonicité χ des modes γ_{CH} et ν_{CC} des molécules PAH^{0/+} et des complexes [SiPAH]⁺, déterminés à partir des simulations de dynamique moléculaire ($\chi_{SCC-DFTB}$) effectuées sur le domaine de température [10-900] K. Les valeurs expérimentales χ_{Exp} proviennent des mesures effectuées entre 500 et 900 K par [Joblin *et al.* \(1995\)](#) sur des PAH neutres, les deux valeurs correspondant aux mesures au pic (P) ou au milieu de la FWHM (H). Les valeurs sont négatives et exprimées en $10^{-2} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

	γ_{CH}		ν_{CC}	
	$\chi_{SCC-DFTB}$	χ_{Exp}	$\chi_{SCC-DFTB}$	χ_{Exp}
C ₁₀ H ₈	1.9 ± 0.2 ^a		3.2 ± 0.8	
C ₁₀ H ₈ ⁺	2.6 ± 0.2		5.9 ± 0.2	
[SiC ₁₀ H ₈] ⁺ (C-H) _{Si}	0.9 ± 0.3		6.9 ± 0.3	
	C-H	2.3 ± 0.3		
C ₁₆ H ₁₀	1.9 ± 0.1	1.43(P) - 1.69(H)	6.4 ± 0.3	
C ₁₆ H ₁₀ ⁺	2.4 ± 0.2		6.2 ± 0.2	
[SiC ₁₆ H ₁₀] ⁺ (C-H) _{Si}	1.8 ± 0.3		6.5 ± 0.2	
	C-H	2.1 ± 0.3		
C ₂₄ H ₁₂	1.9 ± 0.2	1.61(P) - 2.30(H)	4.4 ± 0.2	3.82 (P) - 4.36 (H)
C ₂₄ H ₁₂ ⁺	2.7 ± 0.2		5.4 ± 0.2	
[SiC ₂₄ H ₁₂] ⁺ (C-H) _{Si}	1.4 ± 0.4		4.5 ± 0.8	
	C-H	2.1 ± 0.2		
C ₃₂ H ₁₄	1.5 ± 0.1		5.8 ± 0.3	
C ₃₂ H ₁₄ ⁺	2.1 ± 0.1		5.8 ± 0.2	
[SiC ₃₂ H ₁₄] ⁺ (C-H) _{Si}	1.2 ± 0.3		6.5 ± 0.3	
	C-H	1.8 ± 0.4		

^a Valeur de [Basire *et al.* \(2009\)](#) : $1.8 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Chapitre 7

Etude des complexes $[\text{SiPAH}]^+$ avec PIRENEA

Cette partie expérimentale présente les résultats préliminaires obtenus lors de l'étude de la réactivité du système $\{\text{Si}^+ ; \text{C}_{24}\text{H}_{12}\}$ avec PIRENEA. Ce sont les premières expériences effectuées sur ce type de système dans des conditions proches de celles du milieu interstellaire.

Dans un premier temps, la configuration expérimentale adoptée est décrite. Les résultats de cinétique sont ensuite présentés puis interprétés sur la base de données thermochimiques théoriques et des résultats publiés dans la littérature. Les perspectives expérimentales et théoriques de ces premiers résultats sont finalement discutées.

PIRENEA est l'acronyme de Piège à Ions Pour la Recherche et l'Etude de Nouvelles Espèces Astrochimiques. Ce piège à ions est un spectromètre de masse à résonance cyclotronique ionique (FTICR-MS) couplé à un environnement cryogénique. Développé à l'IRAP depuis la fin des années 1990, ce dispositif original est dédié à étudier la photophysique et la réactivité de macromolécules et nano-objets au plus près des conditions du milieu interstellaire (Joblin *et al.*, 2002a). Les expériences menées en son sein ont ainsi permis d'étudier la photodissociation des PAH (Useli-Bacchitta, 2007), la réactivité des systèmes $\{\text{PAH}; \text{H}_2\text{O}\}$ (Bruneleau, 2007), la spectroscopie électronique des PAH (Useli-Bacchitta *et al.*, 2010) ou encore la formation et la photodissociation de complexes de type $[\text{Fe}_x\text{PAH}_y]^+$ (Simon and Joblin, 2009).

Nous présentons une étude préliminaire de la cinétique du système $\{\text{Si}^+; \text{C}_{24}\text{H}_{12}\}$ dans PIRENEA. Des études expérimentales ont déjà montré l'efficacité du processus de formation de complexes π $[\text{SiC}_6\text{H}_6]^+$ ou $[\text{SiPAH}]^+$ en phase gazeuse à partir de la capture d'ions Si^+ (Bohme *et al.*, 1989; Dunbar *et al.*, 1994; Pozniac and Dunbar, 1997). Par rapport à ces travaux, l'originalité de l'étude que nous présentons réside dans les conditions de basses températures et de basses pressions dans lesquelles le système réactif a été étudié. Avant de décrire le protocole expérimental et les premiers résultats obtenus, nous présentons dans la section suivante les caractéristiques de la configuration de PIRENEA adoptée pour cette étude.

7.1 Description de l'expérience

Reproduire expérimentalement les conditions d'isolement des molécules interstellaires, afin d'étudier leurs propriétés photophysiques et chimiques dans ces conditions, nécessite de travailler à basses températures et à basses pressions. Ainsi, la cellule à résonance cyclotronique ionique (ICR), qui forme le piège à ions de PIRENEA, est refroidie à des températures proches de 30 K, tandis que le dispositif de pompage permet d'atteindre un vide poussé à une pression de l'ordre de 10^{-10} mbar. De plus, l'action combinée de champs magnétique et électrique rend possible un piégeage des ions sur des temps longs, de l'ordre de la dizaine de minutes. L'accès aux temps longs et aux basses pressions permet d'étudier des processus lents comme l'association radiative qui mettent en jeu la relaxation IR.

Les aspects théoriques sur la spectrométrie de masse FTICR sont décrits dans la littérature (Marshall and Schweikhard, 1992; Guan and Marshall, 1995; Amster, 1996; Marshall *et al.*, 1998). Nous focalisons ici notre description sur les spécificités de PIRENEA et de la configuration que nous avons adoptée pour effectuer notre étude cinétique. Le schéma général de PIRENEA est présenté en figure 7.1.

7.1.1 L'enceinte expérimentale

La cellule ICR de PIRENEA est placée au centre d'un aimant supraconducteur qui génère un champ magnétique \mathbf{B} de 5 T orienté selon l'axe z de la cellule. La bobine

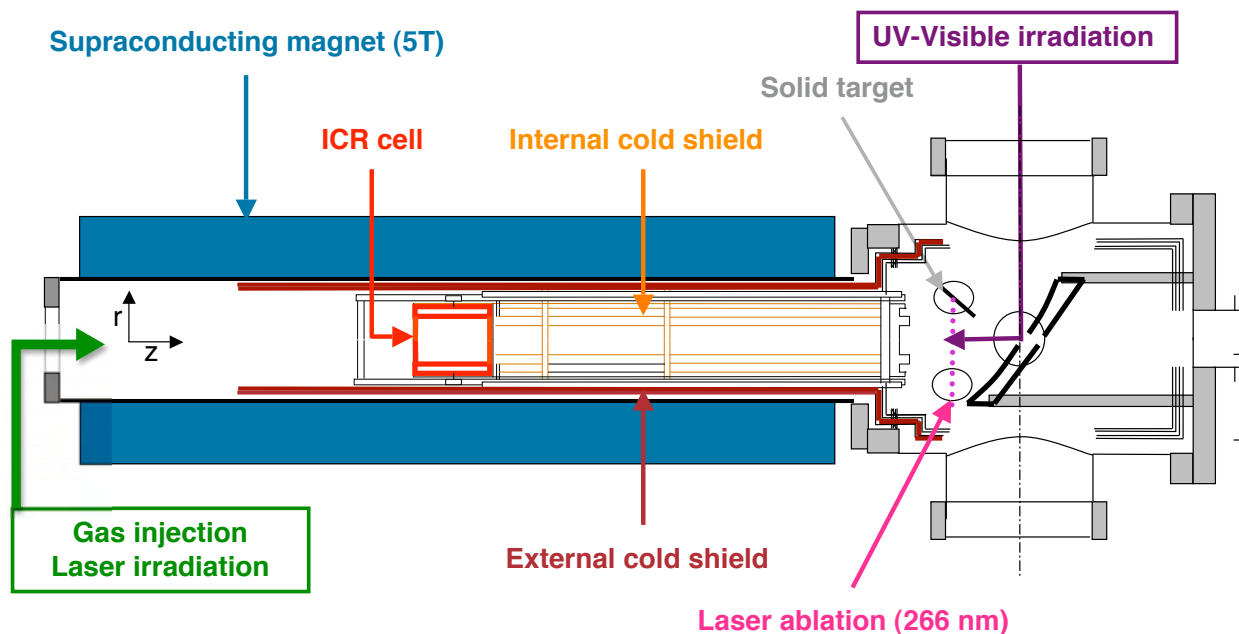


Fig. 7.1: Schéma du dispositif PIRENEA.

supraconductrice est refroidie par un cryostat à deux étages (étage intérieur refroidi à l'hélium liquide (4.2 K), étage extérieur refroidi à l'azote liquide (77 K)). Le champ magnétique obtenu est homogène au centre de la cellule sur un volume cylindrique de diamètre égal à 5 cm et de longueur égal à 10 cm.

La cellule ICR est contenue dans une enceinte à vide de volume 35 L. Le vide limite de 10^{-9} mbar à température ambiante est assuré par un groupe de deux pompes : une pompe primaire bi-étagée à palettes (*Pfeiffer*) et une pompe secondaire, dite turbomoléculaire (*Pfeiffer*).

Deux écrans thermiques montés dans l'enceinte à vide et refroidis par les deux étages d'un cryogénérateur à détente d'hélium (*Coolpak, Leybold*) permettent l'obtention de basses températures. La température moyenne de l'écran externe est de 80 K, celle de l'écran interne est de 35 K. Ces basses températures améliorent la qualité du vide à l'intérieur de la cellule par condensation des molécules résiduelles sur les parois froides.

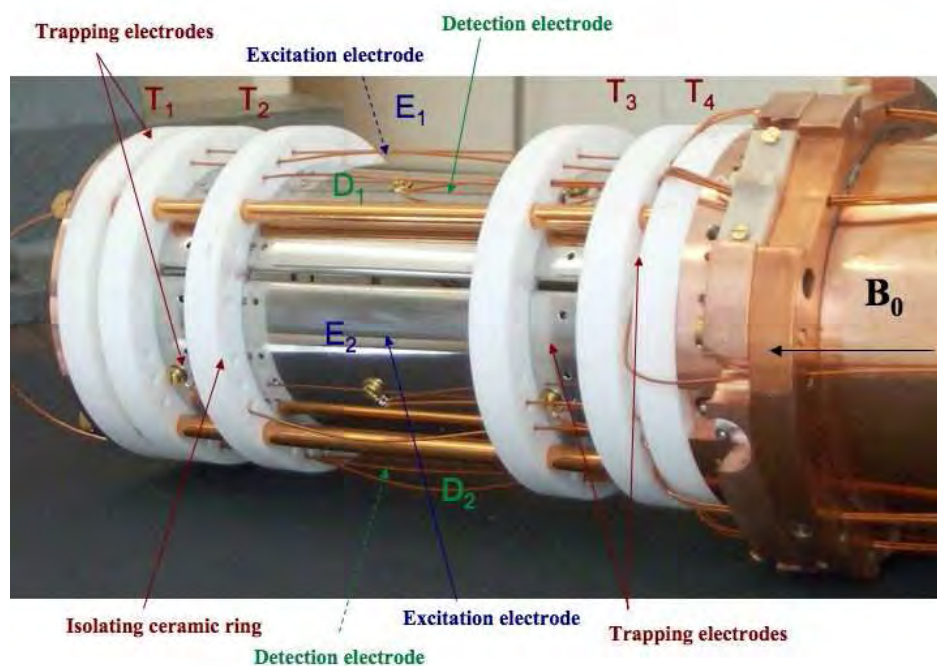


Fig. 7.2: Cellule ICR de PIRENEA et groupes d'électrodes.

7.1.2 La cellule ICR

La géométrie de la cellule ICR est cylindrique ouverte. Les ions sont formés par ablation laser d'une cible et guidés au centre de l'aimant par les lignes de champ magnétique. Le dispositif expérimental permet de procéder à des expériences photophysiques : le centre de la cellule est accessible pour un faisceau lumineux (laser, lampe) orienté selon l'axe z . Le piège a pour dimensions un diamètre de 62 mm et une longueur de 160 mm. Il est composé de trois groupes d'électrodes dont les fonctions respectives sont le piégeage, l'excitation et la détection des ions. Le piégeage des ions est assuré par la mise sous tension des anneaux externes $\{T_1, T_4\}$ et des électrodes intermédiaires $\{T_2, T_3\}$ (cf. figure 7.2). L'excitation et la détection sont effectuées par les électrodes centrales qui permettent la mise en résonance des ions et la détection de leur courant image. Nous reviendrons par la suite sur le mouvement des ions dans la cellule.

