

# PREAMBULE

Suite à mon DEA, où j'ai donné ma préférence à un sujet de « calcul et visualisation d'enveloppes de molécules » plutôt qu'à un sujet lié au développement de méthodes, mon expérience scientifique s'est toujours ensuite orientée vers la réactivité chimique et par extension au calcul de constantes de vitesse (doctorat). Ma thèse et mon recrutement en 1998, dans le « Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique » (GSMA) UMR CNRS 6089, m'ont fortement rapproché d'un autre théoricien et ami : F. Bohr. Nous avons ensemble monté dans cette unité une petite équipe de chimie théorique appliquée à des problèmes de réactivité et cinétique d'intérêt atmosphérique.

La création de cette équipe a requis un investissement important, et tout d'abord technique, puisqu'il a fallu installer et administrer l'ensemble de nos outils de travail, inexistant dans notre unité expérimentale. Je tenais à signaler cet aspect, très coûteux en temps, sans toutefois y revenir dans la suite de ce mémoire, car ne présentant qu'un intérêt informatique. La date de publication de nos premiers résultats purement cinétiques (2000) donne une mesure du chemin parcouru.

Au cours de cette première période, impliquant la mise en place de la méthodologie nécessaire à une étude théorique cinétique, une rencontre très importante pour notre équipe a été la rencontre avec P. Devolder, directeur de recherche CNRS à Lille, et désirant intégrer des considérations théoriques dans ses recherches cinétiques expérimentales sur le radical méthoxyle. Je suis heureux d'avoir ici l'occasion de le remercier pour l'enrichissement résultant de cette interaction « expérience-théorie », et de nous avoir mis ensuite en contact avec S. Dobe, expérimentateur à Budapest, prolongeant fortement la fécondité de cette interaction en nous impliquant dans l'étude d'une réaction examinée par de nombreux groupes internationaux.

Du point de vue méthodologique, je retiens deux étapes clefs. En fin de thèse (1996) tout d'abord, mon apprentissage à Strasbourg, auprès de C. Daniel, de méthodes quantiques sophistiquées (MRCI, CASPT2) qui nous ont permis de hausser considérablement la précision de nos calculs cinétiques. Plus récemment, mon apprentissage à Bordeaux (2003), auprès de F. Caralp, du modèle cinétique RRKM, élargit notre champ d'applications aux réactions dépendant de la pression. Je tiens à les remercier ici pour leur accueil et leur disponibilité.

Tout au long de ces années, nous avons été amenés à écrire un logiciel dédié entre autre au calcul d'une constante de vitesse. Ce logiciel (KISTHEP) distribué gratuitement sur le Web, fait l'amalgame de nos connaissances acquises à trois niveaux : chimie quantique, thermodynamique statistique et cinétique. Il concrétise finalement notre intégration à deux communautés : celle des chimistes théoriciens, et celle des « cinéticiens ». J'ai tenu à consacrer un chapitre à ce travail qui représente en soi bien plus qu'une étude et qui nécessite un suivi permanent à destination des utilisateurs.

Ce préambule me donne l'occasion de remercier toutes les personnes qui m'ont accompagné au cours de mon travail de recherche et d'enseignement. Je suis particulièrement reconnaissant au Pr J.L Rivail pour l'attention qu'il a portée à mon parcours depuis le début, c'est à dire mon passage en DEA dans son laboratoire. Le travail de recherche étant un travail d'équipe, il me semble important de citer et remercier les personnes ayant participé aux travaux théoriques présentés dans ce mémoire :

Philippe Aplin-court

Sébastien Canneaux

Thibaud Cours

Nathalie Sokolowski-Gomez

avec une attention particulière à Frédéric Bohr pour son appui et sa grande disponibilité à écouter et à discuter sur tous sujets d'enseignement et de recherche.

Enfin, je tiens à remercier mon épouse Christine qui par son soutien constant et sa patience m'a donné la sérénité nécessaire à la réalisation de ce travail.

---

TABLE DES MATIERES

---

-	<b>1. Etat civil, Coursus, Collaborations et Production scientifiques .....</b>	<b>7</b>
	1.1 Coursus.....	7
	1.2 Collaborations scientifiques .....	8
	1.3 Production scientifique.....	8
-	<b>2. Enseignement, activités collectives et encadrement de recherche .....</b>	<b>16</b>
	2.1 Activités d'enseignement .....	16
	2.2 Administration.....	17
	2.3 Encadrement de stages et codirection de recherche .....	17
-	<b>3. Activité scientifique .....</b>	<b>19</b>
	« Et si la chimie théorique n'existait pas ? ».....	19
	3.1 Etudes méthodologiques sur des problèmes de réactivité d'intérêt atmosphérique.....	19
	3.1.1 Considérations structurales et thermodynamiques .....	20
	3.1.2 Aspects cinétiques et spectroscopiques.....	30
	A - Cinétique de réactions thermiques .....	31
	B - Cinétique et spectroscopie.....	40
	3.1.3 Conclusions et perspectives .....	45
	3.2 « Expériences d'ordinateur » : relation expérience – théorie.....	48
	3.2.1 Expérience et calcul théorique : deux approches complémentaires .....	48
	3.2.2 Quand il y a contradiction entre calcul théorique et expérimentation.....	54
	3.2.3 Conclusions et perspectives .....	59
	3.3 Rôle des complexes dans les réactions bimoléculaires .....	61
	3.4 KISTHEP 1996-2003: un logiciel dédié au calcul de constantes de vitesse.....	68
-	<b>4. Perspectives et conclusion.....</b>	<b>74</b>
-	<b>5. Annexes .....</b>	<b>80</b>

Figure 1 Evolution de l'énergie potentielle d'un système au cours de plusieurs transformations successives.....	21
Figure 2 Représentation schématique des premières transformations dans la dégradation de COV (R-H).....	22
Figure 3 Structure du premier intermédiaire $\text{CH}_3\text{O}_4\text{CH}_3$ dans la réaction mutuelle du radical $\text{CH}_3\text{O}_2$ .....	23
Figure 4 Températures et pressions de l'atmosphère.....	25
Figure 5 Comparaison théorie/expérience de la constante d'équilibre $K_{\text{eq}}=f(T)$ pour $\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ .....	26
Figure 6 Illustration de l'erreur commise ( $\Delta E_{1/2} - \Delta E_1$ ) dans la méthodologie « dual level ».....	32
Figure 7 Fréquence d'utilisation des méthodes de chimie théorique dans les deux niveaux de 69 « dual level » (indépendamment de l'autre niveau) relevés dans notre domaine entre 2001 et 2003.....	33
Figure 8 Courbes de fall-off de la réaction de dissociation $\beta$ -C-H à 298 K pour les trois radicaux alcoyles: $\text{HOCH}_2\text{O}\cdot$ , $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}\cdot$ et $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{O}\cdot$ , et pour la réaction d'isomérisation 1,6 du radical $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{O}\cdot$ .....	35
Figure 9 Mise en évidence d'une interaction intramoléculaire à longue distance dans le radical $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{O}\cdot$ .....	38
Figure 10 Composante $\mu_x$ du moment dipolaire de $\text{H}_2\text{S}$ au niveau CASPT2.....	41
Figure 11 Energie potentielle de l'état fondamental et des quatre premiers états excités de $\text{H}_2\text{COO}$ pendant l'élongation O-O.....	43
Figure 12 Etapes de la recherche expérimentale.....	49
Figure 13 Mise en évidence d'interactions intermoléculaires à longue distance dans l'état de transition de la réaction d'abstraction: $\text{H}_2\text{CO} + \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{HCO} + \text{CH}_3\text{OH}$ (géométrie MP2/ANO).....	50
Figure 14 Enthalpie libre standard (298K, CASPT2//HF) relative des états de transition pour les voies concurrentes d'abstraction et d'addition : $\text{CH}_3\text{O} + \text{RH} \rightarrow$ produits (RH=cyclohexane, cyclohexène, cyclohexadiène).....	52
Figure 15 Représentation d'Arrhénius de la constante globale de vitesse de la réaction $\text{OH} + \text{acétone} \rightarrow$ produits.....	54
Figure 16 Profil d'énergie potentielle (kcal/mol) pour la réaction $\text{OH} + \text{acétone}$ au niveau CCSD(T)/6-311G(d,p)//MP2/6-31G(d,p) (bleu=voie d'abstraction ; rouge=voie d'addition-élimination ; noir=abstraction-élimination).....	55
Figure 17 Mécanisme choisi par R.K. Talukdar et coll. pour modéliser la cinétique de la réaction $\text{OH} + \text{acétone}$ et impliquant le complexe pré-réactif MC1a Figure 16 (liaison hydrogène : 1,93 Å (MP2/6-31G(d,p) ).....	56
Figure 18 Illustration du mode d'action d'une liaison hydrogène sur la cinétique d'une réaction.....	62
Figure 19 Mécanisme choisi par Alvarez-Idaboy et coll. pour modéliser la cinétique de la réaction $\text{H}_2\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$ .....	63
Figure 20 Rôle d'un complexe pré-réactif, formé sans barrière, sur la cinétique d'une réaction bimoléculaire.....	64
Figure 21 Ouverture de nouvelles voies réactionnelles à partir du complexe 2 mis en évidence par Ghigo et coll. dans la réaction mutuelle du radical $\text{CH}_3\text{O}_2$ ; mise en évidence d'interactions intermoléculaires à longue distance (2,8 Å).....	66
Figure 22 Aperçu de l'interface graphique du logiciel KISTHEP.....	69
Figure 23 Hiérarchie de classes des processus implémentés dans KISTHEP.....	70

<b>Figure 24 Hiérarchie de classes des systèmes chimiques et constantes de vitesse programmés dans KISTHEP .....</b>	<b>71</b>
<b>Figure 25 Molécule d'éthanol au voisinage d'une « surface d'eau » (502 molécules d'eau) ; image tirée d'une simulation de dynamique moléculaire réalisée au laboratoire par S. Canneaux. ....</b>	<b>75</b>

## Sigles utilisés

ANO	<b>A</b> tomic <b>N</b> atural <b>O</b> rbitals
B3LYP	<b>B</b> ecke (3 parameters) – <b>L</b> ee - <b>Y</b> ang - <b>P</b> arr (du nom des auteurs de la méthode)
BAC-MP4	<b>B</b> ond <b>A</b> dditive <b>C</b> orrection <b>MP4</b>
CASPT2	<b>C</b> omplete <b>A</b> ctive <b>S</b> pace <b>P</b> erturbation <b>T</b> heory <b>2<sup>nd</sup></b> Order
CASSCF	<b>C</b> omplete <b>A</b> ctive <b>S</b> pace <b>SCF</b>
CBS	<b>C</b> omplete <b>B</b> asis <b>S</b> et method
CCSD(T)	<b>C</b> oupled <b>C</b> luster using <b>S</b> ingle and <b>D</b> ouble excitations (with <b>T</b> riple excitations estimated by a perturbative treatment)
CI	<b>C</b> onfiguration <b>I</b> nteraction
COV	<b>C</b> omposé <b>O</b> rganique <b>V</b> olatile
DFT	<b>D</b> ensity <b>F</b> unctional <b>T</b> heory
G2	<b>G</b> aussian-2 <b>T</b> heory
HF	<b>H</b> artree- <b>F</b> ock (du nom des auteurs de la méthode)
HF-DFT	<b>H</b> artree- <b>F</b> ock- <b>DFT</b>
IRC	<b>I</b> ntrinsic <b>R</b> eaction <b>C</b> oordinate
MC	<b>M</b> olecular <b>C</b> omplex
MP2,MP4	<b>M</b> öller- <b>P</b> lesset <b>P</b> erturbation <b>T</b> heory ( <b>2<sup>nd</sup></b> or <b>4<sup>th</sup></b> order) (du nom des auteurs de la méthode)
MRCI	<b>M</b> ulti <b>R</b> eference <b>C</b> onfiguration <b>I</b> nteraction
ONIOM	<b>O</b> ur own <b>N</b> -layered <b>I</b> ntegrated molecular <b>O</b> rbital and molecular <b>M</b> echanics method
QM/MM	<b>Q</b> uantum <b>M</b> echanic / <b>M</b> olecular <b>M</b> echanic
SCF	<b>S</b> elf <b>C</b> onsistent <b>F</b> ield
SEP	<b>S</b> urface d' <b>E</b> nergie <b>P</b> otentielle
RRKM	<b>R</b> ice <b>R</b> amsperger <b>K</b> assel <b>M</b> arcus (du nom des auteurs de la méthode)
TST	<b>T</b> ransition <b>S</b> tate <b>T</b> heory
VTST	<b>V</b> ariational <b>TST</b>
ZCT	<b>Z</b> ero <b>C</b> urvature <b>T</b> unneling

---

## - 1. Etat civil, Cursus, Collaborations et Production scientifiques

---

Eric Henon  
Maître de Conférences  
Université de Reims Champagne-Ardenne  
Groupe de Spectrométrie Moléculaire Atmosphérique  
UMR CNRS 6089 – UFR Sciences, BP 1039  
51687 Reims Cedex 2

16, rue César Poulain – 51100 Reims  
date et lieu de naissance : 06/09/1967  
Charleville-Mézières(08)  
marié, un enfant  
Nationalité française

eric.henon@univ-reims.fr  
tél. 03 26 91 32 33

### 1.1 Cursus

- 1998–** **Maître de Conférences** à l'Université de Reims Champagne-Ardenne, classe normale
- 1995-98** **Boursier de la région** Champagne-Ardenne, **Doctorat** obtenu en **1997**, Mention très honorable avec les félicitations du jury: «*Calcul théorique de constantes de vitesse de réactions thermiques, pour un comportement réel des gaz. Application à l'étude de réactions élémentaires dans les domaines de la combustion et de l'atmosphère*»
- 1993-95 Interruption pour raisons de santé
- 1992-93** **Scientifique du Contingent**, Lab. de Chimie Théorique du DRP (Paris VI): direction : Pr S. Odier, programme de recherche sur l'effet haute pression influençant la cinétique chimique de réactions de détonation.
- 1991-92** **Maître auxiliaire** en informatique à temps partiel / **Recherche** au Lab. de Chimie Théorique (Nancy I), direction : Pr J.L. Rivail: écriture d'un logiciel de calcul d'enveloppes de molécules et interfaçage graphique.
- 1990-91** **Contrat DRET Jeune chercheur** au Laboratoire de Chimie Théorique du DRP (Paris VI): *Etude de réactivité concernant la décomposition explosive de l'azoture d'hydrogène, par les méthodes quantiques MP2, MP4, BAC-MP4, DFT X $\alpha$* . Direction: Pr S. Odier
- Juin 1990** **D.E.A** (AB) de Chimie Informatique et Théorique, *Calculs d'enveloppe de molécules*, **D.H.E.R.I.**, Direction: Pr J.L Rivail,
- Juin 1989** **Maîtrise:** (B) Chimie, Université de Reims, Major de promotion
- Juin 1988** **Licence:** (AB) Chimie, Université de Reims,
- Juin 1987** **DEUG B:** (AB) mention chimie -Université de Reims

Formations complémentaires -----

- Sept. **2002** **Atelier de formation** calculateur Reims/CINES, programmation parallèle MPI
- Sept. **1997** **Atelier de formation** CNRS-CEA, «Physico-Chimie des états électroniques excités», ASPET-France
- Sept. **1991** 2<sup>ème</sup> **Université d'été de Physico-Chimie Théorique**, «Fondements, Méthodes, Applications à la Structure et à la Réactivité Moléculaires», BOMBANNES-France.

## 1.2 Collaborations scientifiques

Sur le thème « Réactivité et Cinétique Chimiques en phase gazeuse »

### Nationales :

- 1997- Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion, Université de Lille
- 1998- Laboratoire de Chimie Théorique, Université de Nancy I
- 2003- Laboratoire de Physico Chimie Moléculaire, Université de Bordeaux I

### Internationales:

- 1995-1999 Department of Physics and Theoretical Chemistry, University of Mexico
  
- 1999- Chemical Research Center, Budapest, Hungarian Academy of Sciences, Hongrie

## 1.3 Production scientifique

- ✓ **Referee :**
  - **6 articles** référés pour le journal *J. Mol. Struct.* (THEOCHEM)
  - **1 article** référé pour le journal *Theoretical Chemistry Accounts*
- ✓ **15 articles : 12** articles parus (1 sous presse) dans des revues avec comité de lecture, **3** actes de congrès avec comité de lecture
- ✓ **2 Logiciels** dont un publié sur Internet (<http://www.univ-reims.fr/Labos/GSMA/siteKisthep>)
- ✓ **7 Communications orales, 1 séminaire invité**
- ✓ **20 Posters**
- ✓ **Coorganisateur** de la seconde rencontre des Chimistes Théoriciens du Grand-Est (octobre 1999)

### Logiciel

**KI**netic and **ST**atistical **THE**rmodynamical **P**ackage (KISTHEP), version 1.0, année 2003

<http://www.univ-reims.fr/Labos/GSMA/siteKisthep>

Calcul des fonctions de partition thermodynamiques pour des molécules, et des grandeurs cinétiques (barrières d'activation et constantes de vitesse) pour des réactions thermiques en phase gazeuse. Théories statistiques cinétiques de l'état de transition (TST) et RRKM disponibles.

\*  
( Corresponding author)

- 1- **E. Henon**\*, T. Cours, and V.I.G. Tyuterev, *A CASPT2 study of the dipole moment surfaces of hydrogen sulphide molecule*, Chem. Phys. Lett. 367 (2003) 284.
- 2- **E. Henon**\*, S. Canneaux, F. Bohr and S. Dobé, *Features of the potential energy surface for the reaction of OH radical with acetone*, Phys. Chem. Chem. Phys. 5 (2003) 333.
- 3- P. Aplincourt, **E. Henon**\*, F. Bohr\* and M.F. Ruiz-Lopez\*, *Theoretical study of photochemical processes involving singlet states of formaldehyde carbonyl oxide in the atmosphere*, Chemical Physics 285 (2002) 221.
- 4- G. Vasvari, I. Szilagyi, A. Bencsura, S. Dobe\*, T. Berces, **E. Henon**\*, S. Canneaux, and F. Bohr, *Reaction and complex formation between OH radical and acetone*, Phys. Chem. Chem. Phys. 3 (2001) 551.
- 5- N. Gomez\*, **E. Henon**, F. Bohr and P. Devolder, *Rate Constants for the Reactions of CH<sub>3</sub>O with Cyclohexane, Cyclohexene, and 1,4-Cyclohexadiene: Variable Temperature Experiments and Theoretical Comparison of Addition and H-Abstraction Channels*, J. Phys. Chem. A 105 (2001) 11204.
- 6- **E. Henon**\* and F. Bohr, *Theoretical study of the H-abstraction reaction of the CH<sub>3</sub>O radical with formaldehyde*, Chem. Phys. Lett. 342 (2001) 659.
- 7- **E. Henon**\* and F. Bohr, *Comparative ab initio MO investigation on the reactivity of the three NH(*a*<sup>1</sup>Δ), NH(*X*<sup>3</sup>Σ) and NH<sub>2</sub> (*X*<sup>2</sup>B<sub>1</sub>) radical species in their bimolecular abstraction reaction with the HN<sub>3</sub> molecule», J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 531 (2000) 283.*

- 8- F. Bohr, **E. Henon**, I. Garcia and M. Castro<sup>\*</sup>, *Theoretical Study of the Peroxy Radicals RO<sub>2</sub> Self Reaction: Structures and Stabilization Energies of the intermediate RO<sub>4</sub>R for various R.*, Int. J. Quantum Chem., 75 (1999) 671.
- 9- F. Bohr<sup>\*</sup> and **E. Henon**, *Comparison of various quantum chemistry methods for the computation of equilibrium constants.*, J. Phys. Chem A, 102 (1998) 4857-4862.
- 10- **E. Henon**, F. Bohr<sup>\*</sup>, A. Chakir and J. Brion, *Theoretical study of the Methyl-Peroxy Self-Reaction: the Intermediate Structure.*, Chem. Phys. Lett. 264 (1997) 557.
- 11- **E. Henon**<sup>\*</sup>, F. Bohr, N. Sokolowski-Gomez and F. Caralp, *Degradation of three oxygenated alkoxy radicals of atmospheric interest: HOCH<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>O : RRKM theoretical study of the β-C—H bond dissociation and the 1,6 isomerisation kinetics*, PCCP, 5 (2003) 5431.

#### Article sous presse

- 12- S. Canneaux, **E. Henon**, F. Bohr<sup>\*</sup>, S. Dobé, *Theoretical study of the mechanism for the reaction Acetone+OH towards the formation of methanol*, React. Kinet. Catal. Letters.

#### Proceedings de congrès

- 13- F. Bohr, J. Brion, B. Delcroix, P. Devolder, C. Fittschen, N. Gomez and **E. Henon**, *Abstraction reactions of the CH<sub>3</sub>O radical with formaldehyde and acetaldehyde: experimental and molecular orbital studies*, Proceedings of EUROTRAC Symposium 98, P.M. Borrell and P. Borrell EDS, pg 158 (1999).
- 14- F. Bohr, J. Brion, A. Chakir, D. Daumont, **E. Henon** and J. Malicet, *Kinetic Study of (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(OH)CH<sub>2</sub> O<sub>2</sub>: UV Spectrum and Self-Reaction Kinetic.*, Proceedings of the first Workshop of the EUROTRAC-2 Subproject «Chemical Mechanism Development, (CMD), M. Ammann and R. Lorenzen EDS, (1997).

- 15- **E. Henon**, M. Blain et S. Odiot, *Cinétiques de réactions chimiques engagées dans la décomposition explosive de  $HN_3$* , Working Day on Detonation, Revue Scientifique et Technique de la Défense - premier trimestre **1992**.

#### Communications ORALES

- 1- **E. Henon**, N. Sokolowski-Gomez, F. Bohr, F. Caralp, *Décomposition de trois radicaux alcoyles oxygénés d'intérêt atmosphérique:  $HOCH_2O$ ,  $CH_3OCH_2O$ ,  $CH_3OCH_2OCH_2O$ : étude théorique RRKM de la cinétique de dissociation C-H*, Réunion annuelle du groupe de cinétique et photochimie en phase gazeuse, Orléans, France, 4-5 juin **2003**.
- 2- **E. Henon**, S. Canneaux, F. Bohr, S. Dobé, *Caractéristiques de la SEP pour la réaction de OH avec l'acétone*, Réunion annuelle du groupe de cinétique et photochimie en phase gazeuse, Paris, 4 juin **2002** et Congrès Grand-Est SFC, Reims, 15-16 janvier **2003**
- 3- **E. Henon**, F. Bohr, S. Canneaux, S. Dobe, *Etude théorique du mécanisme de la réaction atmosphérique:  $OH+acétone \rightarrow produits$* , 3ème Rencontre des Chimistes Théoriciens du Grand Est, Strasbourg, 4 mai **2001**  
et  
Réunion annuelle du groupe de cinétique et photochimie en phase gazeuse, Lille, France, 11-12 juin **2001**.
- 4- P. Aplincourt, **E. Henon**, F. Bohr, et M. F. Ruiz-Lopez, *Chimie et photochimie atmosphérique de l'oxyde de carbone  $H_2CO$ : Etude de quelques processus unimoléculaires et bimoléculaires*, Deuxième Réunion des Chimistes Théoriciens du Grand Est, Reims, 15 octobre **1999**.
- 5- **E. Henon**, F. Bohr, *Comparative ab initio MO investigation on the reactivity of the three  $NH(a^1\Delta)$ ,  $NH(X^3\Sigma)$  and  $NH_2(X^2B_1)$  radical species in their bimolecular abstraction reaction with the  $HN_3$  molecule*, Workshop of Young Theoretical Reaction Kineticists, Budapest, 10 Sept. **1999**.

- 6- **E. Henon**, F. Bohr, A. Chakir et J. Brion, «Etude théorique de la cinétique de réactions radicalaires», Reims, *Journée Régionale de la Société Française de Chimie (SFC)*, 28 Mars **1996**.
- 7- **E. Henon**, M. Blain and S. Odier, «Chemical kinetic study of reactions in the explosive decomposition process of  $\text{HN}_3$ », *Working Day on Detonation*, PARIS, 6 juin **1991**.

#### Séminaire invité

- 1- **E. Henon**, « Etude théorique de plusieurs réactions élémentaires impliquées dans le processus de décomposition explosive de l'azoture d'hydrogène  $\text{HN}_3$  », CNRS-LCSR - Université d'Orléans, 16 Novembre **1992**.

#### Posters

- 1- E. Thiriou, S. Canneaux, **E. Henon**, F. Bohr, *Etude théorique de la réactivité des radicaux alcoxy hydrocarbonés et oxygénés : comparaisons des voies d'isomérisation et de décomposition C-H*, 4<sup>ème</sup> Rencontre des Théoriciens du Grand Est, Nancy, 19 septembre **2003**.
- 2- **E. Henon**, N. Sokolowski-Gomez, F. Bohr, F. Caralp, *Degradation of three oxygenated alkoxy radicals of atmospheric interest:  $\text{HOCH}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{COCH}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{COCH}_2\text{OCH}_2\text{O}$  : RRKM theoretical study of the  $\beta\text{-C-H}$  bond dissociation kinetics*, Chemical Reactivity: from gas-phase to solute and enzymes: An international conference in honor of Professor J.L. Rivail, Nancy, France, July 16-18-**2003**.
- 3- **E. Henon**, F. Bohr, S. Canneaux, F. Auge, E. Bouillard, V. Domureau, B. Postat, *KISTHEP version 1.0 : a Kinetic and Statistical THERmodynamical Package*, <http://www.univ-reims.fr/Labos/GSMA/siteKisthep> , Réunion annuelle du groupe de cinétique et photochimie en phase gazeuse, Orléans, France, 4-5 juin **2003**.

- 4- **E. Henon**, S. Canneaux, F. Bohr, S. Dobé, *Features of the potential energy surface for the reaction of OH radical with acetone*, 17<sup>th</sup> International Symposium on Gas Kinetics, Essen, Allemagne, 24-29 août **2002**  
et  
Workshop of the EUROTRAC-2 subproject "Chemical Mechanism Development (CMD), Paris, 9-11 septembre **2002**.
- 5- **E. Henon**, F. Bohr, S. Canneaux, B. Postat, F. Auge, E. Bouillard, V. Domureau, *KISTHEP version 0.1 : a Kinetic and Statistical THERmodynamical Package*, 8<sup>ème</sup> Rencontre des Chimistes Théoriciens Francophones, Strasbourg, 16-20 septembre **2002**.
- 6- T. Cours, **E. Henon**, Vl.G. Tyuterev, A. Hamdouni, *Détermination de la surface de moment dipolaire CASPT2 de H<sub>2</sub>S en vue de la modélisation des bandes rovibrationnelles et des anomalies de son spectre infrarouge*, 3<sup>ème</sup> Rencontre des Chimistes Théoriciens du Grand Est, Strasbourg, 4 mai **2001**.
- 7- S. Canneaux, F. Bohr, **E. Henon**, et S. Dobé, *Réactivité de l'acétone vis à vis des radicaux OH et H*, 3<sup>ème</sup> Rencontre des Chimistes Théoriciens du Grand Est, Strasbourg, 4 mai **2001**.
- 8- N. Gomez, B. Hanoune, P. Devolder, **E. Henon**, F. Bohr, S. Canneaux, « *Rate constants of the reactions of CH<sub>3</sub>O with cyclohexane, cyclohexene and 1,4-cyclohexadiene: experiments and ab initio studies* », 16<sup>th</sup> International Symposium on Gas Kinetics, Cambridge, 23-27 juillet **2000**.
- 9- **E. Henon**, S. Canneaux, F. Bohr, N. Gomez and P. Devolder, *CH<sub>3</sub>O reactivity: Theoretical Study of Atmospheric Reactions involving Addition or H-Abstraction Processes*, X<sup>th</sup> International Congress of Quantum Chemistry, Menton, 5-10 juin **2000**.
- 10- N. Gomez, B. Hanoune, P. Devolder, F. Bohr, S. Canneaux, **E. Henon**, *Réactions de CH<sub>3</sub>O avec quelques alcènes: mesures de constantes de vitesse et calculs ab initio sur la réaction modèle CH<sub>3</sub>O + propène*, Colloque de prospective du PNCA, Clermont Ferrand, 1-3 décembre **1999**.

- 11- P. Applincourt, **E. Henon**, F. Bohr et M. F. Ruiz-Lopez, *Chimie et photochimie atmosphérique de l'oxyde de carbone H<sub>2</sub>COO: Etude de quelques processus unimoléculaires et bimoléculaires*, Deuxième Rencontre des Chimistes Théoriciens du Grand Est, Reims, 15 octobre **1999**.
- 12- F. Bohr, **E. Henon**, I. Garcia and M. Castro, *Theoretical Study of the Peroxy Radicals RO<sub>2</sub> Self-Reaction: Structures and Stabilization Energies of the Intermediate RO<sub>4</sub>R for various R.*, Sanibel Symposium, U.S.A., 26 février – 6 mars **1999**.
- 13- **E. Henon**, F. Bohr, M. Blain, et S. Odier, *Etude Théorique de la Cinétique de Réactions Bimoléculaires. 1) Réactions impliquant NH<sub>3</sub> et HN<sub>3</sub>.*, 6<sup>ème</sup> Réunion des Chimistes Théoriciens Français, Lille, 13-16 octobre **1998**.
- 14- **E. Henon**, F. Bohr, P. Devolder, et J. Brion, *Etude Théorique de la Cinétique de Réactions Bimoléculaires. 2) Réactions Atmosphériques impliquant l'alcoyle CH<sub>3</sub>O*, 6<sup>ème</sup> Réunion des Chimistes Théoriciens Français, Lille, 13-16 octobre **1998**.
- 15- B. Delcroix, N. Gomez, C. Fittschen, P. Devolder, **E. Henon**, F. Bohr, and J. Brion, *Abstraction reactions of the CH<sub>3</sub>O radical with formaldehyde and acetaldehyde: experimental and molecular orbital studies*, Symposium 98 EUROTRAC-2, Garmisch, Allemagne, 23-27 Mars **1998**.
- 16- F. Bohr, J. Brion, A. Chakir, D. Daumont, **E. Henon** and J. Malicet, « *Kinetic Study of (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(OH)CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: UV Spectrum and Self-Reaction Kinetic.* », First Workshop of the EUROTRAC-2 Subproject « Chemical Mechanism Development (CMD) », ZURICH, SUISSE, 25-26 Septembre **1997**.
- 17- F. Bohr, **E. Henon**, et J. Brion, *Comparaison de plusieurs méthodes quantiques appliquées au calcul d'une constante d'équilibre.*, Première Rencontre des Chimistes Théoriciens du Grand Est, NANCY, 23 mai **1997**.

- 18-** E. Henon, F. Bohr et M. Blain, *Etude de réactions bimoléculaires d'échange: calcul de la constante de vitesse*, Rencontre des Chimistes Théoriciens du Grand Est, Nancy, 23 mai **1997**.
- 19-** E. Henon, F. Bohr, A. Chakir, et J. Brion, *Etude de réactions élémentaires d'intérêt atmosphérique impliquant un radical alkyle peroxy RO<sub>2</sub>*, XXIII Congreso Internacional de Químicos Teóricos de Expresión Latina, Cáceres, Espagne, 16-20 Septembre **1996**.
- 20-** S. Fauvet, E. Henon, M. Touratier, A. Chakir, F. Bohr, J. Brion, D. Daumont and J. Malicet, *Kinetic Study of C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>: its Self-Reaction and Reaction with HO<sub>2</sub> between 233-363 K*, 14<sup>th</sup> International Symposium on Gas Kinetics, LEEDS, Royaume-Uni, 7-12 Septembre **1996**.

---

## - 2. Enseignement, activités collectives et encadrement de recherche

---

### 2.1 Activités d'enseignement

Tout au long de mon parcours universitaire j'ai diversifié mon enseignement : **Chimie Générale - Chimie Théorique – Chimie Organique - Thermodynamique – Informatique – Mathématiques - Liaisons chimiques**. J'ai aussi eu l'occasion de créer **4 cours** :

#### UFR Sciences de Reims (URCA) **1998-03**

- ✓ Maîtrise de Chimie • **COURS** (2001-), TP **Informatique** (programmation Java)
  - **COURS**, TD, TP **Chimie Théorique**
- ✓ Maîtrise de Sciences Physiques • TP **Informatique** (matériel, html)
- ✓ Licence de Chimie • TD **Thermodynamique** (1999-01), **Diagrammes**(1998- 01)
  - TD **Liaisons chimiques** (2001-03),
  - TP **Chimie Physique** (1998-00)
  - TD **Mathématiques** (1998-01), TP **Informatique** (program., html)
- ✓ Licence Prof. (technique de traitement des matériaux) • TP **Informatique** (matériel, html )
- ✓ DEUG • TD et TP **Chimie Générale**

#### Institut de Formation Technique Supérieure (I.F.T.S.) (URCA) **1998-03**

- ✓ IUP2 (Génie des matériaux) • **COURS** (2000-), TD **Thermodynamique**
- ✓ IUP1 (Génie des matériaux) • **COURS**,TD **Chimie Organique** (2000-02)
- ✓ DEUG ( STPI) • TD **Thermodynamique** (-00)

#### UFR Santé Médecine (URCA) **2000-02**

- ✓ PCEM 1<sup>ère</sup> année médecine • TD chimie générale + organique

#### Université Paris Nord, U.F.R. Santé Médecine **1998-02**

- ✓ Maîtrise de Chimie-Physique • **COURS**,TD,TP **Chimie Théorique**

### 1995-1998 Vacations

#### UFR Sciences de Reims **1995-98**

- ✓ Licence et Maîtrise de Chimie, TP **Informatique** (1996-97)
- ✓ DEUG, TP *de méthodologie* (1995)
- ✓ Licence de Chimie, TP **Chimie Physique** (1995-97)
- ✓ DUTEC, TP **Informatique** (1998) et **Chimie Générale** (1996-98)

### Secondaire: Maître-auxiliaire

- ✓ Seconde, **Informatique**, lycée Henri-Poincaré Nancy 12h/semaine (1991-1992)
- ✓ B.P, **Physique-Chimie**, lycée privé Pigier 4h/semaine (1989-1990)

## 2.2 Administration

- **Titulaire** élu de la **commission de spécialistes** sections 31-33 (2001- )
- Membre du **comité scientifique calculateur** URCA (2002- )
- Membre de la **commission d'étude calculateur** (98-01) (visant à installer un calculateur de haute performance à l'URCA)
- **Responsable d'un module de Maîtrise de Chimie** (*Mathématique-Informatique Anglais* (2000-))
- **Administrateur** de la **salle informatique** des étudiants de Chimie (1998-)
- **Coorganisateur** de la seconde rencontre des Chimistes Théoriciens du Grand-Est (octobre 1999)
- Président de Jury de Bac, Session 07/1999
- Organisation d'une conférence (insertion à la vie professionnelle): «*La Qualité dans l'entreprise*» présentée par M. Just, Directeur Usine Citroën, Reims (12/03/1999)

## 2.3 Encadrement de stages et codirection de recherche

### ✓ 2 Thèses:

- S. Canneaux (2001-)
- P. Aplincourt (1996-99), thèse co-encadrée et réalisée à Nancy sous la direction de M.F. Ruiz-Lopez.