7.1.3 L'interface chimie

Quatre volumes indépendants sont disponibles pour l'injection contrôlée de différents gaz stables dans l'enceinte sous vide pour des études de réactions ion-molécule. Un de ces volumes est cependant réservé à l'utilisation d'hélium comme gaz tampon : ce gaz, qui ne se condense pas sur les parois, refroidit les ions piégés par collisions élastiques. Il agit comme un milieu permettant aux ions d'échanger leur énergie cinétique avec les murs froids de la cellule, favorisant ainsi leur confinement dans la cellule ICR.

7.1.4 Formation des ions Si^+

L'échantillon de Si est préparé en utilisant une poudre de silicium (*Sigma-Aldrich*, pureté de 99%) dilué dans du toluène. Le mélange homogène est déposé sur un support métallique destiné à être introduit dans la chambre sous vide après évaporation du solvant. L'ablation laser de cette cible, assurée par la quatrième harmonique d'un laser Nd :YAG ($\lambda = 266 \text{ nm}$), provoque la désorption et l'ionisation du silicium. Un dispositif afocal permet d'optimiser les conditions d'ablation en ajustant la focalisation du faisceau laser.

7.1.5 Piégeage

Le champ magnétique généré par la bobine selon l'axe z confine les ions dans les directions x et y . L'application d'un potentiel électrostatique positif sur les anneaux externes $\{T_1, T_4\}$ ($U < 4 \text{ V}$) et les électrodes intermédiaires $\{T_2, T_3\}$ ($9 \text{ V} < U < 18 \text{ V}$) permet le confinement selon l'axe z . A la fin d'une séquence d'acquisition, des potentiels négatifs sont appliqués pour éjecter les ions du piège.

7.1.6 Mouvement des ions dans la cellule

Un ion de masse m , de charge $q = ze$ et de vitesse v en présence d'un champ magnétique uniforme \mathbf{B} orienté selon l'axe z est soumis à une force donnée par la seconde loi de Newton :

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = q\mathbf{v} \times \mathbf{B} \quad (7.1)$$

Si l'on considère la vitesse de l'ion v_{xy} dans le plan xy , $v_{xy} = \sqrt{v_x^2 + v_y^2}$, cette relation devient :

$$\frac{mv_{xy}^2}{r} = qv_{xy}B \quad (7.2)$$

La fréquence cyclotron ν_c correspondante, associée à la vitesse angulaire ω (rad.s^{-1}) par la relation $\omega = v_{xy}/r = 2\pi\nu_c$, est :

$$\nu_c = \frac{qB}{2\pi m} \quad (7.3)$$

Ainsi, tous les ions montrant le même rapport m/z ont la même fréquence cyclotron, indépendamment de leur vitesse.

Dans la cellule ICR, la fréquence cyclotron précédente est perturbée par la composante radiale du champ électrostatique de piégeage. Le champ électrostatique quadrupolaire Φ dans la cellule ICR est de la forme :

$$\phi(x, y, z) = V_0 \left(\frac{\alpha}{2d^2} (2z^2 - x^2 - y^2) \right) \quad (7.4)$$

où V_0 est le potentiel appliqué sur les électrodes, d la longueur du piège et α une constante caractéristique de la forme du piège. L'équation du mouvement d'un ion dans le plan xy est donc :

$$m\omega^2 r = qB\omega r - \frac{qV_0\alpha}{d^2}r \quad (7.5)$$

La résolution de cette relation quadratique en ω conduit à l'obtention de deux solutions :

$$\nu'_c = \frac{\nu_c}{2} + \sqrt{\frac{\nu_c^2}{2} - \frac{\nu_z^2}{2}} \quad (7.6)$$

$$\nu_m = \frac{\nu_c}{2} - \sqrt{\frac{\nu_c^2}{2} - \frac{\nu_z^2}{2}} \quad (7.7)$$

ν'_c est la fréquence cyclotron diminuée par la présence du champ électrostatique de piégeage, ν_m la fréquence magnétron, et ν_z la fréquence d'oscillation selon l'axe z . Cette dernière est déterminée par la relation suivante :

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} = -q \frac{d\Phi(z)}{dz} = -\frac{2qV_0\alpha z}{d^2} \quad (7.8)$$

Le mouvement des ions selon l'axe z est donc celui d'un oscillateur harmonique de fréquence ν_z :

$$\nu_z = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2qV_0\alpha}{md^2}} \quad (7.9)$$

Finalement, le mouvement global des ions dans la cellule ICR résultent de la combinaison de trois oscillations, dont les fréquences sont reliées par les relations suivantes :

$$\nu'_c + \nu_m = \nu_c \quad (7.10)$$

$$\nu'_c \times \nu_m = \frac{\nu_z^2}{2} \quad (7.11)$$

Les fréquences magnétron ν_m et de piégeage ν_z sont beaucoup plus faibles que les fréquences cyclotron pure ν_c et perturbée ν'_c (cf. tableau 7.1).

7.1.7 Excitation et détection

Le mouvement cyclotronique des ions piégés induit un courant image sur les électrodes de détection. Cependant, la faible amplitude de ce mouvement ne permet pas d'induire un signal suffisant pour la détection. De plus, la distribution de phase du mouvement des ions piégés est totalement aléatoire : pour chaque ion induisant une charge image sur une électrode, il existe un autre ion en opposition de phase qui induit une charge sur l'électrode opposée, rendant leur contribution au signal détecté nulle. Un signal

Tab. 7.1: Rapports m/z et fréquences cyclotron pure ν_c , perturbée ν'_c , magnétron ν_m et selon l'axe z des ions Si^+ , $\text{C}_{24}\text{H}_{12}^+$ et $\text{SiC}_{24}\text{H}_{12}^+$

	m/z	ν_c kHz	ν_m Hz	ν_z kHz	ν'_c kHz
Si^+	27.9769	2743.353	33	13.434	2743.320
$\text{C}_{24}\text{H}_{12}^+$	300.0939	255.755	33	4.102	255.722
$\text{SiC}_{24}\text{H}_{12}^+$	328.0708	233.945	33	3.923	233.912

d'excitation dipolaire est alors appliqué aux électrodes d'excitation pour provoquer la cohérence spatiale du paquet d'ions. Seuls les ions ayant leur fréquence cyclotron en résonance avec le champ électrique sont excités et voient leur rayon de giration augmenter considérablement, les autres restant au centre de la cellule. La rotation cohérente du paquet d'ions sur une orbite large induit ainsi une différence de potentiel entre les deux électrodes de détection opposées. Le calcul de la transformée de Fourier du signal résultant, après amplification et numérisation, conduit à l'obtention d'un spectre en fréquence, dont le spectre de masse est extrait après calibration. La détection des ions est un processus non-destructif : les ions restent dans la cellule après détection. De cette manière, les espèces piégées peuvent être sujettes à des séquences successives d'analyse, permettant de tracer leur évolution au cours du temps.

L'excitation à une seule fréquence est peu utile lorsque l'on souhaite détecter l'ensemble des ions piégés dans la cellule : il faudrait exciter successivement chacune des fréquences des ions présents. Une seule impulsion balayant toute la gamme de fréquences est préférable. Grâce à un générateur électronique de fonctions arbitraires, PIRENEA dispose du mode d'excitation de type SWIFT (*Stored Waveform Inverse Fourier Transform*) pour lequel le domaine de fréquence d'excitation est défini *a priori* et l'onde d'excitation calculée en conséquence par transformée de Fourier inverse (Marshall *et al.*, 1985).

7.1.8 Source de coronène

La très faible pression de vapeur saturante du coronène (et de tous les PAH) rend cette espèce difficilement manipulable : elle se condense facilement sur les parois. La source de coronène doit en conséquence se situer au plus près de la cellule ICR : elle est ici directement située dans l'enceinte expérimentale (cf. figure 7.3). Le coronène solide est déposé au préalable sur une résistance chauffante qui fait office de réservoir et est ensuite enfermée dans une boîte métallique. Cette boîte sert d'écran pour limiter à la fois le chauffage des ions piégés dans la cellule ICR et la contamination de l'enceinte par le coronène qui s'évapore. La température du réservoir de coronène est contrôlée par un générateur de tension continue. Pour limiter l'influence du rayonnement thermique créé par le four sur la température des ions piégés, le boîte métallique est connectée aux écrans froids par des tresses de cuivre. Ce dispositif permet de générer un flux

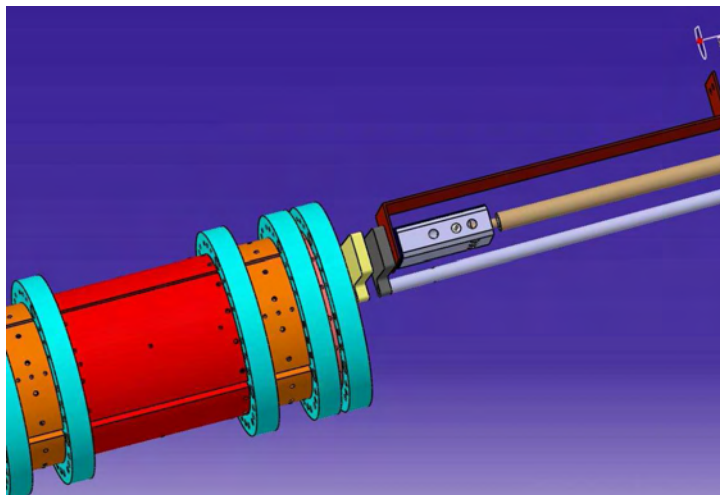


Fig. 7.3: Vue schématique de la source de coronène (droite) et de la cellule ICR (gauche).

continu de coronène dirigé vers le nuage d'ions Si^+ piégé dans la cellule.

La connaissance précise du flux de molécules de coronène nécessite des mesures avec une microbalance piézoélectrique à quartz qui sont en cours de réalisation. Nous nous limitons donc dans la suite à une étude qualitative de la réactivité du système $\{\text{Si}^+ ; \text{C}_{24}\text{H}_{12}\}$.

7.2 Cinétique du système $\{\text{Si}^+ ; \text{C}_{24}\text{H}_{12}\}$

7.2.1 Présentation des résultats

Les spectres de masse, enregistrés 30, 60, 180, et 360 s après formation de Si^+ par ablation laser de la cible et ouverture de la source de coronène, sont présentés dans la figure 7.4. Ils équivalent ainsi à différents temps d'exposition du nuage d'ions Si^+ au flux de coronène. Les pics situés à 28, 300 et 328 m/z correspondent respectivement aux ions Si^+ , $\text{C}_{24}\text{H}_{12}^+$ et $\text{SiC}_{24}\text{H}_{12}^+$. La formation de complexes de tailles supérieures tels que $[\text{Si}_2\text{C}_{24}\text{H}_{12}]^+$ ($m/z = 356$) ou $[\text{Si}(\text{C}_{24}\text{H}_{12})_2]^+$ n'est pas observée ($m/z = 628$), en accord avec les résultats de [Pozniac and Dunbar \(1997\)](#).

Deux premières observations peuvent être soulignées :

- la réaction $\text{Si}^+ + \text{C}_{24}\text{H}_{12}$ conduit à la formation d'un ion $\text{SiC}_{24}\text{H}_{12}^+$ et à celle de l'ion $\text{C}_{24}\text{H}_{12}^+$;
- aux temps courts ($t < 60$ s), la formation de l'ion $\text{SiC}_{24}\text{H}_{12}^+$ est le processus dominant ; au temps longs ($t > 60$ s), la formation de l'ion $\text{C}_{24}\text{H}_{12}^+$ devient le processus dominant.