### ✓ 3 DEA (Chimie Informatique et Théorique, Nancy):

- E. Thiriot (2003, en cours)
- S. Canneaux (2001)
- O. Montagnac (1999)

### ✓ 2 projets DESS IAS (Informatique Appliquée aux Sciences) :

- E. Bouillard, V. Domureau (2003)
- H. Ngueta Lottin et I. Sevin (2003)

✓ **8 Stages de Maîtrise** de Chimie:

- E. Thiriot (2003)
- E. Bouillard (2002)
- V. Domureau (2002)
- J.F. Nico ( 2001)
- N. Robby ( 2000)
- S. Canneaux.(1999)
- F. Auge (1997)
- B. Postat (1996)

✓ **1 Stage libre:**

- S. Canneaux (2000)

---

### - 3. Activité scientifique

---

#### « Et si la chimie théorique n'existait pas ? »

La Chimie a maintenant accumulé un grand savoir. Mais ce dernier n'est pas toujours rationalisé. L'émergence de la chimie théorique au milieu du siècle dernier a permis enfin de comprendre pourquoi les atomes s'assemblent dans des proportions fixées et selon une géométrie précise. Grâce aux progrès fulgurants de l'informatique, la chimie théorique en est maintenant au stade de la prédiction : on parle d'ailleurs de « modélisation moléculaire », et même « d'essais *in silico* » ! La chimie théorique appliquée se donne donc un double but : aider à la compréhension conceptuelle de la Chimie en proposant des règles simples, et reproduire ou prédire de façon fiable des propriétés structurales (géométries, fréquences infrarouges, ...), énergétiques ou cinétiques des systèmes moléculaires.

#### 3.1 Etudes méthodologiques sur des problèmes de réactivité d'intérêt atmosphérique

*« On ne percevra jamais autre chose que des accidents dans les choses de la nature, et de ces derniers nous n'avons d'idée claire que si les essences nous sont d'abord connues »*

#### B. Spinoza 1632-1677

Dans le domaine qui nous concerne, les phénomènes que nous cherchons à décrire sont principalement reliés à la formation ou à la cassure d'une ou plusieurs liaisons. Il est bien établi que lors de ce processus la corrélation entre les électrons est fortement modifiée. **Par conséquent, parmi les plus grandes préoccupations du chimiste théoricien qui s'intéresse à reproduire de façon fiable des données cinétiques, donc géométriques et énergétiques, se trouve la description de la corrélation électronique, c'est à dire les moyens qui permettent de dépasser l'approximation orbitale<sup>1</sup>.**

La façon la plus simple d'aborder ce problème serait de réaliser ce que l'on appelle des calculs d'Interaction de Configuration Complète (Full CI) en base infinie. Ce type de calcul (Full CI, grande base) est en général inaccessible du point de vue du temps de calcul. Les

développements récents (et moins récents) pour étudier la corrélation électronique ont abouti à proposer des logiciels (Gaussian<sup>2</sup> et Molcas<sup>3</sup> pour n'en citer que deux) rassemblant un panel de méthodes bien adaptées à la diversité des situations rencontrées. Il n'est pas question ici de faire un inventaire des méthodes existantes ni de rentrer dans le détail de chacune. Je m'attacherai simplement à montrer les avantages et les inconvénients de celles que nous avons utilisées en fonction des propriétés abordées.

### 3.1.1 Considérations structurales et thermodynamiques

En 1884, Van't Hoff introduisait la symbolisation de double flèche  $\rightleftharpoons$  pour remplacer le signe = dans la réaction entre l'acide formique et le méthanol, afin de symboliser les deux réactions qui ont lieu en deux sens opposés et simultanément. **La connaissance des constantes d'équilibre  $K_{eq}$  est importante dans l'étude des mécanismes de réaction. En effet, ces constantes sont reliées aux cinétiques de réactions de plusieurs manières :**

- par l'existence d'équilibres entre espèces stables dans les processus complexes :  $A+BC \rightleftharpoons K+LM$  (Figure 1)
- par l'existence de complexes particuliers (dits « longue distance », ou « pré-réactifs ») sur la Surface d'Energie Potentielle (SEP), et l'équilibre possible qui s'ensuit avec les réactifs de départ, qui peut influencer la cinétique de réaction :  $A+BC \rightleftharpoons A...BC$  (Figure 1)
- par l'équilibre considéré dans la théorie de l'état de transition (TST) entre les réactifs et l'état de transition (on parle alors plutôt dans ce cas de pseudo constante d'équilibre dû à la nature particulière de l'état de transition) :  $A+BC \rightleftharpoons A..B..C$  (Figure 1) ; dans ce cas, le calcul de  $K_{eq}$  est un préalable à celui de la constante de vitesse  $k$  pour la réaction  $A+BC \rightarrow AB + C$  (Figure 1)

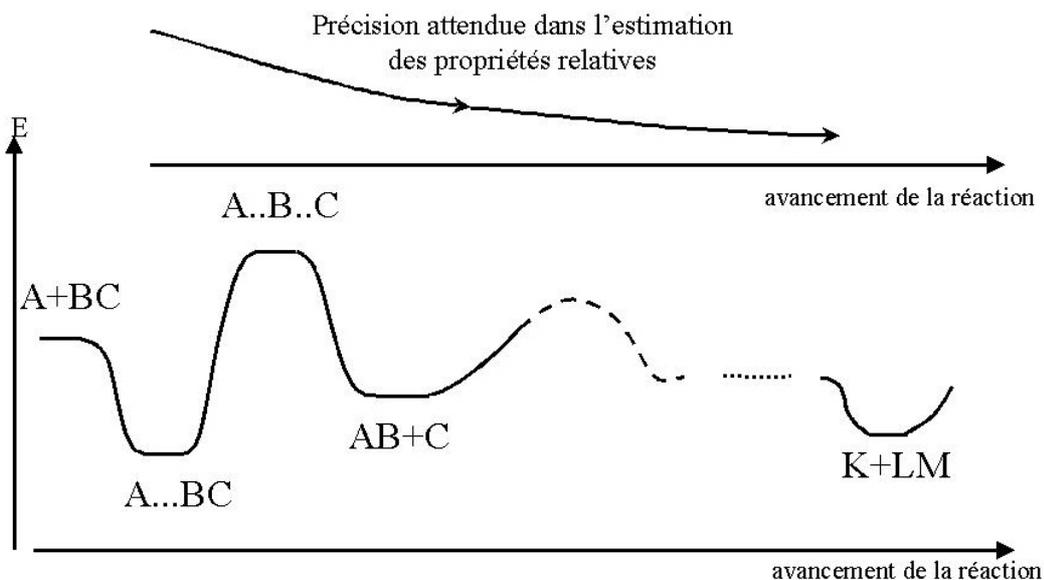


Figure 1 Evolution de l'énergie potentielle d'un système au cours de plusieurs transformations successives

Le calcul d'une constante (ou pseudo constante) d'équilibre nécessite en premier lieu l'obtention de géométries optimisées de points stationnaires qui correspondent soit à des états de transition ( $A..B..C$ ), soit à des structures « stables ». Ce dernier cas englobe aussi bien les réactifs ( $A+BC$ ) que les complexes dits « longue distance » ( $A...BC$ ) ou les produits intermédiaires de réactions ( $AB+C$ ).

Le fruit de ce premier travail n'est pas anodin car, en plus de fournir les paramètres structuraux (fréquences de vibration, moments d'inertie) nécessaires à d'éventuels calculs de propriétés thermodynamiques ou cinétiques, il nous donne, via l'examen de la géométrie, **des idées pour de nouvelles voies de réactions et la façon dont elles peuvent avoir lieu**. Nos deux études (publication N° 8 et 10) sur la réaction mutuelle des radicaux peroxy en sont un bel exemple (une autre illustration (publication N°11) sera mentionnée dans la section 3.1.2 : cas de la réaction d'isomérisation).

Un bref rappel s'impose sur l'une des origines troposphériques de ces radicaux peroxy  $RO_2$ . Elle débute, en journée, par la dégradation atmosphérique de Composés Organiques Volatils (polluants primaires, c.à.d. résultant d'un rejet direct au milieu naturel ; un polluant secondaire provient lui de la dégradation de polluants primaires) par le radical OH qui leur arrache un atome d'hydrogène. L'addition du radical OH est aussi une voie possible de

réaction lorsque le COV possède au moins une double liaison. Le radical alkyle formé réagit alors rapidement avec l'oxygène de l'atmosphère pour former le radical peroxy correspondant. Quand l'oxyde d'azote NO est présent en faible concentration (atmosphère faiblement polluée), la consommation de ce radical peroxy par sa réaction mutuelle gagne en importance par rapport à sa réaction avec NO (voir Figure 2).

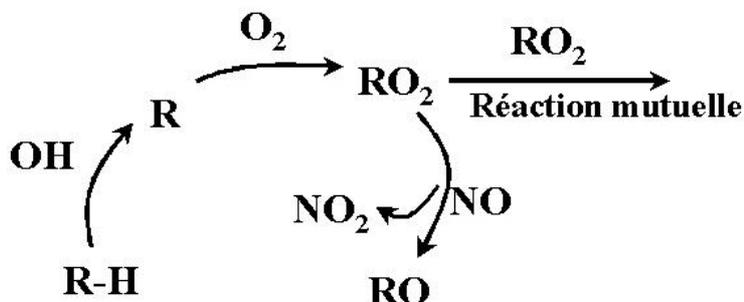


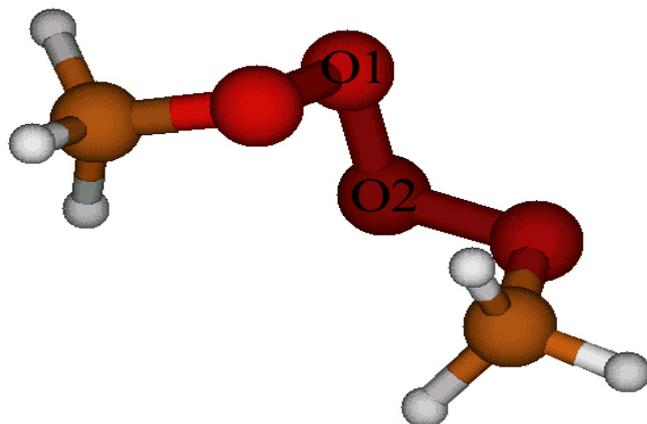
Figure 2 Représentation schématique des premières transformations dans la dégradation de COV (R-H)

Le mécanisme proposé ci-dessous pour cette réaction mutuelle, implique un intermédiaire alkyle tétroxyde (RO<sub>4</sub>R), et a été suggéré par plusieurs auteurs<sup>4,5,6</sup> pour rendre compte des observations expérimentales.



Les considérations structurales précédant toute étude, notre premier travail a consisté à proposer une structure de l'alkyle tétroxyde en accord avec des mesures infrarouges<sup>7</sup> de l'adduit RO<sub>4</sub>R. Ces données suggéraient une structure non cyclique dans laquelle les deux radicaux se combinent pour former une chaîne de quatre oxygènes. Nos résultats (publication N°10) ont montré l'existence d'un intermédiaire singulet stable localisé selon une approche perpendiculaire (voir Figure 3), liant fortement les deux radicaux avec une énergie de stabilisation significative. Ce sont entre autres, l'accord entre les deux jeux de fréquences de vibration (théorique et expérimental) et la présence dans les deux jeux d'une fréquence

d'élongation O-O faible: de l'ordre de  $700\text{ cm}^{-1}$  qui ont permis de confirmer pour la première fois la structure non-cyclique de l'intermédiaire cherché.



**Figure 3 Structure du premier intermédiaire  $\text{CH}_3\text{O}_4\text{CH}_3$  dans la réaction mutuelle du radical  $\text{CH}_3\text{O}_2$**

L'examen de la structure ainsi obtenue a alors révélé une particularité : la distance entre les deux oxygènes centraux nouvellement liés  $\text{O}_1\text{-O}_2$  (inter-fragments) est plus courte que les distances voisines (intra-fragment). Cette caractéristique de la géométrie de l'adduit nous a permis de suggérer que le passage par la structure du tétroxyde devait faciliter la formation de l'oxygène moléculaire  $\text{O}_2$  dans la voie (1) par élongation des deux liaisons voisines  $\text{O-O}_1$  et  $\text{O}_2\text{-O}$ , libérant l'oxygène moléculaire  $\text{O}_1\text{O}_2$ . Ce résultat vient d'être confirmé (2003) par G. Ghigo et coll.<sup>8</sup> qui montrent de plus que cette élongation concertée synchrone conduit à un complexe « longue distance » à trois partenaires ( $\text{CH}_3\text{O}\dots\text{O}_2 \dots\text{OCH}_3$ ) à l'origine, non pas seulement de la première voie (1) mais aussi de la deuxième voie (2) ! **L'importance de tels complexes sur la SEP a été de plus en plus remarquée ces dernières années en réactivité et pourraient avoir beaucoup plus d'importance qu'on ne le croyait. La section 3.3 est consacrée à cet aspect.**

Je trouve important de signaler les limites de la fonctionnelle hybride HF-DFT (B3LYP<sup>9</sup> par exemple) et de la méthode MP2<sup>10</sup> dans la recherche de géométries, notamment d'état de transition (TS). En effet, nous avons bien-sûr cherché à cette époque (1996) le mécanisme de décomposition par ces deux voies (1) et (2), ce qui représentait un challenge dans la communauté des « cinéticiens atmosphéristes ». Après de très nombreuses tentatives sans succès au niveau HF-DFT (B3LYP) et MP2 nous avons conclu que l'utilisation de méthodes

comme CASSCF et CASPT2 était indispensable. Dans cette étude il semble en effet essentiel de décrire la fonction d'onde totale par une combinaison de plusieurs déterminants. L'emploi des méthodes multiconfigurationnelles CASSCF et CASPT2 permet alors de décrire correctement la complexité des mécanismes concertés mis en jeu et aussi de tenir compte d'éventuels croisements entre les surfaces singulet et triplet que l'on peut rencontrer ici. Récemment, G. Ghigo et coll.<sup>8</sup>, en réussissant à explorer le mécanisme de cette réaction grâce aux méthodes CASSCF et CASPT2<sup>11,12,13</sup>, ont bien montré sur ce cas particulier les limites de la fonctionnelle hybride HF-DFT(B3LYP) et de la méthode de perturbation MP2. Rappelons que dans la fonctionnelle hybride HF-DFT(B3LYP) utilisée dans la DFT<sup>14</sup>, la partie « échange » de l'énergie électronique est une combinaison de l'échange Hartree-Fock et DFT.

Le calcul des fréquences infrarouge au niveau DFT (avec plusieurs fonctionnelles) nous a donc permis d'identifier la structure du tétroxyde, pas les états de transitions qui en dériveraient. Mais un calcul CASPT2 dans les mêmes conditions n'était pas réalisable en 1996 avec nos moyens de calcul pour ce système comprenant 6 atomes lourds (autres que l'atome d'hydrogène). Ceci montre bien l'utilité de tous les types de méthodes à disposition des chimistes théoriciens, mais leurs limites aussi selon les situations rencontrées.