Cette inversion au cours du temps de l'ion majoritaire suggère un mécanisme réactionnel impliquant plusieurs réactions à transfert de charge en plus des réactions de stabilisa-

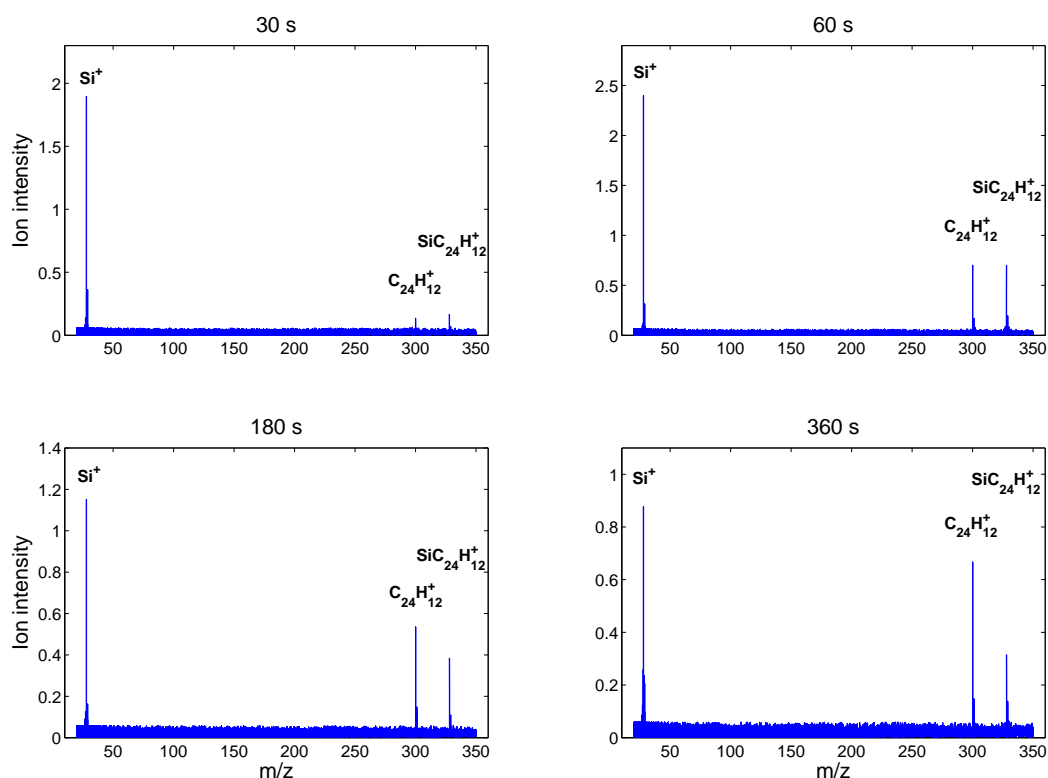
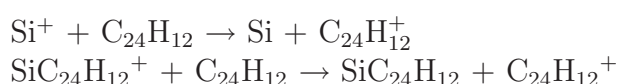


Fig. 7.4: Spectres de masse enregistrés à 30, 60, 180, et 360 s après ablation laser de la cible et ouverture simultanée de la source. Les pics dont l'origine est parasite ont été retirés.

tion/dissociation du complexe :



L'efficacité de la réaction d'association radiative donnant lieu à la formation d'un complexe $[\text{SiC}_{24}\text{H}_{12}]^+$, comme celles des réactions de transfert de charge ci-dessus, ont été mises en évidence par [Pozniac and Dunbar \(1997\)](#) *via* spectrométrie de masse FTICR dans des conditions de pression et de température fixées par la source de coronène ($P \sim 10^{-8}$ mbar ; $T \sim 350$ K). Cependant, la compétition entre ces réactions est observée sur des temps de seulement quelques secondes dans cette étude : [Pozniac and Dunbar \(1997\)](#) n'observent pas d'inversion du rapport $[\text{SiC}_{24}\text{H}_{12}^+]/[\text{C}_{24}\text{H}_{12}^+]$, l'association radiative étant le processus réactionnel dominant sur cette échelle de temps. Nos résultats sont donc, au moins qualitativement, en accord avec les conclusions de ces auteurs pour des temps de réaction inférieurs à la minute.

La figure 7.5 représente l'évolution de l'intensité du signal détecté des ions Si^+ , $\text{C}_{24}\text{H}_{12}^+$ et $[\text{SiC}_{24}\text{H}_{12}]^+$ pour des temps compris entre 20 s et 240 s. Les barres d'erreurs ont été estimées en reproduisant trois fois la mesure à chaque temps de mesure. A t

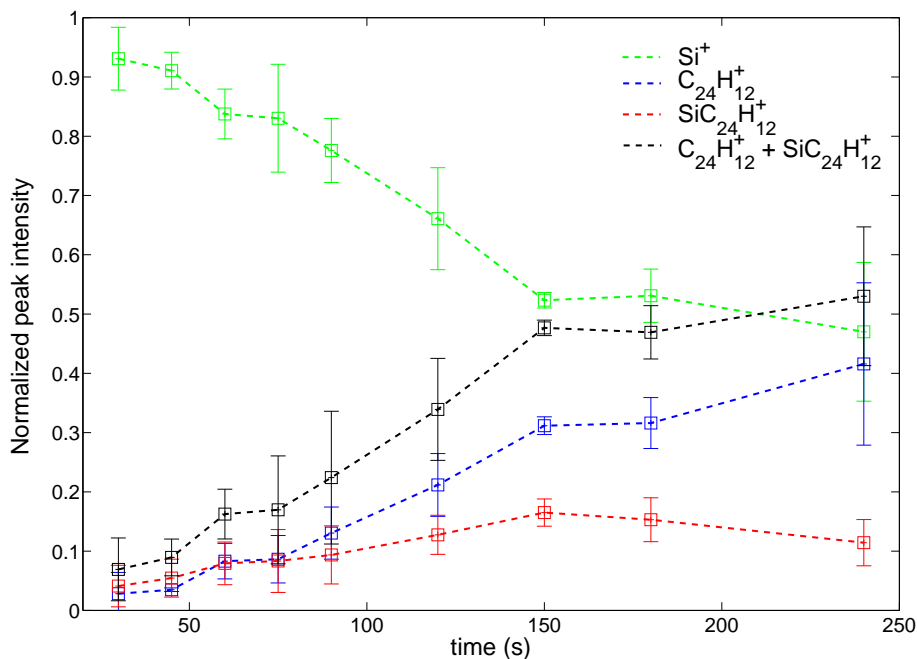


Fig. 7.5: Cinétique du système $\{\text{Si}^+; \text{C}_{24}\text{H}_{12}\}$.

$= 240\text{s}$, le bilan de la réaction à basses températures donne approximativement un ion $[\text{SiC}_{24}\text{H}_{12}]^+$ pour quatre ions $\text{C}_{24}\text{H}_{12}^+$, soit un rapport $[\text{SiC}_{24}\text{H}_{12}^+]/[\text{C}_{24}\text{H}_{12}^+]$ de ~ 0.25 . Pourtant, la réaction de transfert de charge entre le complexe π $[\text{SiC}_{24}\text{H}_{12}]^+$ et la molécule neutre $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$ n'est énergétiquement pas un processus favorable : au niveau de théorie B3LYP/D95++**, cette réaction endothermique nécessite plus de 1 eV ($100\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Il est clair qu'une fois effectuée la réaction d'association radiative conduisant sans barrière d'activation à la formation du complexe π $[\text{SiC}_{24}\text{H}_{12}]^+$, le complexe possède une énergie interne suffisante pour permettre un transfert de charge avec une molécule $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$ au cours de leur collision. Cependant, nous proposons dans la section suivante d'ajouter à ce schéma réactionnel une autre étape pour expliquer l'efficacité du transfert de charge $\text{SiC}_{24}\text{H}_{12}^+ + \text{C}_{24}\text{H}_{12} \rightarrow \text{SiC}_{24}\text{H}_{12} + \text{C}_{24}\text{H}_{12}^+$, et donc l'obtention d'un rapport final $[\text{SiC}_{24}\text{H}_{12}^+]/[\text{C}_{24}\text{H}_{12}^+]$ plus faible qu'attendu.

7.2.2 Interprétation

Les principales voies de relaxation de l'énergie interne du complexe $[\text{SiC}_{24}\text{H}_{12}]^+$ sont les suivantes :

- l'émission IR ;
- la dissociation, dont les produits les plus stables sont $\text{Si}(^3\text{P})$ et $\text{C}_{24}\text{H}_{12}^+$. L'enthalpie libre de cette réaction, calculée au niveau B3LYP/D95++**, est de $\sim 2\text{ eV}$;
- la collision avec une molécule $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$, pouvant être suivie du transfert de charge conduisant à la formation de l'ion $\text{C}_{24}\text{H}_{12}^+$. L'enthalpie libre de cette réaction de

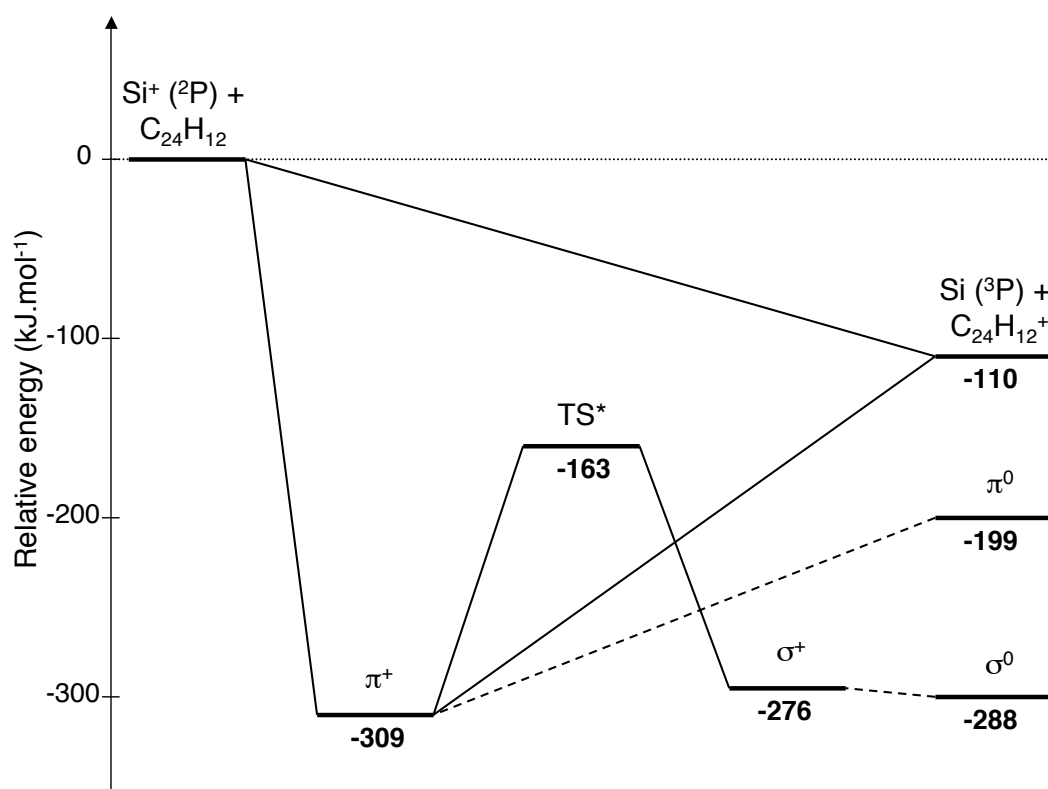
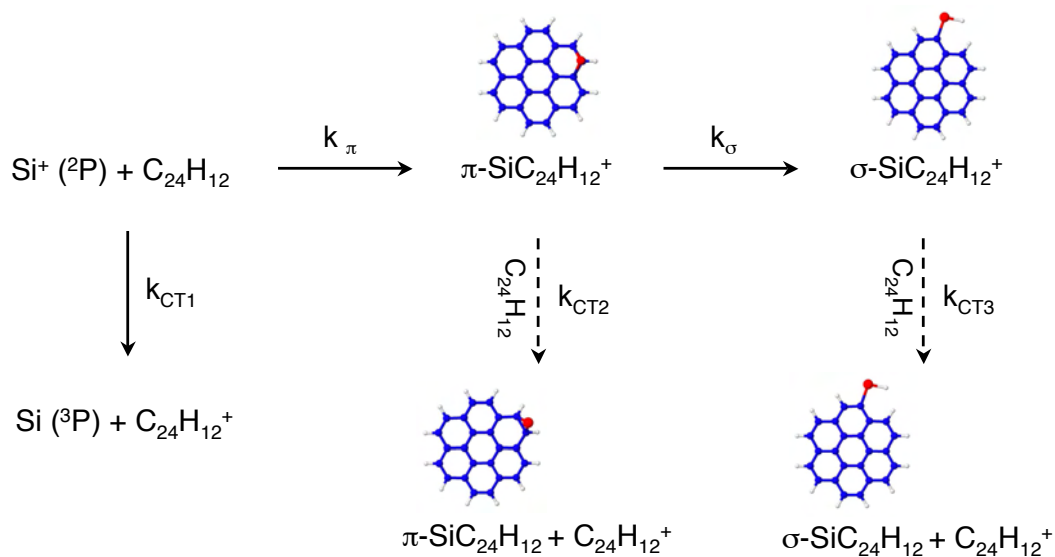


Fig. 7.6: Séquence réactive proposée impliquant l'isomérisation $\pi^+ \rightarrow \sigma$ du complexe $[\text{SiC}_{24}\text{H}_{12}]^+$ pour expliquer l'efficacité du transfert de charge vers la molécule de coronène $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$. Les traits pointillés symbolisent les réactions à transfert de charge CT2 et CT3 faisant intervenir une deuxième molécule $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$.

Tab. 7.2: Enthalpies libres des différentes étapes proposées dans la séquence réactive calculées au niveau B3LYP/D95++**.

	$\Delta H(\pi_{form}^+)$	$\Delta H(\pi_{diss}^+)$	$\Delta H(\pi^+ \rightarrow TS^*)$	$\Delta H(\pi^+ \rightarrow \sigma^+)$
eV	-3.09	+2.07	+1.52	+0.34
kJ.mol ⁻¹	-298	+199	+146	+33
	$\Delta H(CT1)$	$\Delta H(CT2)$	$\Delta H(CT3)$	
eV	-1.14	+1.14	-0.12	
kJ.mol ⁻¹	-110	+110	-12	

transfert de charge, calculée au niveau B3LYP/D95++**, est de ~ 1 eV.

Dans ce type d'expérience, le complexe est isolé de son environnement. Il a donc accès aux voies de relaxation intramoléculaires pour dissiper l'énergie interne gagnée lors de sa formation (~ 3 eV au niveau B3LYP/D95++**).

Le temps caractéristique de relaxation IR d'une molécule C₂₄H₁₂ dont l'énergie interne est ~ 3 eV est de l'ordre de la seconde (Joblin *et al.*, 2002b). A la pression de la cellule ICR de Pozniac and Dunbar (1997), les collisions ion/molécule se produisent au taux de une par seconde : le processus de relaxation IR entre en compétition avec la relaxation collisionnelle. A l'opposé, l'ion [SiC₂₄H₁₂]⁺ a dans PIRENEA tout le temps de relaxer son énergie interne par refroidissement IR avant collision avec une molécule C₂₄H₁₂, ce qui devrait fortement limiter l'efficacité de la réaction endothermique de transfert de charge [SiC₂₄H₁₂]⁺ + C₂₄H₁₂ → [SiC₂₄H₁₂] + C₂₄H₁₂⁺.

Dans la séquence réactive proposée sur la figure 7.6, nous avons ajouté un autre chemin de réaction qui permettrait d'expliquer l'efficacité de ce transfert de charge. Ce chemin implique l'isomérisation du complexe π cationique (π^+) en un complexe σ (σ^+) via l'insertion de l'atome Si dans une liaison C-H. Au niveau B3LYP/D95++**, l'état de transition TS* entre ces deux minima se situe ~ 1.5 eV au-dessus du complexe π^+ . Cette réaction intramoléculaire nécessite donc de localiser ~ 1.5 eV (150 kJ.mol⁻¹) dans le chemin réactionnel intramoléculaire $\pi^+ \rightarrow \sigma^+$ pour passer la barrière d'activation. Après relaxation de l'état de transition vers le complexe σ^+ , le minimum σ^+ se situe seulement 0.34 eV (33 kJ.mol⁻¹) au-dessus du minimum π^+ . Dans ce cas, le transfert de charge $\sigma^+ \rightarrow \sigma^0$ du complexe σ^+ avec une molécule C₂₄H₁₂ est un processus légèrement exothermique, libérant ~ 0.1 eV (12 kJ.mol⁻¹). Le chemin réactionnel $\pi^+ \rightarrow \sigma^0$ est donc quasi-athermique mais possède une barrière d'activation, alors que le chemin $\pi^+ \rightarrow \pi^0$ est endothermique. Finalement, les enthalpies libres des différentes étapes proposées pour cette séquence réactive et les énergies relatives des produits, calculées au niveau B3LYP/D95++**, sont résumées dans le tableau 7.2.

Dans l'étude de spectrométrie de masse menée par Srinivas *et al.* (1992), les auteurs analysent les produits formés après neutralisation-réionisation des ions issus de la capture de Si⁺ par la molécule de benzène neutre. Cette procédure expérimentale

Tab. 7.3: Energies de liaison E_b des complexes π^+ et σ^+ formées avec le benzène et le coronène, enthalpies libres ΔH_{form} de formation de ces complexes à partir de l'ion $\text{Si}^+(^2\text{P})$ et de la molécule aromatique neutre, enthalpies libres ΔH_{form} de l'isomérisation $\pi^+ \rightarrow \sigma^+$ et hauteur de la barrière d'activation $\Delta E(\pi^+ \text{-TS}^*)$. Ces valeurs exprimées en eV ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) sont calculées au niveau B3LYP/D95++** à 0 K.

	E_b		ΔH_{form}		ΔH_{isom}	$\Delta E(\pi^+ \text{-TS}^*)$
	π^+	σ^+	π^+	σ^+		
SiC_6H_6^+	2.27 (218)	2.00 (193)	-2.27 (-218)	-2.00 (-193)	+0.27 (+25)	1.50 (145)
$\text{SiC}_{24}\text{H}_{12}^+$	1.95 (188)	1.62 (160)	-3.09 (-298)	-2.75 (-265)	+0.34 (+33)	1.52 (146)

est dédiée à apporter des informations structurales sur les ions initialement formés. Après collisions à hautes énergies (8 keV) du gaz neutralisé avec de l'oxygène atomique, ils observent l'apparition d'un pic correspondant à l'ion SiC_6H_5^+ . Cette perte de H leur permet de conclure que la formation du complexe σ $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}^+$ fait efficacement concurrence à celle du complexe π $[\text{SiC}_6\text{H}_6]^+$. On remarquera ici que les conditions expérimentales des travaux de [Srinivas *et al.* \(1992\)](#) sont très différentes de celles de notre étude, mais la comparaison de ces deux systèmes est intéressante. Nous avons reporté à cet effet les énergies de liaison E_b des complexes π^+ et σ^+ formées avec le benzène et le coronène, les enthalpies libres $\Delta H_{form}(0\text{ K})$ de formation de ces complexes à partir de l'ion $\text{Si}^+(^2\text{P})$ et de la molécule aromatique neutre, les enthalpies libres $\Delta H_{form}(0\text{ K})$ de l'isomérisation $\pi^+ \rightarrow \sigma^+$ et les hauteurs de la barrière d'activation $\Delta E(\pi^+ \text{-TS}^*)$ dans le tableau 7.3. Pour le complexe π $[\text{SiC}_6\text{H}_6]^+$, sa formation apporte moins d'énergie interne au système que dans le cas de celle du complexe $[\text{SiC}_{24}\text{H}_{12}]^+$, mais cette énergie interne y est répartie sur un nombre de degrés de liberté vibrationnels moins important. Ainsi, alors que la barrière d'activation pour l'isomérisation $\pi^+ \rightarrow \sigma^+$ est quasi-identique pour les deux systèmes, l'isomérisation du complexe $[\text{SiC}_6\text{H}_6]^+$ devrait être plus rapide que dans le cas du complexe $[\text{SiC}_{24}\text{H}_{12}]^+$ car la température vibrationnelle plus haute et la relaxation IR plus lente devraient profiter à la localisation de l'énergie nécessaire à passer la barrière d'activation.

7.3 Photodissociation des complexes [SiPAH]⁺

La dissociation des espèces piégées peut être étudiée dans PIRENEA par irradiation continue dans l'UV-visible (longueurs d'onde comprises entre 200 et 800 nm) avec une lampe à arc à Xénon. Le processus de fragmentation est alors induit par l'absorption séquentielle de photons qui augmente l'énergie interne U des ions piégés : on peut ainsi mesurer le taux de fragments en fonction du temps d'irradiation.

Nous n'avons pas effectué d'expériences de ce type pour étudier la photodissociation des complexes $[\text{SiC}_{24}\text{H}_{12}]^+$. Cependant, nous nous inspirons dans la suite des travaux

de [Simon and Joblin \(2009\)](#) effectués dans PIRENEA sur des complexes π de type $[\text{Fe}_x(\text{C}_{24}\text{H}_{12})_y]^+$ pour discuter la question de la survie de ces espèces dans le milieu interstellaire, brièvement abordée dans la discussion 3.7.

Lors de telles expériences, l'évolution de l'énergie U des systèmes ioniques irradiés est régie par la compétition entre le chauffage par absorption de photons et le refroidissement IR. Cette compétition conduit à une distribution statistique sur l'énergie interne des ions, jusqu'à ce que le chauffage soit suffisamment fort pour permettre la fragmentation. Autrement dit, le processus de dissociation devient significatif lorsque l'énergie interne U atteint une valeur critique E_s qui correspond au seuil de dissociation. [Simon and Joblin \(2009\)](#) ont ainsi pu déterminer le seuil de dissociation du complexe $[\text{FeC}_{24}\text{H}_{12}]^+$ en combinant ce type d'expérience à une modélisation de la cinétique de fragmentation à l'aide de l'algorithme Monte-Carlo cinétique développé par D. Toublanc (IRAP). Nous décrivons ci-dessous les grandes lignes de cette approche.

7.3.1 Algorithme Monte-Carlo cinétique

Le code décrit dans [Joblin et al. \(2002b\)](#) fournit l'évolution avec le temps de l'énergie interne U des espèces étudiées et la description des événements suivants : absorption d'un photon, émission IR et dissociation.

Le taux d'absorption moyen de photons k_{abs} (en s^{-1}) s'exprime de la manière suivante :

$$k_{abs} = \int_{200\text{ nm}}^{800\text{ nm}} \sigma_{abs}(\lambda) \phi(\lambda) d\lambda \quad (7.12)$$

où k_{abs} est la section efficace d'absorption et ϕ le flux de photons en provenance de la lampe. L'énergie d'excitation moyenne dans le domaine [475-800] nm est de 2.0 eV. Dans ce code, k_{abs} est un paramètre laissé libre, du fait de la difficulté d'estimer le flux absolu de photon vu par les ions dans la cellule ICR.

Le taux d'émission spontanée pour la transition $v_i \rightarrow v_i - 1$ d'un mode de vibration v_i actif dans l'IR est donné par :

$$k_{IR}(v_i) = A_i^{v_i} P_i^{v_i} \quad (7.13)$$

avec $A_i^{v_i}$ le coefficient d'Einstein, égal à $v_i A_i^{1,0}$ dans l'approximation harmonique, et $P_i^{v_i}$ la probabilité de trouver le système vibrationnellement excité dans le mode v_i . Cette probabilité peut être calculée de la manière suivante :

$$P_i^{v_i} = \frac{\rho^*(U - v_i h\nu_i)}{\rho(U)} \quad (7.14)$$

où ρ est la densité d'états totale et ρ^* la densité d'états excluant le mode v_i .

Le taux de dissociation k_{diss} (en s^{-1}) est finalement donnée par la relation :

$$k_{diss} = A_d \frac{\rho(U - E_d)}{\rho(U)} \quad (7.15)$$

Tab. 7.4: Energies-seuil de dissociation E_s et températures microcanoniques correspondantes T_s des complexes [SiC₁₀H₈]⁺, [SiC₁₆H₁₀]⁺, [SiC₂₄H₁₂]⁺ et [SiC₃₂H₁₄]⁺ obtenues à partir de simulations Monte-Carlo cinétique. Les énergies de liaison E_b des complexes, calculées au niveau B3LYP, sont également reportées.

	E_s (eV)	T_s (K)	E_b (eV)
[SiC ₁₀ H ₈] ⁺	3.5	1465	2.67
[SiC ₁₆ H ₁₀] ⁺	3.8	1179	2.08
[SiC ₂₄ H ₁₂] ⁺	3.4	885	1.95
[SiC ₃₂ H ₁₄] ⁺	3.4	760	1.69

avec A_d le facteur pré-exponentiel et E_d l'énergie de dissociation. A_d est un paramètre libre dans ces simulations, et la valeur E_d correspond à la valeur de l'énergie de liaison E_b calculée au niveau B3LYP.

7.3.2 Application aux complexes π [SiPAH]⁺

Simon and Joblin (2009) ont utilisé l'énergie de liaison E_b (égale à 2.6 eV), les fréquences de vibration harmoniques calibrées et les coefficients d'Einstein calculés au niveau B3LYP lors d'une précédente étude (Simon and Joblin, 2007) pour paramétrer les simulations Monte-Carlo de fragmentation de l'ion [FeC₂₄H₁₂]⁺. Des mesures supplémentaires effectuées en utilisant un filtre réduisant de 50% le flux de photons irradiant le nuage piégé leur a permis de mieux contraindre la section efficace d'absorption k_{abs} . Ainsi, en ajustant les résultats de ces simulations sur les valeurs expérimentales, ces auteurs ont pu déterminer une valeur pour le facteur pré-exponentiel de 10^{13} s^{-1} et deux valeurs de sections efficaces k_{abs} égales à 4.2 ± 0.4 et $2.2 \pm 0.2 \text{ s}^{-1}$, correspondant respectivement aux irradiations sans et avec filtre. La construction de l'histogramme des événements de dissociation du complexe [FeC₂₄H₁₂]⁺ en fonction de l'énergie interne U permet finalement d'estimer un seuil de dissociation $E_s \sim 5 \text{ eV}$.

En supposant que le facteur pré-exponentiel déterminé pour les espèces [FeC₂₄H₁₂]⁺ peut s'appliquer également à la dissociation des complexes [SiPAH]⁺, nous avons déterminé les seuils de dissociation des complexes [SiC₁₀H₈]⁺, [SiC₁₆H₁₀]⁺, [SiC₂₄H₁₂]⁺ et [SiC₃₂H₁₄]⁺ en utilisant les énergies de liaison et les fréquences de vibration harmoniques calibrées obtenues avec B3LYP. Les valeurs de ces seuils de dissociation E_s et de leurs températures microcanoniques correspondantes sont reportées dans le tableau 7.4, ainsi que les énergies de liaison E_b calculées au niveau B3LYP/D95++**.

Alors que la taille du PAH augmente et que l'énergie de liaison E_b diminue, on remarque que l'énergie E_s à laquelle le seuil de dissociation est atteint est quasi-constante ($\sim 3.5 \text{ eV}$). Sur cet échantillon de complexes π [SiPAH]⁺, l'augmentation de la densité d'états vibrationnels avec la taille du PAH permet une efficacité accrue de la relaxation IR. Cependant, la diminution de l'énergie de liaison E_b avec l'augmentation de la taille du PAH complexé vient contrebalancer l'efficacité de cette voie de relaxation

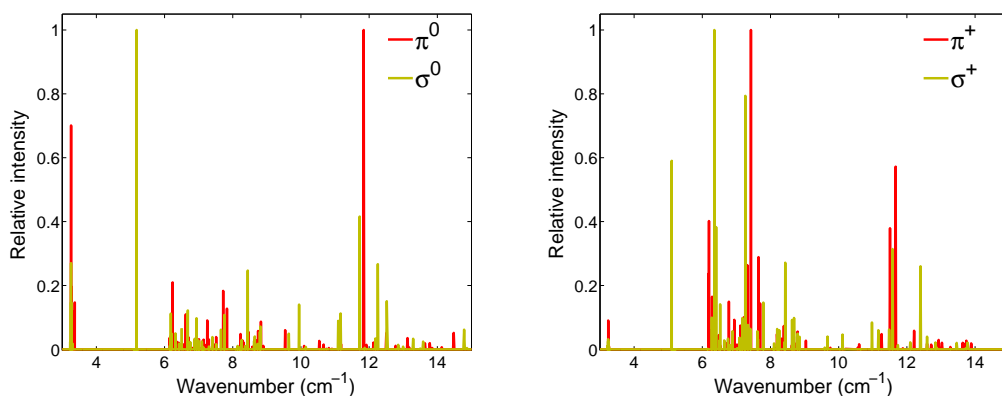


Fig. 7.7: Spectres harmoniques calibrés des complexes formés avec la molécule $C_{24}H_{12}$ σ^0 et π^0 (gauche), σ^+ et π^+ (droite) calculés au niveau B3LYP/D95++**.

non-dissociative : elle permet de localiser moins d'énergie dans les modes de vibration qui conduisent à la perte de Si.