**Rappelons que les méthodes de chimie quantique ne fournissent que des données moléculaires, et qu'il faut appliquer un traitement statistique pour obtenir ensuite les fonctions thermodynamiques souhaitées.** C'est pourquoi nous avons développé au laboratoire le logiciel KISTHEP (décrit section 3.4). **Il permet entre autres d'obtenir l'évolution en température d'une constante d'équilibre.** Cette étape est importante en vue de pouvoir par exemple estimer l'implication atmosphérique d'un équilibre chimique. Ce type de calcul est bien illustré par l'étude (publication N°8) de l'équilibre chimique initial :



première étape de la réaction mutuelle. Les résultats HF-DFT (B3LYP) de ce travail pour différents groupes R possibles indiquent notamment, que bien que l'adduit soit toujours stabilisé énergétiquement, à 273 K l'enthalpie libre de réaction est, elle, toujours positive ( $\Delta_r G^0=4$  à 7 kcal/mol en général), la température d'inversion (la température à laquelle  $\Delta_r G^0$  change de signe) étant toujours au-dessous de 200K (-73°C). De ce fait l'existence des composés RO<sub>4</sub>R dans l'atmosphère peut être mise en doute, ou alors seulement envisagée

dans la haute troposphère ( $T \approx 220K$ ) à condition que les radicaux peroxy  $RO_2$  dont ils sont issus existent à cette altitude (voir Figure 4). **La détermination théorique de constantes d'équilibre est donc d'un grand intérêt.** Ceci est d'autant plus vrai pour les équilibres impliquant des espèces radicalaires, ou mettant en jeu des conditions extrêmes (pression, température) difficiles d'accès pour l'expérience.

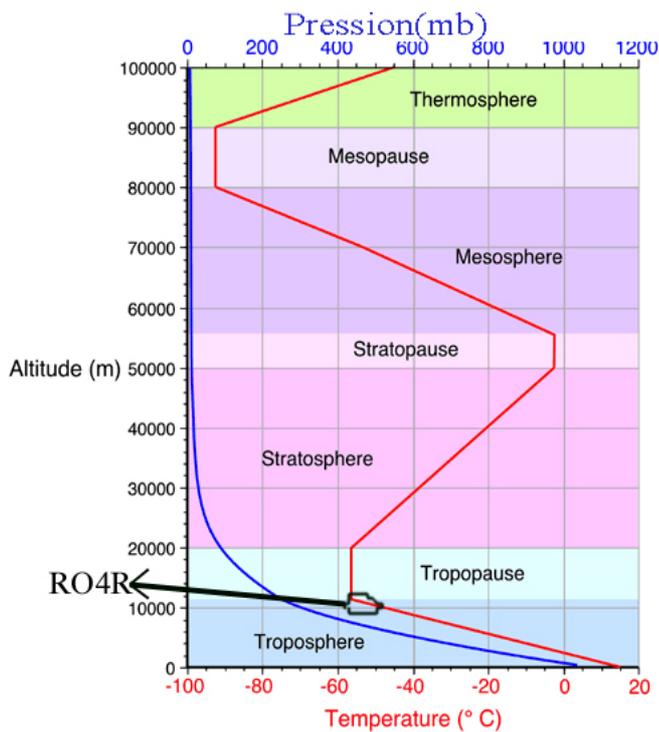


Figure 4 Températures et pressions de l'atmosphère

Notre étude (publication N°9), portant sur douze équilibres impliquant des espèces stables, est l'occasion d'essayer de rationaliser les insuffisances des méthodes théoriques dans la détermination de propriétés moléculaires relatives (liées à des écarts d'énergie) appliquées au calcul de constantes d'équilibre.

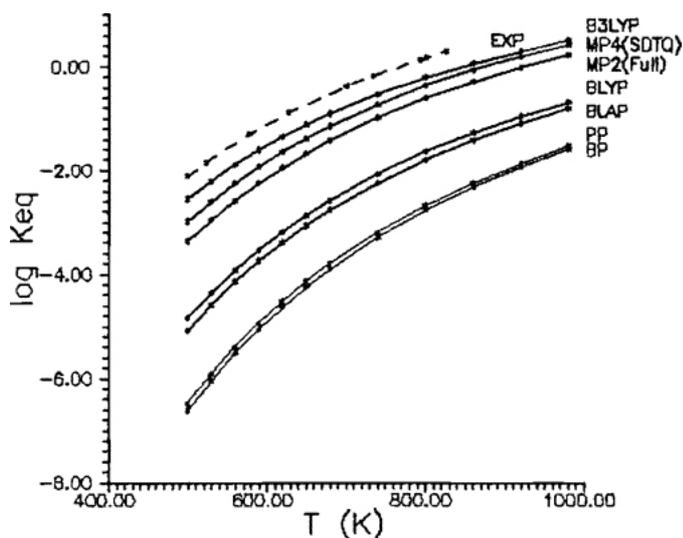
La plupart des articles théoriques concernant les prédictions thermodynamiques à partir de résultats quantiques présentent en général seulement des variations d'enthalpie, voire uniquement  $\Delta H(0K)$  (c'est à dire la variation d'énergie potentielle corrigée du ZPE). Le calcul théorique d'une constante d'équilibre requiert quant à lui la détermination des effets énergétiques d'une part, et entropiques d'autre part, via le calcul de la variation d'enthalpie libre correspondant à la réaction envisagée :

$$K_{\text{eq}} = e^{-\frac{\Delta_r G^0}{RT}}$$

**Même si ce dernier facteur est important, c'est la précision sur le calcul de l'énergie qui reste le facteur déterminant.** La Figure 5, extraite de notre travail (publication N°9), montre

la constante d'équilibre pour l'équation chimique en phase gazeuse :  $NO_2 \rightleftharpoons NO + \frac{1}{2}O_2$  , obtenue à différents niveaux de calcul, et résume bien la tendance générale observée. **Dans les fonctionnelles utilisées dans la DFT, la fonctionnelle hybride HF-DFT (B3LYP) se distingue. Elle fournit, dans la majorité des cas, une constante d'équilibre en bon accord avec les valeurs expérimentales disponibles.** La valeur quantitative d'une constante d'équilibre n'est cependant pas encore accessible, cette méthode donnant au mieux l'ordre de grandeur.

Il est important de noter que dans ce travail (publication N°9) la méthodologie DFT « pure » (BLYP, BLAP, PP, BP) donne, d'une manière générale, des résultats très irréguliers. On peut d'ailleurs signaler que les fonctionnelles hybrides HF-DFT sont maintenant souvent préférées aux fonctionnelles DFT « pures ». Par exemple, environ 75% des études « DFT » présentées à l'International Congress of Quantum Chemistry (Menton, 2000) et à la rencontre des Chimistes Théoriciens



Francophones (Strasbourg, 2002) utilisaient des fonctionnelles hybrides HF-

Figure 5 Comparaison théorie/expérience de la constante d'équilibre  $K_{eq}=f(T)$  pour  $NO_2 \rightleftharpoons NO + \frac{1}{2}O_2$

DFT. Côté ab initio, il en est de même des méthodes MP2 et MP4 donnant des valeurs très disparates pour l'ensemble des équilibres étudiés (publication N°9). Il est difficile de rationaliser ces insuffisances, mais quelques éléments peuvent être avancés. Côté DFT, la forme exacte de la fonctionnelle de la densité n'est pas connue (le potentiel d'échange corrélation utilisé dans la méthodologie DFT n'inclut qu'une partie de la corrélation électronique). Les méthodes MPn (n=2 ou 4), quant à elles, n'introduisent pas la partie dite « non dynamique » de la corrélation électronique, et la convergence dans la série n'est pas toujours assurée à l'ordre 2 ou 4. Rappelons que dans les méthodes *ab initio* la corrélation électronique est habituellement partitionnée en corrélation « non dynamique » et corrélation

« dynamique ». La première est définie par la différence entre le calcul Hartree-Fock (HF) et le calcul CASSCF sur toute la valence. La seconde concerne tout le reste.

D'une manière plus générale, un autre élément très important à considérer, illustré Figure 1, est la différence de structure électronique entre les réactifs (A+BC) et les produits considérés (K+LM) : plus la structure est bouleversée, plus les résultats théoriques s'éloignent de l'expérience. L'écart est encore amplifié quand le mécanisme implique non pas une, mais plusieurs étapes, ce qui correspond en général à l'apparition de coefficients stoechiométriques dans l'équation chimique. Par exemple, dans le cas de l'équilibre :  $CO+2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH$ , système à 18 électrons « seulement », les meilleures méthodes théoriques sont inefficaces devant un tel changement, l'approche HF-DFT B3LYP (publication N° 9) s'écartant de cinq ordres de grandeur de la valeur expérimentale<sup>15</sup>. L'augmentation de la base d'orbitales atomiques utilisée ne permet pas de résoudre ce type de problème. Je tiens cependant à modérer le constat établi précédemment. En effet, des compensations d'erreurs peuvent survenir pour des réactions dites isodesmiques, c'est à dire pour lesquelles le nombre et la nature des liaisons ne varient pas, malgré un réarrangement chimique important.

Paradoxalement, l'emploi de méthodes très élaborées telles que CASPT2 ou MRCI, pour améliorer les résultats dans le cas de tels équilibres, est voué à l'échec pour des raisons techniques. En effet, ces méthodes, qui introduisent pourtant simultanément les effets de corrélation électronique dynamique et non dynamique, s'appuient en général sur la construction d'un « espace actif » associé à l'acte chimique que l'on souhaite décrire. La taille de cet espace étant limitée, ces méthodes sont adaptées à la description de faibles changements sur la SEP. La méthode « Coupled Cluster » CCSD(T)<sup>16,17,18,19</sup> ne souffre pas de ce défaut. Cette approche est devenue l'une des méthodes de choix dans la chimie théorique moderne pour le calcul de propriétés moléculaires de petits systèmes. Trop coûteuse à l'époque (1998) de nos premiers calculs de constantes d'équilibre sur des systèmes comprenant au plus six atomes lourds (1998), nous avons pu l'appliquer récemment (2003) à la détermination de paramètres cinétiques sur des systèmes de taille analogue (voir section 3.1.2, étude RRKM fin de la partie A). Toute méthode ayant son défaut, le sien réside dans sa fonction d'onde monoréférence qui limite son champ d'application aux systèmes se contentant d'une telle description.

**Les éléments avancés précédemment nous montrent donc qu'il est actuellement envisageable d'aborder dans de bonnes conditions le calcul d'une pseudo-constante d'équilibre (entre état de transition et réactifs), car le bouleversement de structure attendu au niveau d'un état de transition reste limité, et dans de meilleures conditions encore la description d'un équilibre entre un complexe pré-réactif et les réactifs lui donnant naissance.**

A ce stade il est intéressant de mentionner l'existence d'une autre famille de méthodes qui tentent d'approcher le résultat d'un calcul de très haut niveau en combinant les résultats de différents calculs ab initio prédéfinis. Parmi celles-ci, j'en citerai deux pour les avoir utilisées: BAC-MP4<sup>20</sup> et G2<sup>21</sup> (d'autres méthodes de ce type existent : G3<sup>22</sup>, BAC-G2<sup>23</sup>, CBS<sup>24</sup>, ...). Ces méthodes tentent de corriger les erreurs dues aux limitations de bases et à la description incomplète de la corrélation électronique. Concernant la détermination de constantes d'équilibre, ces approches égalent l'approche utilisant la fonctionnelle hybride HF-DFT B3LYP. Elles présentent cependant plusieurs inconvénients. La démarche BAC-MP4 (« Bond Additive Correction »-MP4) par exemple, développée initialement par C. Mélius pour le calcul des propriétés énergétiques des réactions de combustion, apporte des corrections à l'énergie MP4 en fonction du nombre et de la nature des liaisons du système étudié. Cependant, elle s'appuie sur une géométrie de niveau Hartree-Fock (HF), et peut engendrer de mauvais résultats lorsque la géométrie est mal reproduite à ce bas niveau de calcul. Par exemple, cette méthode donne de très mauvais résultats pour l'équilibre :  $N_2O_3 \rightleftharpoons NO + NO_2$  impliquant une longue distance N-N ( $\approx 1.8$  Å) dans le complexe. Par ailleurs, la méthode G2, qui, rappelons le, est une procédure automatique composée de 9 étapes, présente un inconvénient de taille quand la première étape du calcul échoue (optimisation de géométrie HF, préalable à l'optimisation MP2) ! Cela peut arriver quand on recherche par exemple un point stationnaire dans une région très plate de la SEP (voir section 3.3 le cas de l'optimisation du complexe pré-réactif d'addition MC2 décrit Figure 16). La méthode G2 peut se voir aussi reprocher d'avoir été paramétrée pour reproduire des propriétés de molécules stables, pas celles d'états de transition. Enfin, ces méthodes sont beaucoup plus gourmande en temps calcul et en espace disque que la fonctionnelle HF-DFT B3LYP.

Pour terminer sur ce sujet, de nouvelles voies ont été ouvertes relativement récemment : ce sont les méthodes mixtes QM/MM<sup>25</sup> et intégrée ONIOM<sup>26</sup>. Ces deux types d'approche entrent en fait dans le cadre des méthodes dites « mixtes » qui visent à partitionner le système en

deux ou trois zones traitées à différents niveaux de calcul. Ces méthodes s'adressent principalement à l'étude de systèmes complexes et de grande taille. Si la première est maintenant répandue, la dernière reste actuellement (2003) au rang des méthodes « expérimentales ».

### **Publications sur cette thématique**

- 8- F. Bohr, **E. Henon**, I. Garcia, M. Castro\*, *Theoretical Study of the Peroxy Radicals  $RO_2$  Self Reaction: Structures and Stabilization Energies of the intermediate  $RO_4R$  for various R.*, Int. J. Quantum Chem., 75 (1999) 671.
- 9- F. Bohr\* and **E. Henon**, *Comparison of various quantum chemistry methods for the computation of equilibrium constants.*, J. Phys. Chem A, 102 (1998) 4857-4862.
- 10- **E. Henon**, F. Bohr\*, A. Chakir and J. Brion, *Theoretical study of the Methyl-Peroxy Self-Reaction: the Intermediate Structure.*, Chem. Phys. Lett. 264 (1997) 557

### 3.1.2 Aspects cinétiques et spectroscopiques

Une étude de réactivité ne se limite pas aux seuls aspects structuraux et thermodynamiques.

**Dans l'idéal, on souhaite pouvoir caractériser les facteurs influençant la vitesse des réactions impliquées dans les mécanismes, c'est à dire traiter l'aspect cinétique.** En particulier, la détermination de constantes de vitesse est l'un de nos principaux objectifs. En chimie, on distingue deux grandes familles de réactions : les réactions thermiques dont l'énergie provient du milieu dans lequel elles ont lieu (chocs entre particules), et les réactions photochimiques qui comme leur nom l'indique se servent de l'énergie lumineuse. La première met en jeu en général la SEP de l'état fondamental, tandis que la seconde met en jeu une ou plusieurs SEP correspondant aux états excités du système.

Expérimentalement, la constante de vitesse  $k$  d'une réaction thermique dépend de la température et, selon les cas, de la pression aussi. C'est pourquoi on peut être amené à utiliser différents niveaux de théorie cinétique. **Le système le plus simple correspond à celui où la réaction ne dépend que de la température, auquel cas l'emploi de la théorie de l'état de transition suffit.** Plusieurs variantes de cette théorie existent et sont décrites brièvement dans l'annexe (section 5, logiciel KISTHEP). **Dans le cas contraire, l'effet de pression doit être pris en compte et l'un des modèles très souvent appliqué est le modèle RRKM** (du nom de ses auteurs : Rice, Ramsperger, Kassel et Marcus). **C'est souvent le cas pour les réactions unimoléculaires.**

Le cas des réactions photochimiques est plus compliqué, lié à un aspect spectroscopique, et nécessite en général de considérer plusieurs SEP avec les problèmes que cela cause au niveau théorique (traitement des croisements de surfaces ...).

## A - Cinétique de réactions thermiques

En phase gazeuse, l'un des moyens les plus simples d'aborder l'aspect cinétique en réactivité est d'appliquer la théorie de l'état de transition (TST)<sup>27</sup> au calcul d'une

constante de vitesse  $k$  par la formule simple :  $k^{TST} = \frac{k_b T}{h} \times \left(\frac{RT}{P_0}\right) \times e^{-\frac{\Delta_r G^{0,\#}}{RT}}$  ( $k_b$  constante de Boltzman,  $h$  constante de Planck,  $R$  constante des gaz parfaits,  $P_0=1$  bar) pour une réaction élémentaire bimoléculaire (pour une réaction unimoléculaire le facteur  $\frac{RT}{P_0}$  disparaît). On retrouve ici la propriété relative :  $\Delta_r G^{0,\#}$  caractérisant la pseudo constante d'équilibre impliquant d'une part les réactifs et d'autre part l'état de transition. **Tout le problème réside donc dans le calcul le plus précis possible de cette quantité qui dépend de la température.** Rappelons qu'une incertitude d'une kilocalorie par mole seulement sur  $\Delta_r G^{0,\#}$  entraîne à 300K une incertitude d'un facteur 5 sur la constante de vitesse obtenue par cette loi.