Ces valeurs sont déterminées à partir de densités d'états harmoniques et sans calibration expérimentale ou théorique dédiée à ces espèces. Ce sont des résultats préliminaires qu'il faudra affiner.

7.4 Discussion et Perspectives

Cette étude cinétique du système $\{Si^+ ; C_{24}H_{12}\}$ dans des conditions de basses pressions et de basses températures montre que les complexes $[SiPAH]^+$ peuvent se former efficacement par association radiative dans le milieu interstellaire. Cependant, cette étude est préliminaire : les mesures du flux de coronène généré par le four, qui permettront d'accéder à la densité de coronène dans le piège, apporteront des informations quantitatives sur la réactivité de ce système.

L'accès à des temps longs nous a permis d'élaborer une séquence réactive mettant en jeu l'isomérisation des complexes π en complexes σ . Cette réaction intramoléculaire a été proposée pour rationaliser la diminution de la quantité d'ions $SiC_{24}H_{12}^+$ au profit de celle des ions $C_{24}H_{12}^+$, sur la base des données thermochimiques que nous avons calculées au niveau DFT et les expériences menées par [Srinivas *et al.* \(1992\)](#). Néanmoins, nous avons supposé que la réactivité du système $\{Si^+ ; C_{24}H_{12}\}$ passait nécessairement par la formation d'un complexe π $[SiC_{24}H_{12}]^+$, même transitoire, sans considérer l'hypothèse de la formation directe du complexe σ^+ . En effet, les conditions de collision à froid et à basses pressions de notre étude nous laisse penser que l'approche sans barrière d'activation du Si^+ à la surface du PAH pour former un complexe π est le processus dominant au début de la séquence réactive, alors que la formation d'un complexe σ nécessiterait d'abord de briser une liaison C-H. Cette étude mériterait donc d'être combinée à une approche statistique à partir de simulations de collisions *via* la dynamique moléculaire. Les courbes de formation/dissociation obtenues au niveau

multi-référentiel et présentées dans le chapitre 7.3 et la re-paramétrisation du potentiel SCC-DFTB effectuée au chapitre 6 pourront être utilisées à cet effet.

Les résultats tirés des simulations Monte-Carlo de la dissociation des complexes $[\text{SiPAH}]^+$ sous l'effet d'un champ de rayonnement incident montrent que la perte de l'atome Si adsorbé est effective pour une énergie interne U proches de 3.5 eV pour l'ensemble des complexes formés avec C_{10}H_8 , $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$, $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$ et $\text{C}_{32}\text{H}_{14}$. Ces résultats ont été obtenus dans l'approximation harmonique et en utilisant les contraintes tirées de mesures de photodissociation de complexes π de type $[\text{FeC}_{24}\text{H}_{12}]^+$. Les mesures expérimentales de photodissociation de complexes $[\text{SiPAH}]^+$ seraient très utiles pour améliorer ces résultats, tout comme la prise en compte de l'anharmonicité de la surface d'énergie potentielle au niveau des simulations. Ceci étant, ces résultats montrent que les complexes $[\text{SiPAH}]^+$ ici étudiés, impliquant des PAH compacts de petites dimensions comparées à celles attendues pour les espèces interstellaires, ne peuvent survivre longtemps dans les régions de photodissociation.

Même si la formation d'un complexe π est le mécanisme dominant au début de la séquence réactive du système $\{\text{Si}^+; \text{C}_{24}\text{H}_{12}\}$, l'isomérisation des complexes π en complexes σ pourrait contribuer significativement à la survie d'espèces SiPAH dans le milieu interstellaire. Les spectres harmoniques calculées au niveau B3LYP de ces espèces neutres ou ionisées (cf. figure 7.7) montrent qu'elles sont actives dans la région $[5.0-5.2] \mu\text{m}$: le mode intense de vibration ν_{SiH} correspondant pourrait permettre l'interprétation de bandes observées dans cette région dans les spectres astronomiques et la détection de ces espèces dans PIRENEA grâce au futur développement de la spectroscopie IR d'émission dans ce dispositif expérimental.

Finalement, le développement d'un modèle dynamique global incluant collisions, relaxation IR, dissociation et isomérisation permettrait d'apporter, en plus d'une modélisation des résultats expérimentaux, des éléments de réponses aux questions telles que "La prise en compte de l'anharmonicité de la surface d'énergie potentielle peut-elle avoir un impact significatif sur la dissociation des complexes π $[\text{SiPAH}]^+$ ", "L'isomérisation est-elle plus ou moins rapide que la relaxation IR?" ou encore "Quelle est l'influence du nombre de degrés de liberté de vibration sur la compétition entre la relaxation IR et l'isomérisation?".

Conclusion

L'hypothèse d'une chimie organométallique interstellaire impliquant les hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH) et des éléments lourds tels que le fer, le silicium et le magnésium a été émise pour expliquer la déplétion de ces éléments dans la phase gazeuse du milieu interstellaire. Une telle chimie suppose l'existence d'édifices moléculaires, les complexes π , qui résultent de la coordination de ces éléments lourds sur la surface aromatique offerte par les PAH. Les propriétés physico-chimiques de ce type de systèmes étant peu connues, et ce particulièrement pour les complexes π $[\text{SiPAH}]^{0/+}$, cette thèse apporte des données nouvelles sur leurs propriétés structurales, énergétiques et spectroscopiques, ainsi que sur leur réactivité, en combinant calculs de structure électronique, simulations de dynamique moléculaire et expériences menées au plus près des conditions du milieu interstellaire. Ces données pourront être utilisées pour l'interprétation des observations astronomiques et pour la modélisation de l'évolution des PAH interstellaires.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

L'étude des systèmes $\text{SiC}_6\text{H}_6^{0/+}$ à l'état électronique fondamental, menée par une approche comparative aux niveaux *ab initio* (Hartree-Fock, Møller-Plesset, *Coupled Cluster*) et au niveau de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), a apporté de nouveaux éléments sur les structures, la stabilité et la topologie du paysage d'énergie des différents isomères. Les profils énergétiques de diffusion de l'atome Si sur la surface aromatique étant particulièrement plats, une description précise de l'interaction Si/système π est primordiale : l'accord entre les surfaces d'énergie potentielle calculées aux niveaux *ab initio* corrélés et au niveau DFT a permis de valider la pertinence de la DFT pour décrire ces systèmes, rendant ainsi possible l'extraction des propriétés physico-chimiques des systèmes de grande taille que sont les complexes π $[\text{SiPAH}]^{0/+}$.

Nos calculs DFT sur les complexes π $[\text{SiPAH}]^{0/+}$, formés à partir d'un échantillon de PAH compacts dont la taille est comprise entre C_{10}H_8 et $\text{C}_{32}\text{H}_{14}$, ont mis en évidence les propriétés suivantes :

- Les états électroniques fondamentaux sur les surfaces d'énergie potentielle des complexes π $[\text{SiPAH}]^{0/+}$ sont respectivement des états singulet et doublet pour les espèces neutres et mono-cationiques.
- L'adsorption d'un atome de silicium sur la surface aromatique est préférentiellement localisée sur le bord des PAH. L'interaction Si-PAH fait alors intervenir deux

composantes covalentes distinctes : une composante $3s-\pi$ et une composante $3p-\pi$. Cette interaction spécifique confère aux complexes π $[\text{SiPAH}]^{0/+}$ un mode de coordination original dont l'hapticité est faible comparée à celles des espèces $[\text{MgPAH}]^{0/+}$ et $[\text{FePAH}]^{0/+}$.

- Les complexes $[\text{SiPAH}]^+$ montrent des spectres vibrationnels dans le domaine IR-moyen proches de ceux des PAH^+ en terme d'intensité, tandis que des déplacements de modes et des modes de vibration caractéristiques de la coordination apparaissent.

Les implications astrophysiques de cette étude, qui ont fait l'objet de la publication de l'article [Joalland *et al.* \(2009\)](#), sont les suivantes :

- Les espèces interstellaires étant soumises à un rayonnement UV énergétique, la plus forte stabilité des complexes π cationiques $[\text{SiPAH}]^+$ rend leur existence dans le milieu interstellaire plus probable que celle de leurs homologues neutres.
- Les énergies de liaison Si-PAH, dont une valeur minimale de 1.3 eV a été extraite, sont en adéquation avec les prédictions d'évolution de la poussière interstellaire qui stipulent qu'une partie du silicium cosmique devrait être impliquée dans une composante de poussière moins réfractaire que les silicates.
- L'association radiative $\text{Si}^+(^2\text{P}) + \text{PAH}^0 \rightarrow [\text{SiPAH}]^+$ est un processus énergétiquement favorable qui pourrait avoir lieu dans les régions de photodissociation.
- L'analyse spectrale de l'effet de la coordination du Si sur les bandes caractéristiques des PAH^+ et la comparaison des spectres calculés dans l'approximation harmonique avec les spectres astronomiques montrent que les complexes $[\text{SiPAH}]^+$ pourraient être responsables de l'aile bleue de la Bande Aromatique Infrarouge (AIB) située à $6.2 \mu\text{m}$ (modes ν_{CC}) et de bandes satellites des AIB situées à 6.0 et $11.0 \mu\text{m}$ (respectivement modes ν_{CC} et γ_{CH}).

Les PAHs interstellaires étant vibrationnellement excités, nous avons développé une méthode pour évaluer l'influence de la température sur les modes de vibration des complexes $[\text{SiPAH}]^+$ par des simulations de dynamique moléculaire Born-Oppenheimer. Le potentiel utilisé, basé sur une méthode hybride Fonctionnelle de la Densité - Liaisons Fortes (SCC-DFTB), a nécessité au préalable une re-paramétrisation pour reproduire les surfaces d'énergie potentielle et les spectres harmoniques calculés au niveau DFT. Cette méthode, dans laquelle les spectres IR sont calculés par transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation du moment dipolaire, permet de reproduire avec une précision satisfaisante la dépendance en température des modes de vibration des PAH neutres mesurée expérimentalement. En comparant les effets de température dans les spectres IR des $\text{PAH}^{0/+}$ à ceux des complexes π $[\text{SiPAH}]^+$, nous avons déduit les propriétés suivantes qui sont spécifiques de la coordination du silicium :

- Le déplacement avec la température des modes γ_{CH} perturbés par la coordination est réduit, tandis que celui des modes ν_{CC} est peu affecté.
- Les couplages entre les modes mous associés à la diffusion de l'atome de silicium sur la surface aromatique et les modes de vibration du squelette aromatique conduisent à une activation et un élargissement importants des bandes γ_{CH} et ν_{CC} caractéristiques de la coordination.

Cette étude, qui a fait l'objet d'une publication ([Joalland *et al.*, 2010](#)), renforce l'hy-

pothèse de l'existence de complexes π [SiPAH]⁺ dans le milieu interstellaire et apporte des données complémentaires pour l'interprétation de spectres IR expérimentaux. De plus, nous avons montré que l'application de cette méthode à l'étude des effets de température sur les spectres IR d'autres candidats interstellaires tels que les PAH protonés peut permettre de mieux contraindre les propriétés vibrationnelles des différents porteurs des AIB envisagés par la communauté scientifique "astro-PAH".

Nous avons calculé au niveau *ab initio* multi-référentiel des courbes de formation/dissociation de référence pour les systèmes à couches ouvertes [SiPAH]⁺. De par la taille des systèmes étudiés, une procédure impliquant la localisation du système π dans la région de son interaction avec l'atome de silicium a été utilisée. Ces travaux s'inscrivent dans la volonté de développer un modèle global permettant d'étudier par la dynamique moléculaire la cinétique et le temps de vie des complexes π [SiPAH]⁺.

La réactivité du système {Si⁺ ; C₂₄H₁₂} a été étudiée expérimentalement avec le dispositif PIRENEA dans des conditions d'isolement et de température proches de celles du milieu interstellaire. L'efficacité de l'association radiative conduisant à la formation des complexes π [SiC₂₄H₁₂]⁺ a été démontrée. Alors que des résultats préliminaires sur la photostabilité des complexes π [SiPAH]⁺ obtenus par des simulations Monte-Carlo suggèrent que les complexes π auraient un temps de vie limité dans les régions de photodissociation de l'ISM, un mécanisme d'isomérisation des complexes π en complexes σ , proposé à partir de calculs DFT, pourrait contribuer à la survie d'espèces SiPAH dans ces milieux.

PERSPECTIVES

L'analyse des propriétés vibrationnelles des complexes π [SiPAH]⁺ effectuée lors de ce travail de thèse, qui renforce l'hypothèse de leur existence dans le milieu interstellaire, nécessite d'être confrontée à des résultats expérimentaux pour être validée. L'enregistrement de spectres IR par des expériences de type IRMPD ou par la technique du messenger serait à ce titre très utile.

La survie de ce type d'édifices moléculaires dans les conditions du milieu interstellaire reste une question-clé. L'élaboration d'un modèle global incluant les phénomènes de collisions, de relaxation infrarouge, de dissociation et d'isomérisation permettrait, en plus de faciliter l'interprétation des résultats de cinétique obtenus avec PIRENEA, d'apporter des éléments de réponse cruciaux à cette problématique. La reparamétrisation du potentiel SCC-DFTB utilisé pour les simulations de dynamique moléculaire et le calcul au niveau multi-référentiel des courbes de formation/dissociation des complexes π [SiPAH]⁺ constituent en soi les premières briques de ce travail.

Enfin, les résultats thermochimiques et spectroscopiques de cette thèse motivent des travaux observationnels et de modélisation dédiés à mieux contraindre l'évolution physico-chimique des PAH interstellaires.

Acronymes

AGB	Asymptotic Giant Branch
AIB	Aromatic Infrared Band
AO	Atomic Orbital
AOE	Atomic Orbital Energy
BG	Big Grain
BSSE	Basis Set Superposition Error
B3LYP	Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr
CAS	Complete Active Space
CC	Coupled Cluster
CI	Configuration Interaction
CP	Counterpoise Correction
DFT	Density Functional Theory
DFTB	Density Functional based Tight Binding
DIB	Diffuse Interstellar Band
EA	Electronic Affinity
EPF	Electrostatic Potential Fitting
FELIX	Free Electron Laser for Infrared Experiment
FF	Force Field
FT	Fourier Transform
FWHM	Full Width at Half Maximum
GGA	Generalised Gradient Approximation
GTO	Gaussian-Type Orbital
HF	Hartree-Fock
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
IC	Internal Conversion
ICR	Ion Cyclotron Resonance
IP	Ionisation Potential
IR	InfraRed
IRMPD	InfraRed MultiPhoton Dissociation
ISC	Inter-System Crossing
ISM	InterStellar Medium
IVR	Internal Vibrational Redistribution
KS	Kohn-Sham
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbital

LDA	Local Density Approximation
LSDA	Local Spin Density Approximation
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MCSCF	Multi-Configurational Self Consistent Field
MD	Molecular Dynamics
MO	Molecular Orbital
MP	Møller-Plesset
MR	Multi-Reference
MS	Mass Spectrometry
NBO	Natural Bond Orbital
NEVPT2	n-Electron Valence state 2 nd order Perturbation Theory
OPO	Optical Path Oscillator
OSRHF	Poen Shell Restricted Hartree-Fock
PAH	Polycyclic Aromatic Hydrocarbon
PANH	Polycyclic Aromatic Nitrogen Heterocycle
PDR	Photo-Dissociation Region
PES	Potential Energy Surface
PIRENEA	Piège à Ion pour la Recherche et l'Etude de Nouvelles Espèces Astrochimiques
RHF	Restricted Hartree-Fock
SCC	Self Consistent Charge
SCF	Self Consistent Field
SIFT	Selected Ion Flow Tube
STO	Slater-Type Orbital
SWIFT	Stored Waveform Inverse Fourier Transform
TB	Tight Binding
TS	Transition State
UHF	Unrestricted Hartree-Fock
UV	UltraViolet
VSG	Very Small Grain

Bibliographie

- I. Alata, R. Omidyan, M. Broquier, et al.** *Effect of protonation on the electronic structure of aromatic molecules : naphthaleneH⁺*. Physical Chemistry Chemical Physics, volume 12 :pp. 14456–14458, 2010.
- L. J. Allamandola, A. G. G. M. Tielens, and J. R. Barker.** *Polycyclic aromatic hydrocarbons and the unidentified infrared emission bands - Auto exhaust along the Milky Way*. Astrophysical Journal, volume 290 :pp. L25–L28, 1985.
- W. N. Allen and F. W. Lampe.** *Direct detection of energy-rich collision complexes in the reactions of si^[sup +], sih^[sup +], and sih₃^[sup +] ions with benzene*. The Journal of Chemical Physics, volume 65, 8 :pp. 3378–3379, 1976.
- H. Alvaro Galué, O. Pirali, and J. Oomens.** *Gas-phase infrared spectra of cationized nitrogen-substituted polycyclic aromatic hydrocarbons*. Astronomy and Astrophysics, volume 517 :pp. A15+, 2010.
- I. Amster.** *Fourier transform mass spectrometry*. Journal of Mass Spectrometry, volume 31, 12 :pp. 1325–1337, 1996. ISSN 1076-5174.
- H. C. Andersen.** *Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature*. Journal of Chemical Physics, volume 72, 4 :pp. 2384–2393, 1980.
- K. Andersson, P. A. Malmqvist, B. O. Roos, et al.** *Second-order perturbation theory with a CASSCF reference function*. Journal of Physical Chemistry, volume 94, 14 :pp. 5483–5488, 1990.
- V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. I. Lichtenstein.** *First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems : the LDA+U method*. Journal of Physics : Condensed Matter, volume 9, 4 :pp. 767–808, 1997.
- M. Asplund, N. Grevesse, and A. J. Sauval.** *The Solar Chemical Composition*. In **T. G. Barnes, III and F. N. Bash**, editors, *Cosmic Abundances as Records of Stellar Evolution and Nucleosynthesis*, volume 336 of *Astronomical Society of the Pacific Conference Series*, pp. 25–+. 2005.
- R. J. Bartlett, I. Shavitt, and G. D. P. III.** *The quartic force field of H₂O determined by many-body methods that include quadruple excitation effects*. Journal of Chemical Physics, volume 71, 1 :pp. 281–291, 1979.

- M. Basire, P. Parneix, F. Calvo, et al.** *Temperature and anharmonic effects on the infrared absorption spectrum from a quantum statistical approach : Application to naphthalene.* Journal of Physical Chemistry A, volume 113, 25 :pp. 6947–6954, 2009. ISSN 1089-5639.
- C. W. Bauschlicher.** *Fe⁺- and Mg⁺-polycyclic aromatic hydrocarbon complexes.* Molecular Physics : An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics, volume 107, 8 :pp. 809–818, 2009.
- C. W. Bauschlicher, Jr.** *The infrared spectra of C₉₆H₂₄, C₉₆H₂₄⁺, and C₉₆H₂₅⁺.* Astrophysical Journal, volume 564 :pp. 782–786, 2002.
- C. W. Bauschlicher, Jr., E. Peeters, and L. J. Allamandola.** *The infrared spectra of very large, compact, highly symmetric, polycyclic aromatic hydrocarbons.* Astrophysical Journal, volume 678 :pp. 316–327, 2008.
- A. D. Becke.** *Density-functional thermochemistry. iii. the role of exact exchange.* Journal of Chemical Physics, volume 98, 7 :pp. 5648–5652, 1993.
- P. F. Bernath.** *Infrared and optical spectroscopy of astrophysical molecules.* In **E. F. van Dishoeck**, editor, *Molecules in Astrophysics : Probes & Processes*, volume 178 of *IAU Symposium*, pp. 281–+. 1996.
- O. Berné, C. Joblin, Y. Deville, et al.** *Analysis of the emission of very small dust particles from Spitzer spectro-imagery data using blind signal separation methods.* Astronomy and Astrophysics, volume 469 :pp. 575–586, 2007.
- G. Berthier.** *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences*, volume 288 :p. 91, 1954.
- D. K. Bohme, S. Wlodek, and H. Wincel.** *Novel chemical role for polycyclic aromatic hydrocarbons in the synthesis of interstellar molecules.* Astrophysical Journal, volume 342 :pp. L91–L93, 1989.
- D. K. Bohme, S. Wlodek, and H. Wincel.** *Formation of adducts ions of Si⁺ (²P) with C₆H₆ and C₁₀H₈.* Journal of the American Chemical Society, volume 113 :pp. 2,802–2,806, 1991.
- C. Bot, F. Boulanger, G. Lagache, et al.** *Multi-wavelength analysis of the dust emission in the Small Magellanic Cloud.* Astronomy and Astrophysics, volume 423 :pp. 567–577, 2004.
- J. P. Bradley.** *Chemically anomalous, preaccretionally irradiated grains in interplanetary dust from comets.* Science, volume 265, 5174 :pp. 925–929, 1994.
- N. Bruneleau.** *Le dispositif PIRENEA dans l'étude des interactions gaz/grain dans la chimie interstellaire : mise en place d'une procédure expérimentale.* Université de Toulouse, 2007.
- J. Cami, J. Bernard-Salas, E. Peeters, et al.** *Detection of C₆₀ and C₇₀ in a Young Planetary Nebula.* Science, volume 329 :pp. 1180–, 2010.

- R. Car and M. Parrinello.** *Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory.* Physical Review Letters, volume 55, 22 :pp. 2471–2474, 1985.
- C. Cecchi-Pestellini, G. Mallocci, G. Mulas, et al.** *The role of the charge state of PAHs in ultraviolet extinction.* Astronomy and Astrophysics, volume 486 :pp. L25–L29, 2008.
- B. Chaudret, A. Le Beuze, H. Raba , et al.** *Organometallic chemistry in the interstellar medium Part II. Theoretical study of the coordination of iron to polycyclic hydrocarbons.* New Journal of Chemistry, volume 15 :pp. 791–794, 1991.
- I. Cherchneff, J. R. Barker, and A. G. G. M. Tielens.** *Polycyclic aromatic hydrocarbon formation in carbon-rich stellar envelopes.* Astrophysical Journal, volume 401 :pp. 269–287, 1992.
- A. Cimas, T. D. Vaden, T. S. J. A. de Boer, et al.** *Vibrational spectra of small protonated peptides from finite temperature MD simulations and IRMPD spectroscopy.* Journal of Chemical Theory and Computation, volume 5, 4 :pp. 1068–1078, 2009.
- E. Clementi and D. L. Raimondi.** *Atomic screening constants from SCF functions.* Journal of Chemical Physics, volume 38, 11 :pp. 2686–2689, 1963.
- D. J. Cook and R. J. Saykally.** *Simulated infrared emission spectra of highly excited polyatomic molecules : A detailed model of the PAH-UIR hypothesis.* Astrophysical Journal, volume 493 :pp. 793–+, 1998.
- D. J. DeFrees, M. D. Miller, D. Talbi, et al.** *Theoretical infrared spectra of some model polycyclic aromatic hydrocarbons - Effect of ionization.* Astrophysical Journal, volume 408 :pp. 530–538, 1993.
- A.-L. Derepas, J.-M. Soudan, V. Brenner, et al.** *Can we understand the different coordinations and structures of closed-shell metal cation-water clusters ?* Journal of Computational Chemistry, volume 23, 10 :pp. 1013–1030, 2002.
- F.-X. Désert, F. Boulanger, and J. L. Puget.** *Interstellar dust models for extinction and emission.* Astronomy and Astrophysics, volume 237 :pp. 215–236, 1990.
- B. T. Draine.** *Interstellar dust models and evolutionary implications.* In **T. Henning, E. Gr n, & J. Steinacker**, editor, *Astronomical Society of the Pacific Conference Series*, volume 414 of *Astronomical Society of the Pacific Conference Series*, pp. 453–+. 2009.
- R. C. Dunbar, Uechi, and Asamoto.** *Radiative association reactions of Si and TM cations with C_6H_6 , $C_{10}H_8$ and $C_{14}H_{10}$.* Journal of the American Chemical Society, volume 116 :pp. 2,466–2,470, 1994.
- M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, et al.** *Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties.* Physical Review B, volume 58, 11 :pp. 7260–7268, 1998.