Cet aspect a été largement examiné dans mon travail de thèse<sup>28</sup>, entre autres sur des réactions impliquant l'azote d'hydrogène ( $\text{HN}_3$ ). Ces résultats ayant déjà fait l'objet d'un mémoire écrit en français, je ne ferai ressortir que les points essentiels en liaison avec l'aspect méthodologique qui nous intéresse.

Bien que le bouleversement de structure entre réactifs ( $A+BC$ ) et états de transition ( $A\dots B\dots C$ ) demeure faible sur l'échelle d'avancement de la Figure 1, **il résulte principalement de ce travail (publication N°7) que si l'on vise l'obtention de constantes de vitesse de grande précision (comparables à l'expérience), la méthode de choix demeure la méthode MRCI, et dans une moindre mesure la méthode CASPT2 : il faut donc y mettre le prix !** (ces méthodes étant très gourmandes à la fois en temps calcul et en espace disque). Dans la majorité des cas, les systèmes étudiés sont trop « gros » pour utiliser la méthode MRCI. L'approche CASPT2 devient donc intéressante (environ 10 fois moins coûteuse sur nos exemples). Mais elle révèle encore certains problèmes selon les cas. Par exemple, sur la famille des trois réactions d'abstraction suivantes, on constate un écart constant d'environ -5 kcal/mol sur la barrière CASPT2/ANO (base ANO) calculée par rapport à la valeur MRCI/ANO.



Malgré des effort redoublés (élargissement de la base, de l'espace actif ...), aucune explication plausible n'a pu être avancée pour expliquer cet écart pour un processus chimique qui paraît pourtant relativement simple : une abstraction d'hydrogène.

Cette remarque m'amène à parler de la **stratégie « dual-level »** couramment utilisée par la communauté des chimistes théoriciens pour le calcul d'une barrière d'énergie et qui pourrait en partie expliquer un tel comportement. Pour des raisons pratiques évidentes, la recherche des points stationnaires sur la SEP ne peut se faire au niveau le plus élevé : MRCI ou CASPT2 (courbe rouge sur la Figure 6), qui conduirait pourtant à la barrière la plus précise  $\Delta E_1$ . La barrière  $\Delta E_2$  obtenue en se limitant au niveau bas de calcul (courbe bleue Figure 6) est par ailleurs trop mauvaise. **Il est donc habituel de réaliser un seul calcul d'énergie à un niveau sophistiqué (« Level 1 ») sur une géométrie obtenue à un niveau moindre (« Level 2 ») et que l'on note généralement : « Level 1 // Level 2 ».** Cette façon de faire entraîne forcément une erreur ( $\Delta E_{1//2} - \Delta E_1$ ), qui est réduite lorsque la géométrie dépend peu du niveau appliqué. Dans le cas contraire, la barrière ainsi calculée ( $\Delta E_{1//2}$ ) souffre d'une erreur qui peut dans le cas extrême conduire à une barrière d'énergie négative ! (remarque : la Figure 6 suppose de plus que les deux profils ont la même trajectoire (de coordonnées), ce qui n'est pas forcément le cas).

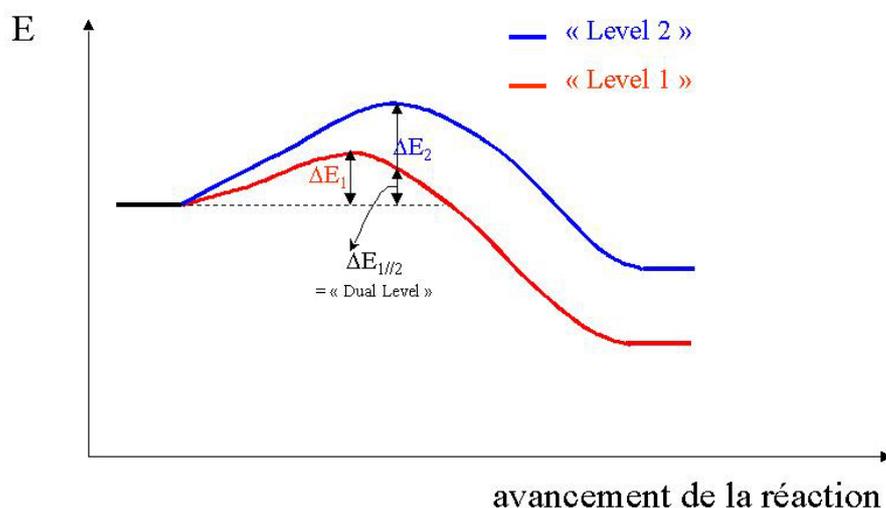


Figure 6 Illustration de l'erreur commise ( $\Delta E_{1//2} - \Delta E_1$ ) dans la méthodologie « dual level »

Il y a depuis quelques années une utilisation florissante de cette méthodologie dans notre domaine. La nature des « dual-level » est très diverse comme le montre la Figure 7 où j'ai reporté la fréquence d'utilisation des méthodes dans chaque niveau (indépendamment de l'autre niveau), sur 69 applications (environ 50 articles) de notre domaine entre 2001 et 2003. Même si l'échantillon reste limité, deux méthodes se distinguent nettement à chaque niveau : CCSD(T) et QCISD(T) pour le niveau 1 (énergie), B3LYP et MP2 pour le second niveau (géométrie). **Les deux mariages les plus rencontrés sont CCSD(T)//B3LYP et QCISD(T)//MP2.** La méthode G2 (et ses dérivées telles que G2MP2), non reportée dans ces chiffres car plus complexe qu'un « dual-level », est autant employée que les deux solutions précédentes. L'emploi des méthodes MRCI et CASPT2 au niveau 1 demeure très minoritaire, sûrement à cause de leur coût, mais probablement aussi à cause de la « complexité » de leur mise en œuvre dans un logiciel tel que MOLCAS<sup>3</sup> par exemple.

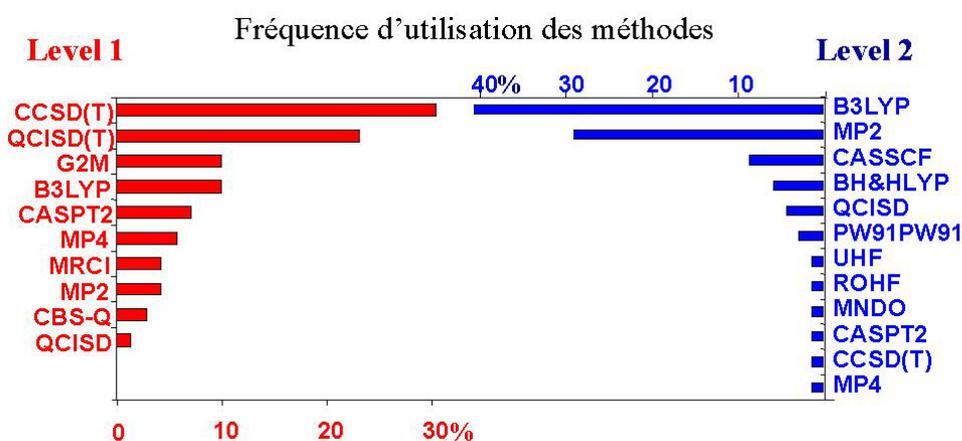


Figure 7 Fréquence d'utilisation des méthodes de chimie théorique dans les deux niveaux de 69 « dual level » (indépendamment de l'autre niveau) relevés dans notre domaine entre 2001 et 2003

L'évaluation « qualité » de ces mariages représente une masse considérable de tests et reste l'apanage des « gros laboratoires ». Etant donnée la taille réduite de notre équipe, nous n'avons jamais pu sonder cet aspect méthodologique. **Nous avons cependant écarté au laboratoire l'usage des méthodes telles que CCSD(T)//B3LYP qui présente une incohérence à nos yeux en mélangeant deux théories différentes (ab initio // DFT).** En effet, nous avons remarqué, sur tous les états de transition d'abstraction d'hydrogène traités au cours de nos études, que la fonctionnelle hybride B3LYP conduit à une structure (A...H...B) s'écartant significativement de celle obtenue par la méthode MP2 ou HF par exemple. En particulier, les distances A...H ou (et) H...B sont surestimées dans l'état de

transition. Il faut cependant savoir que certains cinétiens théoriciens pratiquent ces mariages mixtes, Truhlar et coll. par exemple ont mis au point le potentiel MPW1K<sup>29</sup> (fonctionnelle HF-DFT) utilisé dans le dual-level CCSD(T)/MPW1K<sup>30</sup>. Notons pour terminer que la puissance des ordinateurs croissant, la méthode CCSD(T) commence à apparaître dans la liste des méthodes de niveau 2 (géométrie), comme par exemple : CCSD(T)/cc-pVTZ//CCSD(T)/cc-pVDZ (le choix de la base d'orbitales atomiques différenciant les deux niveaux ici).

L'approche « coupled cluster » semble donc s'imposer actuellement dans notre domaine comme le bon compromis entre temps de calcul et précision de la barrière d'énergie obtenue, à la restriction près qu'il faut que les géométries étudiées ne requièrent pas une description multiréférence de la fonction d'onde. Il est étonnant de voir à quel point cette approche peut donner de bons résultats, alors qu'elle n'introduit principalement que les effets de corrélation dynamique.

**Notons que des améliorations peuvent être apportées au calcul de la constante de vitesse  $k^{\text{TST}}(\text{T})$ . Je pense notamment aux effets tunnel (surtout dans le cas du déplacement d'un atome d'hydrogène) et variationnel (effets entropique et ZPE sur la barrière)<sup>31,32,33</sup>.** Leur estimation nécessite une connaissance plus étendue de la SEP au voisinage de l'état de transition et rend le calcul encore plus lourd. Néanmoins, surtout pour de gros systèmes, il me semble que lorsque la barrière d'énergie électronique ne peut être déterminée à un haut niveau de méthode, le calcul de ces effets perd de son importance, l'incertitude sur  $k$  à travers l'énergie étant plus grande que ces effets eux mêmes. C'est pourquoi nous n'avons pas encore intégré ces raffinements dans notre logiciel KISTHEP (l'effet tunnel n'est actuellement évalué que par la simple formule de Wigner<sup>34</sup>).

La théorie de l'état de transition a ses limites. En effet, le schéma cinétique sous-jacent dans ce formalisme n'intègre pas l'effet de pression. **Or certaines réactions sont caractérisées par une constante de vitesse décroissante à mesure que la pression chute (on parle de « fall-off »).** Ce comportement est caractéristique de nombreuses réactions unimoléculaires. **La théorie de l'état de transition doit alors être abandonnée au profit d'un modèle adapté, très souvent le modèle RRKM.** Il n'est pas question ici de présenter ce modèle (voir les ouvrages de Robinson et coll.<sup>35</sup> et K.A. Holbrook et coll.<sup>36</sup> pour plus de détails).

Notre étude RRKM (publication N°11) sur la cinétique de dissociation  $\beta_{C-H}$  de trois radicaux alcoyles oxygénés illustre une partie des possibilités qu'offre cette approche. Je dois avouer que ce travail récent était aussi un bon prétexte pour assimiler l'utilisation de ce formalisme, dont une première version vient d'être intégrée au logiciel KISTHEP (annexe section 5) cette année.

C'est le caractère original de trois résultats expérimentaux qui a motivé notre étude au départ. Pour resituer le contexte, nous avons étudié la rupture de la liaison  $\beta_{C-H}$  présente dans les trois radicaux d'intérêt atmosphérique :  $\text{HOCH}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}$  et  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{O}$ . Ces radicaux alcoyles sont issus de la réduction des radicaux peroxy correspondant en atmosphère polluée (voir Figure 1). Trois études expérimentales<sup>37,38,39</sup> ont montré l'existence possible de cette voie de décomposition  $\beta_{C-H}$ . Or, en général, il est bien connu que les radicaux alcoyles disparaissent préférentiellement par réaction avec l'oxygène  $\text{O}_2$ , ou par isomérisation, ou par scission C-C ou C-O (voir par exemple la revue écrite par P. Devolder<sup>40</sup> et les travaux théoriques sur l'oxydation et la décomposition des radicaux alcoyles<sup>41,42,43,44</sup>).

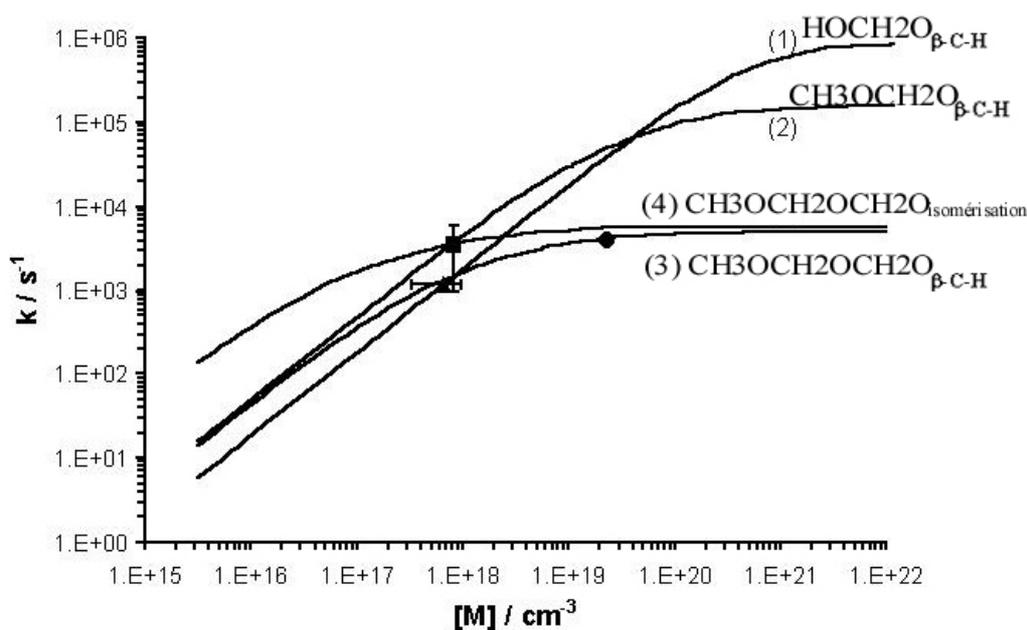
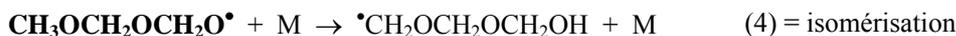
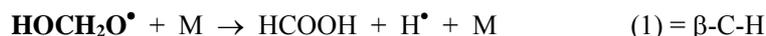


Figure 8 Courbes de fall-off de la réaction de dissociation  $\beta_{C-H}$  à 298 K pour les trois radicaux alcoyles:  $\text{HOCH}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}$  et  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{O}$ , et pour la réaction d'isomérisation 1,6 du radical  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{O}$

La Figure 8 montre une partie de nos résultats, à savoir à 298 K l'évolution en fonction de la pression (ici  $[M]=P/RT$ ) de la constante de vitesse  $k^{RRKM}$  des réactions (1), (2), (3) et (4):



On y retrouve les deux régions habituelles : « fall-off » et « limite haute pression » (région où  $k^{RRKM}$  est constante et tend vers la valeur  $k^{\text{TST}}$  que l'on aurait par la simple théorie de l'état de transition). L'emploi de ce modèle apporte énormément d'informations, à condition d'avoir au moins une donnée expérimentale. **En effet, le calcul théorique de la barrière d'énergie potentielle  $\Delta E$  (généralement notée  $E_0$  dans ce formalisme) étant toujours entaché d'une incertitude (d'au mieux une à deux kcal/mol), la prédiction à « toute » pression  $P$  de la constante de vitesse  $k^{RRKM}$  n'a de sens que si l'on « cale » la courbe  $k^{RRKM}=f(P)$  sur au moins un couple ( $P, k$ ) fiable.** Dans notre cas, le meilleur ajustement a été trouvé pour  $E_0=9,6$  ,  $10,7$  ,  $12,6$  et  $11,5$  kcal/mol, respectivement pour les réactions (1) (2) (3) et (4), impliquant de faibles changements par rapport aux valeurs théoriques initiales obtenues au niveau CCSD(T)/cc-pVDZ//MP2(Frozen Core)/cc-pVDZ:  $E_0=12,1$  ,  $12,5$  ,  $11,2$  et  $10,7$  kcal/mol. **Cet ajustement, loin de rendre inutile le calcul théorique de  $E_0$ , permet au contraire de rassurer théoricien et expérimentateur sur la fiabilité de leurs résultats en confirmant ou non la cohérence des valeurs de barrières  $E_0$  théoriques et ajustées sur l'expérience.** En effet, un ajustement nécessitant des changements substantiels (10 kcal/mol par exemple) serait révélateur d'un problème dans l'étude théorique ou expérimentale. C'est la cohérence théorie-expérience qui fait avancer les choses. La collecte, lorsque c'est possible, de plusieurs valeurs expérimentales à différentes pressions (et éventuellement températures) renforce cette cohérence.