- M. Frenklach and E. D. Feigelson.** *Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons in circumstellar envelopes.* *Astrophysical Journal*, volume 341 :pp. 372–384, 1989.
- M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, et al.** *Gaussian 03, Revision C.02.* 2003. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- M.-P. Gaigeot and M. Sprik.** *Ab initio molecular dynamics computation of the infrared spectrum of aqueous uracil.* *Journal of Physical Chemistry B*, volume 107, 38 :pp. 10344–10358, 2003. ISSN 1520-6106.
- J. R. Goicoechea, J. Pety, M. Gerin, et al.** *The ionization fraction gradient across the Horsehead edge : an archetype for molecular clouds.* *Astronomy and Astrophysics*, volume 498 :pp. 771–783, 2009.
- M. S. Gordon, M. A. Freitag, P. Bandyopadhyay, et al.** *The effective fragment potential method : A QM-based MM approach to modeling environmental effects in chemistry.* *Journal of Physical Chemistry A*, volume 105, 2 :pp. 293–307, 2000.
- G. Gregoire, M. P. Gaigeot, D. C. Marinica, et al.** *Resonant infrared multiphoton dissociation spectroscopy of gas-phase protonated peptides. Experiments and Car-Parrinello dynamics at 300 K.* *Physical Chemistry Chemical Physics*, volume 9 :pp. 3082–3097, 2007. ISSN 1463-9076.
- N. Gresh, G. A. Cisneros, T. A. Darden, et al.** *Anisotropic, polarizable molecular mechanics studies of inter- and intramolecular interactions and ligand-macromolecule complexes. A bottom-up strategy.* *Journal of Chemical Theory and Computation*, volume 3, 6 :pp. 1960–1986, 2007.
- S. Grimme.** *Accurate description of van der waals complexes by density functional theory including empirical corrections.* *Journal of Computational Chemistry*, volume 25, 12 :pp. 1463–1473, 2004.
- S. Guan and A. Marshall.** *Ion traps for Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry - Principles and design of geometric and electronic configurations.* *International Journal of Mass Spectrometry*, volume 146 :pp. 261–296, 1995. ISSN 0168-1176. 2nd A O Nier Symposium on Inorganic Mass Spectrometry, DURANGO, CO, MAY 10-12, 1994.
- G. H. Herbig.** *The Diffuse Interstellar Bands.* *ARA&A*, volume 33 :pp. 19–74, 1995.
- P. Hohenberg and W. Kohn.** *Inhomogeneous electron gas.* *Physical Review*, volume 136, 3B :pp. B864–B871, 1964.
- S. Hony, C. Van Kerckhoven, E. Peeters, et al.** *The CH out-of-plane bending modes of PAH molecules in astrophysical environments.* *Astronomy and Astrophysics*, volume 370 :pp. 1030–1043, 2001.

- D. M. Hudgins, C. W. Bauschlicher, and L. J. Allamandola.** *Closed-shell polycyclic aromatic hydrocarbon cations : a new category of interstellar polycyclic aromatic hydrocarbons.* *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, volume 57, 4 :pp. 907 – 930, 2001.
- D. M. Hudgins, C. W. Bauschlicher, Jr., and L. J. Allamandola.** *Variations in the peak position of the 6.2 μm interstellar emission feature : A tracer of N in the interstellar polycyclic aromatic hydrocarbon population.* *Astrophysical Journal*, volume 632 :pp. 316–332, 2005.
- D. M. Hudgins and S. A. Sandford.** *IR spectroscopy of matrix isolated PAHs. 1. PAHs containing two to four rings.* *Journal of Physical Chemistry A*, volume 102 :pp. 329–343, 1998.
- B. Huron, J. P. Malrieu, and P. Rancurel.** *Iterative perturbation calculations of ground and excited state energies from multiconfigurational zeroth-order wavefunctions.* *Journal of Chemical Physics*, volume 58, 12 :pp. 5745–5759, 1973.
- J. B. Jaeger, P. E. D., T. D. Jaeger, et al.** *UV and IR photodissociation of $\text{Si}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_n$ and $\text{Si}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_n\text{Ar}$ clusters.* *Journal of Physical Chemistry A*, volume 109 :pp. 2,801–2,808, 2005.
- B. Joalland, M. Rapacioli, A. Simon, et al.** *Molecular dynamics simulations of anharmonic infrared spectra of $[\text{SiPAH}]^+$ π -complexes.* *Journal of Physical Chemistry A*, volume 114, 18 :pp. 5846–5854, 2010.
- B. Joalland, A. Simon, C. J. Marsden, et al.** *Signature of $[\text{SiPAH}]^+$ π -complexes in the interstellar medium.* *Astronomy and Astrophysics*, volume 494 :pp. 969–976, 2009.
- C. Joblin, P. Boissel, A. Leger, et al.** *Infrared spectroscopy of gas-phase PAH molecules. II. Role of the temperature.* *Astronomy and Astrophysics*, volume 299 :pp. 835–+, 1995.
- C. Joblin, L. D’Hendecourt, A. Leger, et al.** *Infrared spectroscopy of gas-phase PAH molecules. 1 : Role of the physical environment.* *Astronomy and Astrophysics*, volume 281 :pp. 923–936, 1994.
- C. Joblin, A. Leger, and P. Martin.** *Contribution of polycyclic aromatic hydrocarbon molecules to the interstellar extinction curve.* *Astrophysical Journal*, volume 393 :pp. L79–L82, 1992.
- C. Joblin, C. Pech, M. Armengaud, et al.** *A piece of interstellar medium in the laboratory : the PIRENEA experiment.* *EAS Publications Series*, volume 4 :pp. 73–, 2002a.
- C. Joblin, R. Szczerba, O. Berné, et al.** *Carriers of the mid-IR emission bands in PNe reanalysed. Evidence of a link between circumstellar and interstellar aromatic dust.* *Astronomy and Astrophysics*, volume 490 :pp. 189–196, 2008.

- C. Joblin, D. Toubanc, P. Boissel, et al.** *Calculations of the far-infrared emission of $C_{24}H_{12}$ under interstellar conditions.* *Molecular Physics*, volume 100 :pp. 3595–3600, 2002b.
- A. P. Jones.** *Depletion patterns and dust evolution in the interstellar medium.* *Journal of Geophysical Research*, volume 105 :pp. 10,257–10,268, 2000.
- R. O. Jones and O. Gunnarsson.** *The density functional formalism, its applications and prospects.* *Reviews of Modern Physics*, volume 61, 3 :pp. 689–746, 1989.
- A. Kaczmarek, M. Shiga, and D. Marx.** *Quantum effects on vibrational and electronic spectra of hydrazine studied by on-the-fly ab initio ring polymer molecular dynamics.* *Journal of Physical Chemistry A*, volume 113, 10 :pp. 1985–1994, 2009.
- J. Kalinowski, B. Lesyng, J. Thompson, et al.** *Class IV charge model for the self-consistent charge density-functional tight-binding method.* *Journal of Physical Chemistry A*, volume 108, 13 :pp. 2545–2549, 2004. ISSN 1089-5639.
- M. J. Kaufman, M. G. Wolfire, and D. J. Hollenbach.** *[Si II], [Fe II], [C II], and H_2 Emission from Massive Star-forming Regions.* *Astrophysical Journal*, volume 644 :pp. 283–299, 2006.
- A. Klotz, P. Marty, P. Boissel, et al.** *Contribution of metal-bonded polycyclic aromatic hydrocarbons to the interstellar depletion.* *Astronomy and Astrophysics*, volume 304 :pp. 520–+, 1995.
- W. Kohn and L. J. Sham.** *Self-consistent equations including exchange and correlation effects.* *Physical Review*, volume 140, 4A :pp. A1133–A1138, 1965.
- G. Kotliar, S. Y. Savrasov, K. Haule, et al.** *Electronic structure calculations with dynamical mean-field theory.* *Reviews of Modern Physics*, volume 78, 3 :pp. 865–951, 2006.
- S. Kwok.** *The synthesis of organic and inorganic compounds in evolved stars.* *Nature*, volume 430 :pp. 985–991, 2004.
- S. Langhoff.** *Theoretical infrared spectra for polycyclic aromatic hydrocarbon neutrals, cations, and anions.* *Journal of Physical Chemistry*, volume 100, 8 :pp. 2819–2841, 1996. ISSN 0022-3654.
- V. Le Page, Y. Keheyan, V. M. Bierbaum, et al.** *Reactions of cations derived from naphthalene with molecules and atoms of interstellar interest.* *Journal of the American Chemical Society*, volume 119, 35 :pp. 8373–8374, 1997.
- A. Léger and J. L. Puget.** *Identification of the 'unidentified' IR emission features of interstellar dust?* *Astronomy and Astrophysics*, volume 137 :pp. L5–L8, 1984.
- J. Li, Z. T., C. J. Cramer, et al.** *New Class IV Charge Model for Extracting Accurate Partial Charges from Wave Functions.* *Journal of Physical Chemistry A*, volume 102 :pp. 1820–1831, 1998.

- S. Lias.** "Ionization Energy Evaluation" in *NIST Chemistry WebBook*. Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 2010.
- S. Y. Liem and P. L. A. Popelier.** *High-rank quantum topological electrostatic potential : Molecular dynamics simulation of liquid hydrogen fluoride*. *Journal of Chemical Physics*, volume 119, 8 :pp. 4560–4566, 2003.
- P.-O. Löwdin.** *Quantum theory of many-particle systems. i. physical interpretations by means of density matrices, natural spin-orbitals, and convergence problems in the method of configurational interaction*. *Physical Review*, volume 97, 6 :pp. 1474–1489, 1955.
- G. Mallocci, C. Joblin, and G. Mulas.** *On-line database of the spectral properties of polycyclic aromatic hydrocarbons*. *Chemical Physics*, volume 332 :pp. 353–359, 2007a.
- G. Mallocci, C. Joblin, and G. Mulas.** *On-line database of the spectral properties of polycyclic aromatic hydrocarbons*. *Chemical Physics*, volume 332, 2-3 :pp. 353 – 359, 2007b.
- D. C. Marinica, G. Grégoire, C. Desfrancois, et al.** *Ab initio molecular dynamics of protonated dialanine and comparison to infrared multiphoton dissociation experiments*. *Journal of Physical Chemistry A*, volume 110, 28 :pp. 8802–8810, 2006.
- A. Marshall, C. Hendrickson, and G. Jackson.** *Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry : A primer*. *Mass Spectrometry Reviews*, volume 17, 1 :pp. 1–35, 1998. ISSN 0277-7037.
- A. Marshall and L. Schweikhard.** *Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry - Technical developments*. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, volume 118 :pp. 37–70, 1992. ISSN 0168-1176. 12TH international mass spectrometry conference, Amsterdam, Netherlands, Aug. 26-30, 1991.
- A. G. Marshall, T. C. L. Wang, and T. L. Ricca.** *Tailored excitation for fourier transform ion cyclotron mass spectrometry*. *Journal of the American Chemical Society*, volume 107, 26 :pp. 7893–7897, 1985.
- D. Maynau, S. Evangelisti, N. Guihéry, et al.** *Direct generation of local orbitals for multireference treatment and subsequent uses for the calculation of the correlation energy*. *Journal of Chemical Physics*, volume 116, 23 :pp. 10060–10068, 2002.
- D. A. McQuarrie.** *Statistical Mechanics*. Harper and Row Edition, New York, 1976.
- A. Miller, J. T. Lauroesch, U. J. Sofia, et al.** *Interstellar Iron and Silicon Depletions in Translucent Sight Lines*. *Astrophysical Journal*, volume 659 :pp. 441–446, 2007.

- C. Møller and M. S. Plesset.** *Note on an approximation treatment for many-electron systems.* Physical Review, volume 46, 7 :pp. 618–622, 1934.
- J. Montillaud, C. Joblin, and D. Toublanc.** *The Solar Chemical Composition.* In **C. Joblin and A. G. G. M. Tielens**, editors, *PAHs and the Universe*, volume 46 of *EAS Publications Series*. 2011.
- N. J. Mosey and E. A. Carter.** *Ab initio evaluation of coulomb and exchange parameters for dft+u calculations.* Physical Review B, volume 76, 15 :p. 155123, 2007.
- C. Moutou, A. Leger, and L. D’Hendecourt.** *Far-infrared emission of PAH molecules (14-40 μ m) : a preparation for ISO spectroscopy.* Astronomy and Astrophysics, volume 310 :pp. 297–308, 1996.
- G. Mulas, G. Mallocci, C. Joblin, et al.** *A general model for the identification of specific PAHs in the far-IR.* A&A, volume 460 :pp. 93–104, 2006.
- S. Nosé.** *A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble.* Molecular Physics : An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics, volume 52, 2 :pp. 255–268, 1984a.
- S. Nosé.** *A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods.* Journal of Chemical Physics, volume 81, 1 :pp. 511–519, 1984b.
- A. Oliveira, G. Seifert, T. Heine, et al.** *Density-functional based tight-binding : an approximate DFT method.* Journal of the Brazilian Chemical Society, volume 20, 7 :p. 1193, 2009.
- J. Oomens, B. G. Sartakov, A. G. G. M. Tielens, et al.** *Gas-Phase Infrared Spectrum of the Coronene Cation.* Astrophysical Journal, volume 560 :pp. L99–L103, 2001.
- J. Oomens, A. J. A. van Roij, G. Meijer, et al.** *Gas-Phase Infrared Photodissociation Spectroscopy of Cationic Polyaromatic Hydrocarbons.* Astrophysical Journal, volume 542 :pp. 404–410, 2000.
- R. Parr and W. Yang.** *Density Functional Theory of Atoms and Molecules.* Oxford University Press, New York, 1989.
- C. Pech, C. Joblin, and P. Boissel.** *The profiles of the aromatic infrared bands explained with molecular carriers.* Astronomy and Astrophysics, volume 388 :pp. 639–651, 2002.
- E. Peeters, L. J. Allamandola, D. M. Hudgins, et al.** *The unidentified infrared features after ISO.* In **A. N. Witt, G. C. Clayton, & B. T. Draine**, editor, *Astrophysics of Dust*, volume 309 of *Astronomical Society of the Pacific Conference Series*, pp. 141–+. 2004.