L'intérêt de ce modèle RRKM est alors évident. Par exemple, connaissant  $k_{\text{exp}}=3 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$  pour la réaction (2) à 25 Torr et 298 K, nous avons pu estimer sa valeur dans les conditions atmosphériques  $k_{760}=5,2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$  (298K) et confirmer, en accord avec l'expérience qui suggérait un accroissement d'environ un facteur 10 (pour le passage de 25 Torr à 760 Torr), que cette réaction était compétitive avec la réaction concurrente d'abstraction par  $\text{O}_2$ . D'une

manière générale, cette approche permet de prévoir, dans des conditions données de température et de pression précises, la sensibilité à la pression de la vitesse d'une réaction. Sur la Figure 8, on voit par exemple que dans les conditions atmosphériques (760 Torr = 2,4 10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup> à 298K), les réactions (1) et (2) sont sensibles à la pression, alors que la troisième (3) est indépendante de ce paramètre (déjà dans la limite haute pression de la courbe RRKM à 760 Torr).

Comme dit précédemment, l'un de nos principaux objectifs est le calcul de constantes de vitesse et la prédiction de leur évolution en température et en pression. **Par extension, le poids relatif de plusieurs voies concurrentes peut être estimé en calculant ce que l'on**

**nomme des « rapports de branchement »** ( $\Gamma_i = \frac{k_i}{\sum_j k_j}$ ,  $k_i$  une (pseudo) constante d'ordre 1).

**La connaissance de la constante  $k_i$  pour chaque réaction « i » est alors indispensable.**

Dans le travail précédent (publication N°11), nous avons estimé le poids de la réaction de décomposition  $\beta$ -C-H dans le processus global de disparition atmosphérique des trois radicaux étudiés. Cette estimation a été réalisée pour les conditions de la basse et haute troposphère en considérant deux voies concurrentes ( $\beta$ -C-H et réaction avec O<sub>2</sub>) pour les deux premiers radicaux, et trois voies concurrentes pour le troisième radical (l'isomérisation 1,6 pouvant entrer en jeu).

Réaction concurrentes de la réaction avec O <sub>2</sub> ( $RH + O_2 \rightarrow HO_2 + R'$ )		Basse troposphère (298K, 760 Torr)	Haute troposphère (220K, 150 Torr)
$RH=HOCH_2O+M \rightarrow HCOOH+H+M$ (1)		45%	0,35%
$RH=CH_3OCH_2O+M \rightarrow CH_3OCHO+H+M$ (2)		50%	0,37%
$RH=CH_3OCH_2OCH_2O+M \rightarrow CH_3OCH_2OCHO+H+M$ (3)		7%	0,01%
$RH=CH_3OCH_2OCH_2O+M \rightarrow CH_2OCH_2OCH_2OH+M$ (4)		9%	0,05%

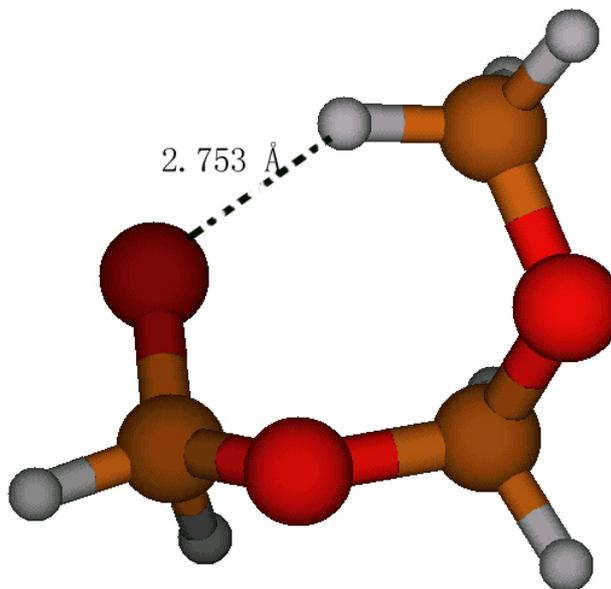
(pour la réaction d'abstraction par O<sub>2</sub>, nous avons utilisé dans chaque cas la constante de vitesse de pseudo premier ordre en prenant la concentration [O<sub>2</sub>] présente dans la région étudiée de l'atmosphère, et la valeur expérimentale  $k_{O_2} \approx 10^{-14}$  cm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>).

Nos estimations indiquent que dans la haute troposphère la réaction avec l'oxygène constituerait le seul processus de dégradation de ces composés, alors que dans la basse troposphère la voie de dissociation  $\beta$ -C-H constitue une autre voie possible de disparition. Le

même constat est établi pour la réaction d'isomérisation (4), ce qui est intéressant du point de vue modélisation atmosphérique car cette réaction ne génère pas de radicaux HO<sub>2</sub> dans la chaîne de dégradation (contrairement à la dissociation β-C-H ou la réaction avec O<sub>2</sub>).

Je tiens à signaler à nouveau l'importance du travail préliminaire de recherche des structures (section 3.1.1). L'examen de la

géométrie de ce radical (Figure 9) révèle une interaction intramoléculaire à longue distance qui laisse entrevoir la possibilité d'un arrachement interne d'hydrogène par isomérisation 1,6. Nous n'avions pas pensé à une telle réaction au départ, car d'une manière générale, c'est l'isomérisation 1,5 mettant en jeu un cycle à 6 (fréquemment rencontré en chimie) qui est plutôt habituellement envisagée. Nos calculs ont ensuite effectivement confirmé l'existence d'un tel état



**Figure 9 Mise en évidence d'une interaction intramoléculaire à longue distance dans le radical CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>O**

de transition et l'analyse quantitative a montré une implication atmosphérique non-négligeable comme mentionné précédemment, pour cette voie d'isomérisation 1,6 (4) qui conduit, de plus, à des produits de réaction finaux différents des autres voies examinées. Ce dernier travail a été réalisé par E. Thiriot (stagiaire de Maîtrise de Chimie 2003).

## Publications sur cette thématique

- 7- **E. Henon\***, F. Bohr, *Comparative ab initio MO investigation on the reactivity of the three  $NH(a^1\Delta)$ ,  $NH(X^3\Sigma)$  and  $NH_2(X^2B_1)$  radical species in their bimolecular abstraction reaction with the  $HN_3$  molecule*, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 531 (2000) 283
- 11- **E. Henon\***, F. Bohr, N. Sokolowski-Gomez and F. Caralp, *Degradation of three oxygenated alkoxy radicals of atmospheric interest:  $HOCH_2O$ ,  $H_3COCH_2O$ ,  $H_3COCH_2OCH_2O$  : RRKM theoretical study of the  $\beta$ -C—H bond dissociation and the 1,6 isomerisation kinetics*, PCCP, soumis

## B - Cinétique et spectroscopie

Cinétique et spectroscopie sont liées au niveau théorique par le concept de surface d'énergie potentielle. Les outils appliqués à leur étude sont souvent les mêmes, en particulier les méthodes multiconfigurationnelles telles que MRCI, CASSCF, CASPT2. Dans mon parcours de recherche, j'ai été amené deux fois à travailler sur des problèmes en lien plus ou moins direct avec la spectroscopie.

**Du point de vue méthodologique, nos préoccupations en réactivité rejoignent en partie celles de nos collègues qui travaillent sur la détermination théorique de surfaces de moments dipolaires (SMD) pour la prédiction de spectres rovibrationnels<sup>45</sup>.** La précision requise dans le calcul de ces surfaces va au delà de ce dont nous avons besoin en réactivité dans la détermination de barrières d'énergie. Les premiers calculs réalisés au laboratoire dans ce domaine ont été faits au niveau CCSD(T) par T. Cours<sup>46,47</sup>, avec de bons résultats par rapports aux études précédentes, mais révélant des lacunes pour décrire les positions « hors-équilibre » de la surface de moment dipolaire. Il m'a semblé alors que la méthode CASPT2 pouvait apporter des améliorations à ce niveau. J'ai trouvé intéressant de « mettre à l'épreuve » l'outil CASPT2 sur ce genre de calculs appliqués au cas de la molécule H<sub>2</sub>S (publication N°1). Ici, contrairement au cas des spectres électroniques (abordés ci-après), le seul état à étudier est l'état électronique fondamental.

Etant donnée l'exigence d'une telle étude (publication N°1), nous avons optimisé les deux géométries (équilibre et état de transition de l'effet « parapluie » de H-S-H) au niveau CASPT2/ANO (base ANO), la taille et la symétrie du système le permettant. L'optimisation de géométrie CASPT2 n'étant pas disponible dans MOLCAS4, nous avons ajusté nous même les paramètres géométriques en suivant l'algorithme dit « des gradients conjugués » combiné avec la méthode de recherche linéaire. Cela n'avait jamais été fait auparavant sur ce système à ce niveau. La géométrie d'équilibre CASPT2/ANO trouvée (H-S-H=**92,275°**, S-H=**1,3351 Å**) est la prédiction théorique obtenue la plus proche des résultats de référence les plus récents (H-S-H<sub>Tyuterev</sub>=**92,266°**, S-H<sub>Tyuterev</sub>=**1,3359 Å**) issus d'une SEP déterminée empiriquement à partir d'un très large échantillon de données expérimentales rovibrationnelles haute résolution<sup>48</sup>. Pour comparaison, la géométrie MP2/ANO est : H-S-H=**92,110°**, S-H=**1,3309 Å**, et **donne une mesure de l'erreur de géométrie que l'on commettrait en employant le « dual-level » CASPT2/ANO//MP2/ANO. Le fait de traiter géométrie et**

énergie au même niveau (CASPT2) conduit à un très bon accord sur la valeur de la barrière de linéarité ( $\Delta E_{\text{CASPT2}}=24690 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta E_{\text{Tyuterev}}=24510 \text{ cm}^{-1}$ ).

Le calcul numérique du moment dipolaire est un bon test de la méthode CASPT2. En effet, la valeur moyenne  $\langle \psi | \mu | \psi \rangle$  n'est pas la meilleure solution (la fonction d'onde n'étant pas exacte), seule la dérivée numérique de l'énergie potentielle par rapport à une perturbation de champ électrique permet d'obtenir une valeur correcte du moment dipolaire. La Figure 10 résume assez bien les possibilités et limites de l'approche CASPT2. **On voit notamment que la perturbation de champ électrique  $\epsilon$  minimum à appliquer dans le calcul numérique du moment dipolaire est d'au moins  $\epsilon=0,005$  u.a , sans quoi, des discontinuités apparaissent dans la courbe de moment dipolaire (voir Figure 10). La perturbation énergétique correspondante est de  $5 \cdot 10^{-6}$  hartree, soit  $0,003$  kcal/mol ce qui est très faible sur l'échelle des énergies en chimie théorique, montrant la précision informatique dans les calculs quantiques aujourd'hui.** Enfin, on peut voir que la correction due aux effets relativistes (on traite un atome lourd ici : S) a une influence significative sur la courbure de la fonction moment dipolaire dans la région qui précède la géométrie d'équilibre.

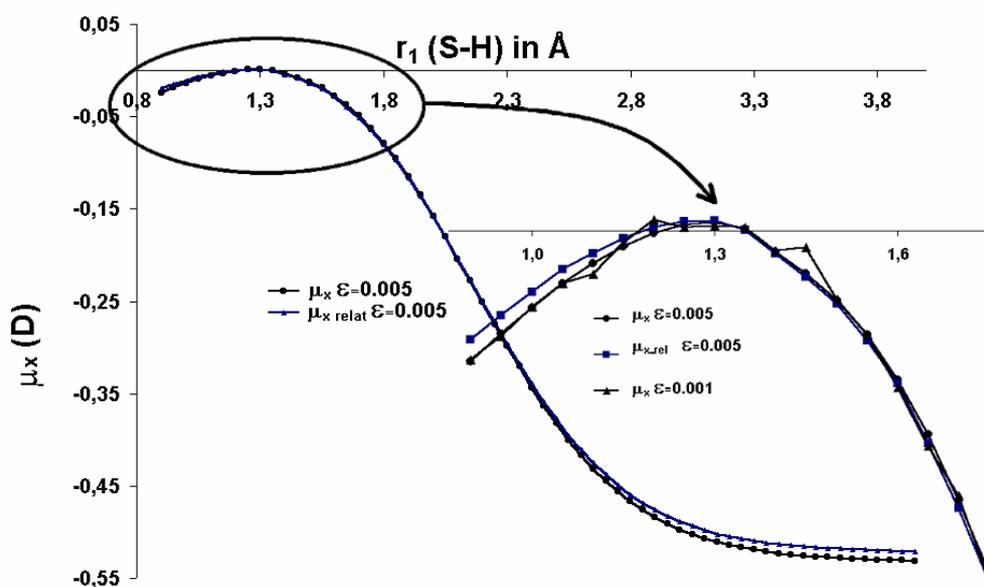


Figure 10 Composante  $\mu_x$  du moment dipolaire de  $\text{H}_2\text{S}$  au niveau CASPT2

Un des résultats intéressants de cette étude est la capacité de la méthode CASPT2 à fournir une courbe de moment dipolaire sans discontinuité et fiable pour des géométries hors équilibre, ce qui est important pour le calcul des spectres de rovibration.

**Une réaction peut avoir lieu autrement que par un mécanisme thermique, par exemple par voie photochimique via un mécanisme impliquant une excitation électronique verticale vers un état excité du réactif puis une retombée non radiative vers un état d'équilibre final pouvant mettre en jeu des points d'intersection entre SEP.**

Notre étude théorique (publication N°3) de la réactivité photochimique des premiers états excités singulets de l'oxyde de carbone ( $\text{H}_2\text{CO}$ ) illustre en partie cette possibilité. Cet intermédiaire réactif est formé durant l'ozonolyse des alcènes et prend part aux processus de pollution urbaine<sup>49</sup>. Nous avons donc examiné les mécanismes qui pouvaient concurrencer les deux principaux processus thermiques de décomposition unimoléculaire : l'isomérisation en dioxirane, et la dissociation O-O<sup>50</sup>.

Il est évident que des méthodes multiconfigurationnelles, telles que CASSCF et CASPT2 par exemple, sont indispensables pour ce genre d'étude mettant en jeu des états électroniques excités. Cela est renforcé ici par la nécessité de décrire le caractère biradicalaire et zwitterionique de l'espèce étudiée. Nos prédictions d'énergie d'excitation verticales reportées dans la table ci-dessous montrent que la méthode CASPT2/ANO (base ANO) corrige considérablement les valeurs initiales CASSCF/ANO, sans modifier l'ordre relatif des niveaux. Le premier résultat de cette étude « spectroscopique » indique que seuls les deux premiers niveaux excités, notés  $a^1A''$  (ou  $n \rightarrow \pi^*$  en référence à la transition électronique à 2,22 eV) et  $a^1A'$  (ou  $\pi \rightarrow \pi^*$  à 3,18 eV), peuvent raisonnablement être peuplés dans la troposphère (le spectre d'émission dans ce domaine allant de 0,62 à 6,20 eV).

State	Transition	$\Delta E$ CAS(10,8)/BS2	$\Delta E$ CASPT2/BS2	$f$
$a^1A''$	$n \rightarrow \pi^*$	2,71	2,22	0,00007
$a^1A'$	$\pi \rightarrow \pi^*$	4,14	3,18	0,10
$b^1A'$	$n \rightarrow \sigma_{\text{CO}}^*$	7,19	6,34	0,0005
$b^1A''$	$\pi \rightarrow \sigma_{\text{CO}}^*$	7,35	6,37	$< 10^{-5}$

Le second résultat montre que la réactivité photochimique de l'oxyde de carbone devrait principalement être liée aux propriétés du second état singulet excité:  $a^1A'$  ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ). En effet, c'est la transition électronique  $\pi \rightarrow \pi^*$  qui a de loin la plus grande force d'oscillateur (0.10). Rappelons que la force d'oscillateur, comprise entre 0 et 1, caractérise la probabilité de

transition, et se calcule à partir des fonctions d'onde des états de départ et d'arrivée, en appliquant l'opérateur moment dipolaire. Le résultat principal de l'étude de réactivité qui s'ensuit est que l'oxyde de carbone dans ce deuxième état excité  $a^1A'$  conduit à la dissociation O-O spontanée sans barrière (Figure 11) :  $H_2COO(a^1A') \rightarrow H_2CO(X^1A_1) + O(^1D)$ , formant au passage l'atome d'oxygène à l'état singulet  $^1D$  très réactif qui peut initier des processus atmosphériques (par exemple sa réaction avec la vapeur d'eau dans l'atmosphère donne le fameux radical hydroxyle OH, un des principaux agents d'oxydation troposphérique, voir Figure 2).

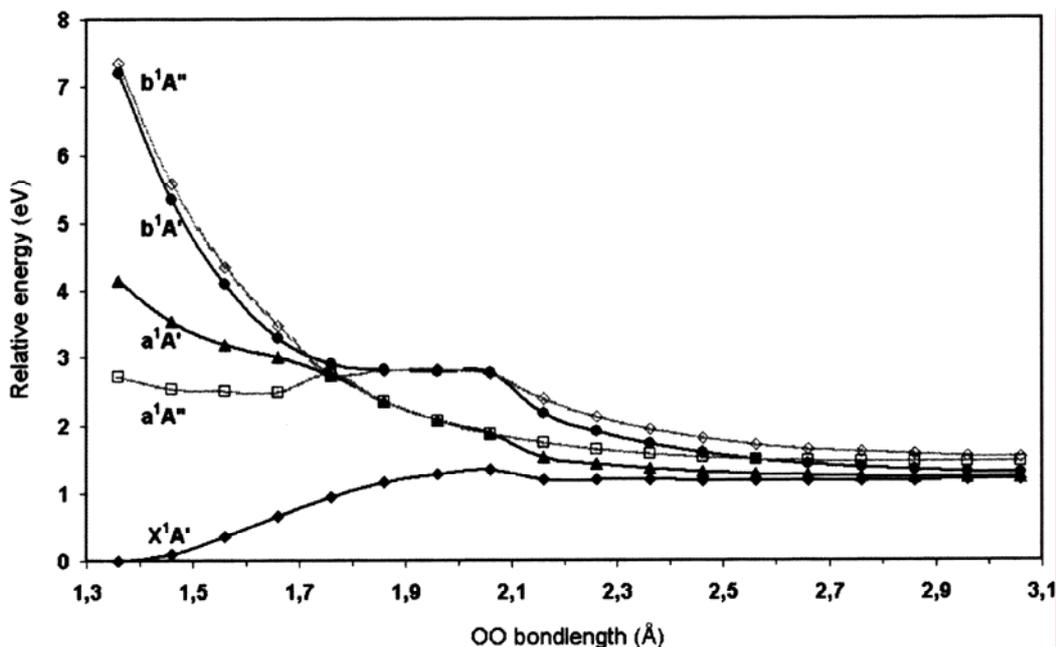


Figure 11 Energie potentielle de l'état fondamental et des quatre premiers états excités de  $H_2COO$  pendant l'élongation O-O

Dans notre cas, les croisements évités remarquables vers  $O-O=1,75 \text{ \AA}$  (Figure 11) ne changent rien, car d'éventuels croisements de surface conduisent aux mêmes produits de dissociation. En effet, le seul état non dissociatif (le premier :  $a^1A''$ ) dans lequel on pourrait « tomber » (et qui possède un minimum) décrit une barrière de dissociation O-O relativement faible.

**D'un point de vue méthodologique, il me semble important de signaler l'utilisation de « chemins modèles » dans l'analyse des processus photochimiques.** En effet, pour des raisons de coûts et de complexités importantes, on ne peut pas se permettre d'explorer les

différentes surfaces d'énergie potentielle dans ce genre d'étude, comme on le ferait pour un processus thermique dans l'état fondamental. La simplification consiste alors à considérer des « chemins modèles » prédéterminés, et à calculer la courbe d'énergie potentielle d'un état excité pour des géométries échantillonnées le long de ce chemin. L'approche la plus simple pour une dissociation consiste à considérer que la coordonnée de réaction est uniquement la longueur de la liaison cassée. **Une autre approche peut consister à prendre comme « chemin modèle » le chemin de plus grande pente (IRC<sup>51</sup>) pour le processus dans son état fondamental** . Une optimisation de géométrie dans l'état excité étudié peut si besoin être lancée à partir des géométries de cette courbe qui semblent être un minimum ou un état de transition.

Notons enfin que les processus thermiques peuvent aussi bénéficier de croisements entre surfaces. Par exemple, la dissociation O-O de l'oxyde de carbonyle conduisant à l'oxygène à l'état fondamental triplet, commence par une rotation autour de C-O sur la SEP singulet, suivie par un croisement vers la surface triplet où se produit la cassure O-O<sup>50</sup>. Après localisation de la géométrie du point de croisement il est alors nécessaire d'estimer l'efficacité du processus de croisement en évaluant sa probabilité liée à la force du couplage spin-orbite mis en jeu.

### **Publications sur cette thématique**

- 1- **E. Henon**\*, T. Cours, V.I.G. Tyuterev, *A CASPT2 study of the dipole moment surfaces of hydrogen sulphide molecule*, Chem. Phys. Lett. 367 (2003) 284
  
- 3- P. Aplin-court, **E. Henon**\*, F. Bohr\*, M.F. Ruiz-Lopez\*, *Theoretical study of photochemical processes involving singlet states of formaldehyde carbonyl oxide in the atmosphere*, Chemical Physics 285 (2002) 221

### 3.1.3 Conclusions et perspectives

Pour ce qui se rapporte à l'aspect méthodologique, je séparerai ma conclusion en deux parties.

A/ Tout d'abord, concernant la précision liée au choix des méthodes, il faut savoir que, quelle que soit l'approche retenue, plus le changement de structure électronique est important dans le phénomène étudié, moins on a de chance d'obtenir des propriétés relatives ( $\Delta H$ ,  $\Delta G$ ) proches des valeurs exactes. L'approche « dual-level » concilie précision et temps de calcul. Dans cette optique et dans la majorité des cas, nous avons pris l'habitude au laboratoire de commencer l'étude structurale au niveau HF-DFT (B3LYP), afin d'obtenir, relativement rapidement, une géométrie de départ pour le « dual-level » CCSD(T)//MP2.

Géométrie B3LYP  $\longrightarrow$  Géométrie MP2  $\longrightarrow$  Energie CCSD(T)

D'une manière générale, la fonctionnelle HF-DFT (B3LYP) s'est imposée rapidement comme une approche de choix pour la recherche de structure. Pour l'énergie, l'emploi de la méthode MRCI reste du domaine du luxe dès que les systèmes étudiés sont de taille moyenne. La méthode CASPT2, moins coûteuse, demande un savoir faire et reste sous-utilisée dans les études actuelles dans notre domaine, probablement aussi à cause de la longueur de sa mise en œuvre (recherche du meilleur espace actif) par rapport à une méthode comme CCSD(T) par exemple. Ces deux méthodes (CASPT2, MRCI) sont par contre quasi-incontournables pour l'étude des états excités. La méthode CCSD(T) est devenue aujourd'hui l'une des méthodes de choix de calcul d'énergie des systèmes de taille modeste.

Que penser des méthodes paramétrées telles que G2 ? Malgré un aspect « presse-bouton » regrettable dans une démarche scientifique, le chimiste théoricien ne peut l'exclure de ses outils au regard des bons résultats qu'elle produit.

Je tiens à souligner aussi la difficulté souvent rencontrée dans l'étude des systèmes à couches ouvertes, en comparaison des systèmes à couches fermées. En effet, l'existence d'électrons non appariés peut compliquer considérablement la recherche de géométrie préalable à une étude quantitative. Je pense notamment au caractère biradicalaire que l'on peut rencontrer dans une molécule (comme l'oxyde de carbone par exemple) mais aussi au caractère

biradicalaire qui peut apparaître au cours d'une réaction (scission de liaison). L'étude de tels systèmes nécessite une attention particulière dans le choix de la méthode qui doit être capable de bien décrire la fonction d'onde du système.

L'existence de contamination de spin dans les fonctions d'ondes calculées constitue un problème dans la prédiction de barrières d'énergie fiables. En effet, la contamination qui apparaît (surtout) dans la fonction d'onde de l'état de transition ne compense pas en général celle de la fonction d'onde des réactifs. Rappelons que ce phénomène survient quand la fonction d'onde obtenue n'est pas fonction propre de spin. Dans le cas de la méthode Hartree-Fock non-restreinte (UHF), la fonction d'onde UHF est alors un mélange de plusieurs fonctions propres de spin. Les méthodes post Hartree-Fock (MP2, MP4, CCSD(T), G2 par exemple) qui s'appuient sur une telle fonction d'onde peuvent donc aussi souffrir de ce problème. Des techniques ont été développées pour annihiler cette contamination dans le cadre des méthodes MP2, MP4 (donnant lieu aux énergies « PMP2 », « PMP4 »). L'expérience montre que la méthode DFT souffre peu de cet inconvénient. Le meilleur moyen de s'affranchir de ce problème consiste à utiliser les techniques d'interaction de configuration CASSCF, ou MRCI par exemple.

**B/** Pour ce qui concerne l'aspect méthodologique lié au calcul cinétique, au delà de la théorie de l'état de transition (TST) et de ses variantes impliquant l'estimation de l'effet tunnel et variationnel, la maîtrise du modèle RRKM est indispensable pour le cinéticien « théoricien » d'aujourd'hui. Ce dernier ouvre le champ des applications aux réactions dépendant de la pression, et resserre les liens avec la partie expérimentale.

#### **PERSPECTIVES :**

On ne peut se dispenser de rester à l'écoute de nouvelles approches de chimie théorique et de contribuer à les faire passer dans le champ des applications quand on considère qu'elles peuvent offrir des avantages à son domaine. Dans cette optique nous avons récemment pris contact avec M. Caffarel (laboratoire de Chimie Théorique, Jussieu) pour tester la méthode QMC<sup>52</sup> (« Quantum Monte Carlo », Monte Carlo quantique) au calcul de la barrière d'énergie de la réaction d'abstraction entre le radical OH et l'acétone (voir plus bas). Les premiers essais réalisés par A. Scemama (doctorant dirigé par M. Caffarel) ne sont malheureusement pas concluants pour l'instant. D'autres essais doivent être réalisés avant de conclure.

Côté cinétique, le prolongement naturel de la première version du modèle RRKM « Tight TS » dans notre logiciel KISTHEP (pour un état de transition serré, bien défini sur la surface d'énergie potentielle (SEP) ) est le traitement du cas d'un état de transition lâche (« Loose TS »), et donc la mise en œuvre du modèle dit de « Gorin »<sup>35,36</sup>. En effet, de nombreuses réactions, en particulier des réactions de dissociation formant deux radicaux (exemple :  $C_2H_6 \rightarrow CH_3 + CH_3$ ), ne sont pas caractérisées par un état de transition (un point selle d'ordre 1) sur la SEP. Les caractéristiques (fréquences de vibration, moments d'inertie...) de l'état de transition sont cependant nécessaires pour évaluer les constantes de vitesse microcanoniques  $k(E)$  (voir chapitre « 5. Annexes, Modèle RRKM » ) et donc pour réaliser un calcul RRKM. Le modèle de « Gorin » donne une solution à ce problème. Nos perspectives ultérieures concernent la mise en place du modèle dit « Master Equation »<sup>36</sup> (équation maîtresse). En effet, le modèle RRKM est basé sur l'hypothèse « strong collision » (collision forte) selon laquelle les processus d'excitation et de désexcitation se font en une seule étape. Il est plus réaliste de considérer que plusieurs collisions peuvent être nécessaires pour désactiver une espèce excitée. La mise en place du modèle « Master Equation » nous permettra de traiter le cas des réactions dans lesquelles l'hypothèse « strong collision » n'est pas réaliste, en particulier le cas des réactions d'activation chimique.

### 3.2 « Expériences d'ordinateur » : relation expérience – théorie

*“Pour que la théorie et l'observation entretiennent des rapports fructueux, chacune doit conserver son indépendance” (Christian Magnan, Collège de France<sup>53</sup>)*

Les succès remportés dans certains domaines de recherche de la chimie dépendent d'un dosage complexe de hauts faits expérimentaux, d'appareillages perfectionnés, d'apport théorique et de ressources calculs. Les progrès de la théorie, de la méthodologie, et de l'informatique ont fait passer la chimie théorique de son état d'activité en marge à son état actuel de **solide partenaire de la chimie expérimentale**. L'article en 2003 de A.H. Zewail et coll.<sup>54</sup> (prix Nobel de chimie en 1999) : «Femtochemistry of trans-Azomethane : A Combined Experimental and Theoretical Study » en est une parfaite illustration.

#### 3.2.1 Expérience et calcul théorique : deux approches complémentaires

Ayant eu par deux fois l'occasion de travailler en étroite collaboration avec des expérimentateurs (équipes de Lille et Budapest), il m'a paru intéressant d'aborder la présentation de notre démarche théorique et de nos résultats cinétiques sous l'angle de la relation « expérience-théorie ».

D'une manière simplifiée, la démarche expérimentale comprend deux étapes symbolisées Figure 12. Suite à l'observation de faits, issus d'une expérience par exemple, une hypothèse est suggérée. Ensuite a lieu l'expérimentation, c'est à dire l'élaboration raisonnée d'un montage qui permettra d'éprouver la validité de l'hypothèse. Pour fixer les choses, Wollenhaupt et coll.<sup>55</sup>, en cinétique atmosphérique, ont **observé** (expérimentalement) à basse température un comportement non-Arrhénius de la constante de vitesse  $k$  de la réaction thermique entre l'acétone et le radical hydroxyle OH (évolution non linéaire de  $\ln(k)$  en fonction de l'inverse de la température). L'**hypothèse** d'un mécanisme à deux voies concurrentes a été avancée pour expliquer cette « anomalie ». Des **expériences**<sup>56,57,58,59,60,61</sup> ont alors été réalisées par différents groupes de recherche afin de tester cette hypothèse (voir la seconde partie ci-dessous).

Je tiens tout de suite à préciser qu'en ce qui nous concerne, « théorie » est synonyme de modèle cinétique, ou mécanisme de réaction. Par exemple, le modèle de Lindeman<sup>35,36</sup> décrit théoriquement une réaction unimoléculaire de dissociation par l'ensemble des processus suivants :  $réactif + M \rightleftharpoons réactif\ excité + M$  et  $réactif\ excité \rightarrow produits$ . Un calcul théorique consiste donc, en s'appuyant sur les outils dont nous disposons (chimie quantique, théorie de l'état de transition ou formalisme RRKM, ...), à réaliser un essai « *in silico* » en vue de confirmer une hypothèse de réactivité. Par exemple, suite à la première expérience de Wollenhaupt et coll.<sup>55</sup> citée plus haut (ayant révélé un comportement non-Arrhénius) nous avons réalisé une série de calculs (publications N°2 et 4) visant à quantifier la concurrence des deux voies proposées comme modèle cinétique de dégradation de l'acétone par réaction avec OH.

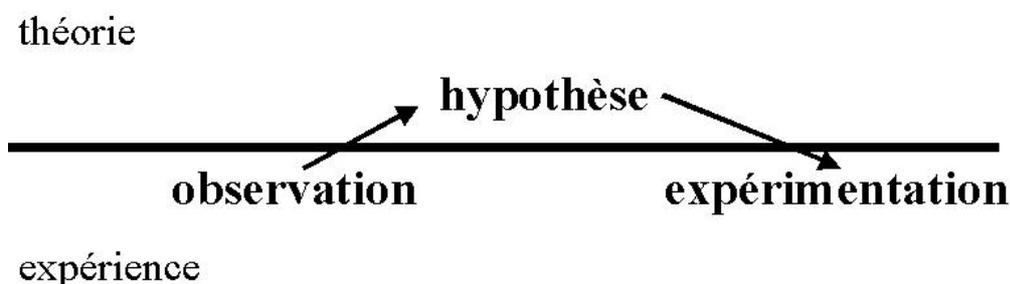


Figure 12 Etapes de la recherche expérimentale

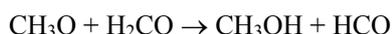
D'après ces définitions, un tel calcul théorique n'est donc autre qu'une sorte d'expérience qu'on pourrait qualifier d'expérience d'ordinateur !

Notre travail (publications N°5 et 6) sur la réactivité du radical méthoxyle, en collaboration avec P. Devolder illustre bien ces propos, en montrant que **calculs théoriques et expériences peuvent permettre d'établir un faisceau de résultats convergents nécessaire à la validation de paramètres cinétiques.**

Le premier problème abordé concerne la réaction entre le radical méthoxyle  $CH_3O$  et le formaldéhyde, déjà étudiée expérimentalement par P. Devolder et coll.<sup>62</sup> La formation atmosphérique des radicaux alcoxyles a déjà été illustré (Figure 2). Les résultats expérimentaux, obtenus par deux techniques différentes, montrent que la réaction ne dépend

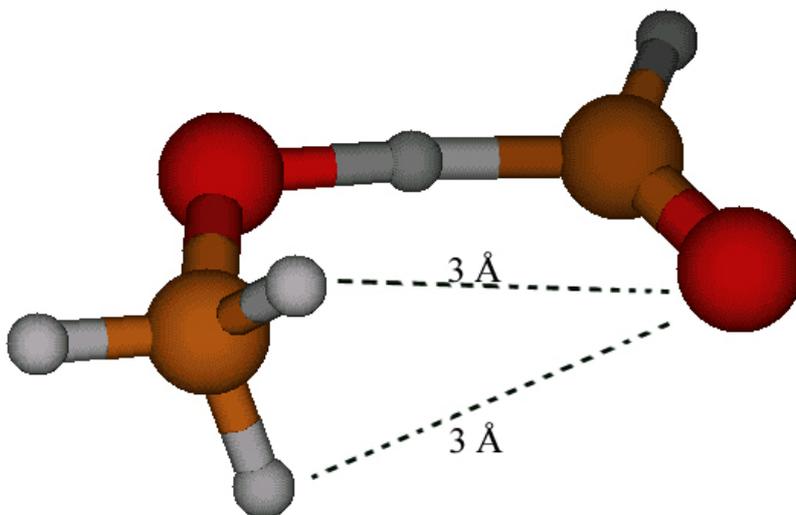
pas de la pression, et donnent l'évolution de la constante de vitesse par la loi d'Arrhénius :

$k = 1,1 \times 10^{-12} e^{-2,3 \text{kcal/mol} / RT} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  entre 295K et 450K, associée à la réaction d'abstraction :



Le calcul théorique (publication N°6) que nous avons effectué au niveau MRCI/CASSCF a permis de confirmer que cette réaction mettait en jeu une très faible barrière d'activation, de l'ordre de 2 kcal/mol ( $\Delta H^\ddagger(0\text{K})$ ) au niveau MRCI en très bon accord avec les résultats expérimentaux (2,3 kcal/mol).