- E. Peeters, S. Hony, C. Van Kerckhoven, et al.** *The rich 6 to 9 μm spectrum of interstellar PAHs.* *Astronomy and Astrophysics*, volume 390 :pp. 1089–1113, 2002a.
- E. Peeters, A. G. G. M. Tielens, C. van Kerckhoven, et al.** *ISO Spectroscopy of PAH Features.* In **P. Crowther**, editor, *Hot Star Workshop III : The Earliest Phases of Massive Star Birth*, volume 267 of *Astronomical Society of the Pacific Conference Series*, pp. 403–+. 2002b.
- T. Pino, E. Dartois, A.-T. Cao, et al.** *The 6.2 μm band position in laboratory and astrophysical spectra : a tracer of the aliphatic to aromatic evolution of interstellar carbonaceous dust.* *Astronomy and Astrophysics*, volume 490 :pp. 665–672, 2008.
- J.-P. Piquemal, N. Gresh, and C. Giessner-Prettre.** *Improved formulas for the calculation of the electrostatic contribution to the intermolecular interaction energy from multipolar expansion of the electronic distribution.* *Journal of Physical Chemistry A*, volume 107, 48 :pp. 10353–10359, 2003.
- O. Pirali, M. Vervloet, G. Mulas, et al.** *High-resolution infrared absorption spectroscopy of thermally excited naphthalene. measurements and calculations of anharmonic parameters and vibrational interactions.* *Physical Chemistry Chemical Physics*, volume 11, 18 :pp. 3443–3454, 2009.
- J. Pitarch-Ruiz, S. Evangelisti, and D. Maynau.** *Ab initio study of the C_{60}^+Na system.* *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM*, volume 681, 1-3 :pp. 203 – 207, 2004. ISSN 0166-1280.
- J. Pitarch-Ruiz, S. Evangelisti, and D. Maynau.** *Does a sodium atom bind to C_{60} ?* *Journal of Chemical Theory and Computation*, volume 1, 6 :pp. 1079–1082, 2005. ISSN 1549-9618.
- J. A. Pople and R. K. Nesbet.** *Self-consistent orbitals for radicals.* *Journal of Chemical Physics*, volume 22 :p. 571, 1954.
- D. Porezag, T. Frauenheim, T. Köhler, et al.** *Construction of tight-binding-like potentials on the basis of density-functional theory : Application to carbon.* *Physical Review B*, volume 51 :p. 12947, 1995.
- B. P. Pozniac and R. C. Dunbar.** *Monomer and dimer complexes of coronene with atomic ions.* *Journal of the American Chemical Society*, volume 119 :pp. 10,439–10,445, 1997.
- R. Ramírez, T. López-Ciudad, P. K. P, et al.** *Quantum corrections to classical time-correlation functions : Hydrogen bonding and anharmonic floppy modes.* *Journal of Chemical Physics*, volume 121, 9 :pp. 3973–3983, 2004.
- M. Rapacioli, F. Calvo, C. Joblin, et al.** *Formation and destruction of polycyclic aromatic hydrocarbon clusters in the interstellar medium.* *Astronomy and Astrophysics*, volume 460 :pp. 519–531, 2006.

- M. Rapacioli, C. Joblin, and P. Boissel.** *Spectroscopy of polycyclic aromatic hydrocarbons and very small grains in photodissociation regions.* *Astronomy and Astrophysics*, volume 429 :pp. 193–204, 2005.
- M. Rapacioli, F. Spiegelman, D. Talbi, et al.** *Correction for dispersion and coulombic interactions in molecular clusters with density functional derived methods : Application to polycyclic aromatic hydrocarbon clusters.* *Journal of Chemical Physics*, volume 130, 24 :244304, 2009.
- P. Ren and J. W. Ponder.** *Polarizable atomic multipole water model for molecular mechanics simulation.* *Journal of Physical Chemistry B*, volume 107, 24 :pp. 5933–5947, 2003.
- A. M. Ricks, G. E. Douberly, and M. A. Duncan.** *The Infrared Spectrum of Protonated Naphthalene and Its Relevance for the Unidentified Infrared Bands.* *Astrophysical Journal*, volume 702 :pp. 301–306, 2009.
- I. Ristorcelli and A. Klotz.** *Organometallic catalysis for aromatic molecules formation in carbon rich envelopes.* *Astronomy and Astrophysics*, volume 317 :pp. 962–967, 1997.
- M. Rodriguez and R. H. Rubin.** *Astrophysical Journal*, volume 626 :pp. 900–, 2005.
- B. O. Roos.** *Advances in Chemical Physics*, volume 69 :p. 399, 1987.
- C. C. J. Roothan.** *New developments in molecular orbital theory.* *Reviews of Modern Physics*, volume 23 :p. 69, 1951.
- C. C. J. Roothan.** *Self-consistent field theory for open shells of electronic systems.* *Reviews of Modern Physics*, volume 32 :p. 179, 1960.
- D. Rouan, A. Leger, A. Omont, et al.** *Physics of the rotation of a PAH molecule in interstellar environments.* *A&A*, volume 253 :pp. 498–514, 1992.
- G. Seifert, D. Porezag, and T. Frauenheim.** *International Journal of Qualitative Methods*, volume 58 :pp. 185–192, 1996.
- K. Sellgren.** *The near-infrared continuum emission of visual reflection nebulae.* *Astrophysical Journal*, volume 277 :pp. 623–633, 1984.
- K. Sellgren, M. W. Werner, J. G. Ingalls, et al.** *C₆₀ in Reflection Nebulae.* *ApJ*, volume 722 :pp. L54–L57, 2010.
- G. Serra, B. Chaudret, Y. Saillard, et al.** *Organometallic chemistry in the interstellar medium. I - Are organometallic reactions efficient processes in astrochemistry?* *Astronomy and Astrophysics*, volume 260 :pp. 489–493, 1992.

- M. Shiga and A. Nakayama.** *Ab initio path integral ring polymer molecular dynamics : Vibrational spectra of molecules.* Chemical Physics Letters, volume 451, 4-6 :pp. 175 – 181, 2008. ISSN 0009-2614.
- A. Simon and C. Joblin.** *Thermochemistry and infrared spectroscopy of neutral and cationic Fe-PAH complexes of astrophysical interest : fundamental density functional theory studies.* Journal of Physical Chemistry A, volume 111 (39) :pp. 9,745–9,755, 2007.
- A. Simon and C. Joblin.** *Photodissociation of $[Fe_x(C_{24}H_{12})_y]^+$ complexes in the PIRENEA setup : Iron-polycyclic aromatic hydrocarbon clusters as candidates for very small interstellar grains.* Journal of Physical Chemistry A, volume 113, 17 :pp. 4878–4888, 2009.
- A. Simon, C. Joblin, N. Polfer, et al.** *Infrared spectroscopy of $[XFeC_{24}H_{12}]^+$ ($X = C_5H_5, C_5(CH_3)_5$) complexes in the gas phase : Experimental and computational studies of astrophysical interest.* Journal of Physical Chemistry A, volume 112, 37 :pp. 8551–8560, 2008. PMID : 18729347.
- O. Sinanoğlu.** Proceedings of the Royal Society A, volume 260 :p. 379, 1961.
- O. Sinanoğlu.** *Many-electron theory of atoms and molecules. i. shells, electron pairs vs many-electron correlations.* Journal of Chemical Physics, volume 36, 3 :pp. 706–717, 1962.
- T. P. Snow, V. Le Page, Y. Keheyan, et al.** *The interstellar chemistry of paha cations.* Nature, volume 391, 6664 :pp. 259–260, 1998.
- R. Srinivas, J. Hrusak, D. Suelzle, et al.** *Experimental and theoretical characterization of isomeric adduct ions of silicon radical cation and benzene and their neutral counterparts.* Journal of the American Chemical Society, volume 114, 8 :pp. 2802–2806, 1992.
- J. Szczepanski, H. Wang, M. Vala, et al.** *Infrared Spectroscopy of Gas-Phase Complexes of Fe^+ and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecules.* Astrophysical Journal, volume 646 :pp. 666–680, 2006.
- J. D. Thompson, C. J. Cramer, and D. G. Truhlar.** *Parameterization of Charge Model 3 for AM1, PM3, BLYP, and B3LYP.* J. Comp. Chem., volume 24 :pp. 1291–1304, 2003.
- A. G. G. M. Tielens.** *Interstellar Depletions and the Life Cycle of Interstellar Dust.* Astrophysical Journal, volume 499 :pp. 267–+, 1998.
- A. G. G. M. Tielens.** *Interstellar Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecules.* Annual Review of Astronomy and Astrophysics, volume 46 :pp. 289–337, 2008.
- F. Useli-Bacchitta.** *Photophysique des molécules polycycliques aromatiques hydrogénées d'intérêt interstellaire avec l'expérience PIRENEA.* Université de Toulouse, 2007.

- F. Useli-Bacchitta, A. Bonnamy, G. Mulas, et al.** *Visible photodissociation spectroscopy of pah cations and derivatives in the PIRENEA experiment.* Chemical Physics, volume 371, 1-3 :pp. 16 – 23, 2010. ISSN 0301-0104.
- B. van Dienenhoven, E. Peeters, C. Van Kerckhoven, et al.** *The profiles of the 3-12 micron polycyclic aromatic hydrocarbon features.* Astrophysical Journal, volume 611 :pp. 928–939, 2004.
- N. T. Van-Oanh, P. Parneix, and P. Brechignac.** *Intramolecular anharmonicity in the naphthalene molecule : thermodynamics and spectral effects.* Physical Chemistry Chemical Physics, volume 7, 8 :pp. 1779–1784, 2005. ISSN 1463-9076.
- J. Čížek.** *On the correlation problem in atomic and molecular systems. calculation of wavefunction components in ursell-type expansion using quantum-field theoretical methods.* Journal of Chemical Physics, volume 45, 11 :pp. 4256–4266, 1966.
- L. Verlet.** *Computer "experiments" on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules.* Physical Review, volume 159, 1 :p. 98, 1967.
- F. Vigne-Maeder and P. Claverie.** *The exact multicenter multipolar part of a molecular charge distribution and its simplified representations.* Journal of Chemical Physics, volume 88, 8 :pp. 4934–4948, 1988.
- C. Waelkens, H. Van Winckel, L. B. F. M. Waters, et al.** *Variability and nature of the binary in the Red Rectangle nebula.* Astronomy and Astrophysics, volume 314 :pp. L17–L20, 1996.
- J. C. Weingartner and B. T. Draine.** *Interstellar depletion onto very small dust grains.* Astrophysical Journal, volume 517 :pp. 292–, 1999.
- D. C. B. Whittet,** editor. *Dust in the galactic environment.* 2003.
- P. Winget, T. J. D., J. D. Xidos, et al.** *Charge Model 3 : A Class IV Charge Model Based on Hybrid Density Functional Theory with Variable Exchange.* Journal of Physical Chemistry A, volume 106 :pp. 10707–10717, 2002.

Résumé

Une des découvertes majeures de l'astronomie infrarouge est la présence de molécules polycycliques aromatiques hydrogénées dans les milieux interstellaires et circumstellaires. Ces macromolécules, porteuses des Bandes Aromatiques Infrarouges (AIB) qui illuminent de nombreux objets interstellaires, jouent un rôle essentiel dans la physique et la chimie de ces milieux. L'hypothèse d'une chimie organométallique impliquant ces macromolécules et les éléments lourds tels que le fer, le silicium et le magnésium a été proposée pour expliquer à la fois la forte déplétion de ces éléments dans la phase gazeuse du milieu interstellaire diffus et les variations observées des AIB.

Ce travail de thèse a d'abord permis d'obtenir les propriétés structurales, énergétiques et vibrationnelles de complexes π [SiPAH]^{0/+} d'intérêt astrophysique, en combinant calculs de structure électronique *ab initio* et basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Les espèces porteuses des AIB étant vibrationnellement excitées, l'influence de la température sur les modes de vibration caractéristiques des complexes [SiPAH]⁺ a ensuite été évalué par des simulations de dynamique moléculaire Born-Oppenheimer.

Enfin, des résultats expérimentaux préliminaires sur la réactivité du système {Si⁺ ; C₂₄H₁₂} ont été obtenus avec le dispositif PIRENEA, un piège à ion dédié à l'astrochimie. Les complexes- π [SiC₂₄H₁₂]⁺ ont été formés efficacement et un mécanisme d'isomérisation original a été proposé à l'aide de calculs DFT.

Abstract

The presence of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in interstellar and circumstellar regions is one of the major discoveries of the infrared astronomy. These macromolecules, which are responsible for the aromatic infrared bands (AIBs) that illuminate numerous interstellar objects, play an essential role in the physics and chemistry of these media. The hypothesis of an organometallic chemistry that involves these macromolecules and heavy elements such as iron, silicon or magnesium has been proposed to account for both the strong depletion of these element in the gas phase of the diffuse interstellar medium and the variations observed in the AIBs.

The work in this thesis has uncovered the structural, energetic and vibrational properties of $[\text{SiPAH}]^{0/+}$ π -complexes of astrophysical interest by combining *ab initio* and density functional theory (DFT) approaches to the calculations of electronic structure.

Since the species responsible for the AIBs are vibrationally excited, the influence of temperature on the characteristic vibration modes of $[\text{SiPAH}]^+$ complexes has been evaluated by Born-Oppenheimer molecular dynamics simulations.

Preliminary experimental results on the reactivity of the system $\{\text{Si}^+ ; \text{C}_{24}\text{H}_{12}\}$ have been obtain with the PIRENEA set-up, an ion trap dedicated to astrochemistry. $[\text{SiPAH}]^+$ π -complexes were formed efficiently and a novel isomerization mechanism has been proposed based on DFT calculations.