**Au delà de l'appui fourni par le calcul théorique pour la validation de paramètres cinétiques la modélisation moléculaire peut donner des détails sur le mécanisme de réaction, qui restent à l'heure actuelle encore inaccessibles à l'expérience.** Par exemple, la structure de l'état de transition (Figure 13) suggère ici fortement l'existence d'un complexe préreactif mettant en jeu des interactions à longue distance entre l'oxygène du carbonyle et deux hydrogènes du méthoxyle (l'optimisation de géométrie de l'état de transition ne donnant jamais une configuration dans laquelle le carbonyle serait à l'opposé du groupe  $\text{CH}_3$ ).

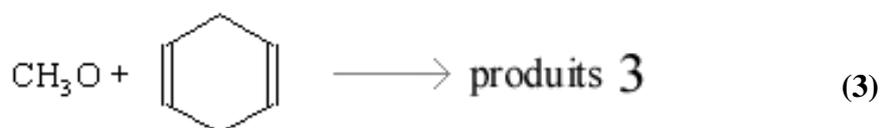
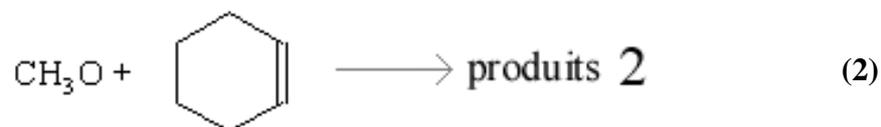
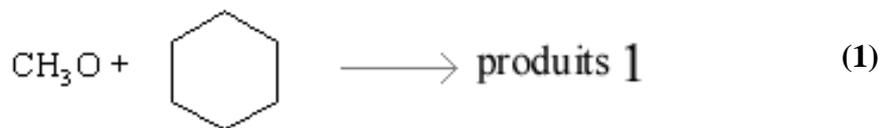


**Figure 13** Mise en évidence d'interactions intermoléculaires à longue distance dans l'état de transition de la réaction d'abstraction:  $\text{H}_2\text{CO} + \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{HCO} + \text{CH}_3\text{OH}$  (géométrie MP2/ANO)

Le rôle de tels complexes sur la SEP est discuté dans la section 3.3. Bien que faible, la force de telles interactions, en plus de guider la trajectoire réactive vers la position du point selle,

contribue à assister la réaction en abaissant la barrière de réaction par rapport au même processus sans interaction.

L'étude suivante (publication N°5) concernant les réactions entre le radical méthoxyle et une série de trois composés cycliques :



**montre cette fois que c'est le couplage expérience-calcul théorique qui est fertile, le rôle du calcul ne se limitant pas à conforter la justesse du résultat expérimental.**

Ce travail a été réalisé une nouvelle fois dans le cadre de l'étude de la réactivité atmosphérique des radicaux alcoxyles. Les résultats expérimentaux donnent une vitesse croissante de réaction dans l'ordre suivant : (1) < (2) < (3). De plus aucune dépendance en pression n'a été remarquée. Cet ensemble d'observations a conduit à l'hypothèse que seule la réaction d'abstraction a lieu et que l'arrachement d'un atome d'hydrogène provoque l'élargissement du système  $\pi$  au cours des réactions (2) et (3), plus important dans le dernier cas, permettant d'expliquer l'échelle de réactivité observée.

Cependant, l'absence observée d'effet de pression ne peut écarter de manière absolue la voie d'addition pour les réactions (2) et (3). Seule l'analyse expérimentale des produits de réaction et la détermination des rapports de branchement entre la voie d'abstraction et la voie d'addition auraient permis de confirmer l'hypothèse d'une voie unique d'abstraction. Ces résultats expérimentaux n'étant pas disponibles, nous avons étudié théoriquement les deux voies.

L'enthalpie libre standard d'activation ( $\Delta G^{0\#}$ ) estimée au niveau CASPT2//HF est reportée Figure 14.

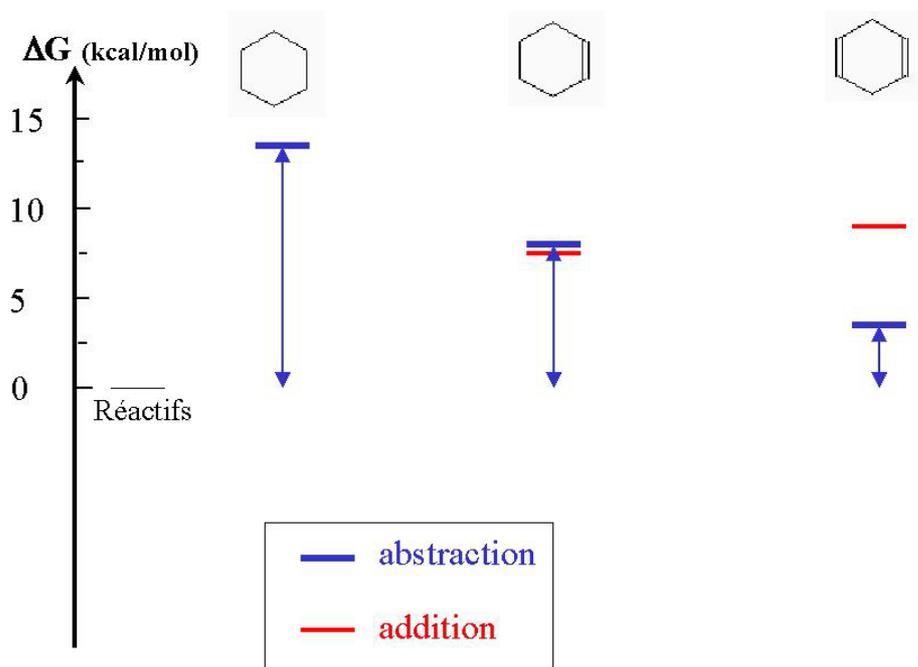


Figure 14 Enthalpie libre standard (298K, CASPT2//HF) relative des états de transition pour les voies concurrentes d'abstraction et d'addition :  $\text{CH}_3\text{O} + \text{RH} \rightarrow \text{produits}$  (RH=cyclohexane, cyclohexène, cyclohexadiène)

L'approche théorique CASPT2/cc-pVDZ//HF/cc-pVDZ établit effectivement dans chacun des cas que l'abstraction devrait être observée expérimentalement. Par contre, un écart très faible (en enthalpie libre d'activation  $\Delta G^{0\#}$ ) sépare les deux voies pour la réaction (2) : moins de 0,4 kcal/mol, en faveur de l'addition. Compte tenu de l'incertitude sur les valeurs théoriques (1-2 kcal dans le meilleur des cas), on ne peut pas confirmer avec certitude que l'observation expérimentale correspond uniquement à la voie d'abstraction dans ce cas. Il n'en reste pas moins, que nos valeurs confirment bien l'échelle croissante de réactivité observée du cyclohexane au cyclohexadiène (voir Figure 14).

Cet exemple montre bien la limite des deux approches. Côté théorie, quand la frontière séparant deux voies concurrentes trop proches est dans la marge d'incertitude de 1-2 kcal,

aucune conclusion ne peut être tirée. Côté expérimentation, le coût et la durée d'une réalisation matérielle (d'un montage) limitent le nombre de possibilités de test et donc d'observations.

Expérience et calculs ne se contredisent pas ici. Le calcul théorique confirme partiellement l'hypothèse initiale, et s'il devait y avoir une expérience supplémentaire vérificatrice, la guide vers la réaction (2) plutôt que vers la réaction (3).

### **Publications sur cette thématique**

- 5- N. Gomez\*, **E. Henon**, F. Bohr and P. Devolder, *Rate Constants for the Reactions of CH<sub>3</sub>O with Cyclohexane, Cyclohexene, and 1,4-Cyclohexadiene: Variable Temperature Experiments and Theoretical Comparison of Addition and H-Abstraction Channels*, J. Phys. Chem. A 105 (2001) 11204
  
- 6- **E. Henon\***, F. Bohr, *Theoretical study of the H-abstraction reaction of the CH<sub>3</sub>O radical with formaldehyde*, Chem. Phys. Lett. 342 (2001) 659

### 3.2.2 Quand il y a contradiction entre calcul théorique et expérimentation

La question se pose ensuite de savoir si l'on peut penser contre l'expérience, autrement dit si l'on est en mesure et en droit de la remettre en cause, de douter de sa capacité à nous assurer de bien savoir ce qu'elle nous donne à voir. Notre collaboration avec S. Dobe illustre le cas d'une contradiction expérience – calculs théoriques dans le cadre de l'étude de la dégradation atmosphérique de l'acétone par réaction avec le radical hydroxyle OH (publications N°2 et 4).

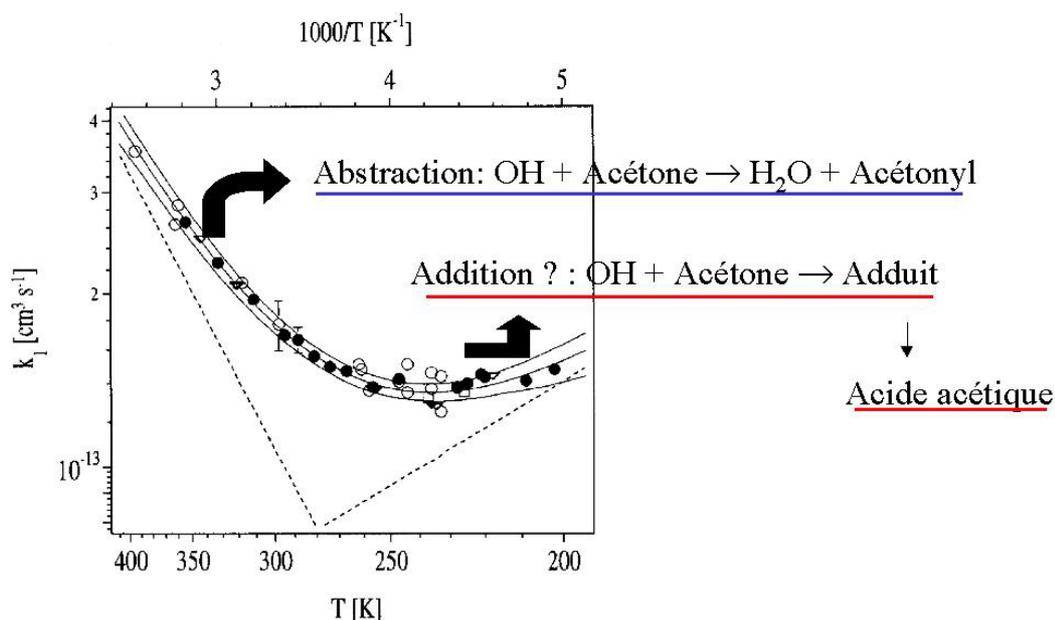


Figure 15 Représentation d'Arrhénius de la constante globale de vitesse de la réaction OH+acétone  $\rightarrow$  produits

Situons d'abord le contexte de ce travail. L'étude de cette réaction a suscité beaucoup d'intérêt ces dernières années car l'acétone est une source atmosphérique importante de radicaux OH qui initient la dégradation des COV montrée Figure 2. Le point de départ est l'observation expérimentale résumée sur la Figure 15 de la réaction effectuée par Wollenhaupt et coll.<sup>55</sup> en 2000. Sur la gamme de température des études expérimentales, quand on porte  $\ln k$  en fonction de  $1/T$  un comportement « non-Arrhénius » est observé : une courbure « apparaît » pour des températures inférieures à 270 K ici.

Ces mêmes auteurs ont donc suggéré l'hypothèse selon laquelle, l'apparition de cette courbure serait due à l'existence de la voie concurrente d'addition à basse température. La démarche logique (Figure 12) a été suivie et plusieurs expérimentations ont été réalisées en vue de confirmer cette hypothèse. La démarche suivie dans ces expérimentations est relativement simple : déduire des produits formés (nature et quantité) (« observés » expérimentalement), la voie majoritaire (l'acétonyle ou l'acide acétique caractérisant l'une ou l'autre voie).

Le résultat est troublant : sur 5 expérimentations impliquant des moyens différents (de haut niveau) d'analyse des produits, deux (en 2000 et 2001) confirment le modèle cinétique à deux voies à basse température<sup>56,57</sup>, et 3 autres (en 2002 et 2003) récuse ce modèle<sup>58,59,61</sup>, affirmant l'unicité de la voie d'abstraction, sans toutefois expliquer le comportement non-Arrhénius.

Historiquement, c'est le calcul théorique le premier (notre travail : publication N°4) qui a remis en cause l'hypothèse d'une double voie. En effet, nos résultats (Figure 16) montrent clairement en bleu une voie d'abstraction favorisée énergétiquement.

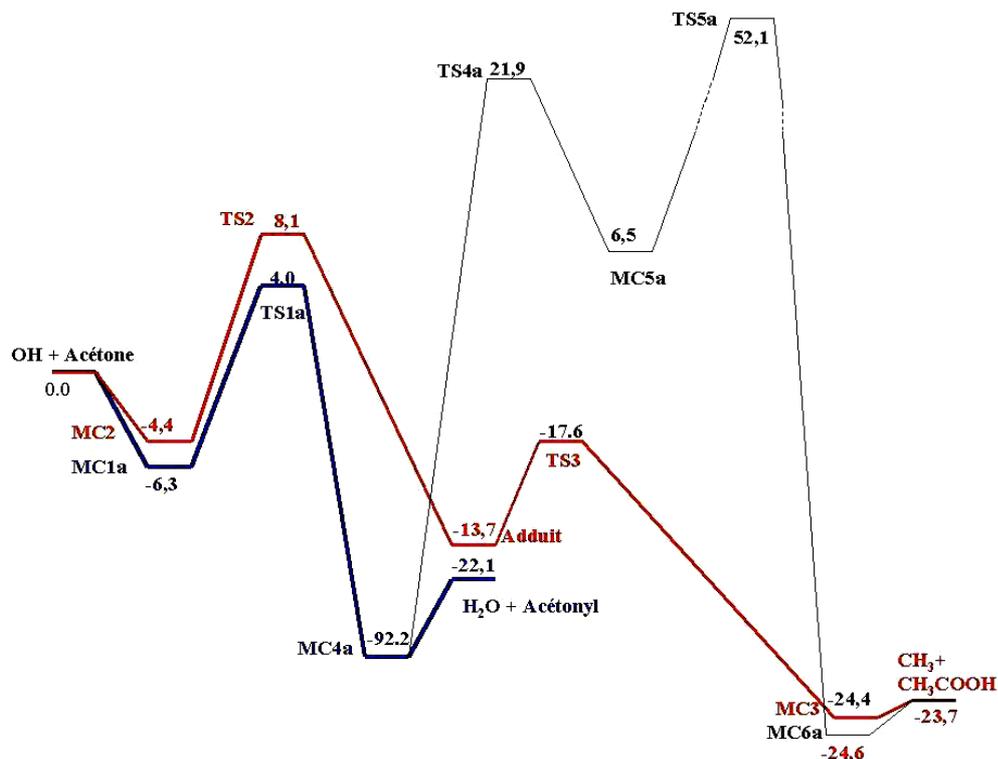


Figure 16 Profil d'énergie potentielle (kcal/mol) pour la réaction OH+acétone au niveau CCSD(T)/6-311G(d,p)//MP2/6-31G(d,p) (bleu=voie d'abstraction ; rouge=voie d'addition-élimination ; noir=abstraction-élimination)

Ce travail a en partie été réalisé par S. Canneaux, doctorant au laboratoire. D'autres niveaux de calculs confirment ce résultat CCSD(T)/6-311G(d,p)//MP2/6-31G(d,p). Allant à l'encontre des deux seules expériences<sup>56,57</sup> disponibles à l'époque, nous avons exploré la SEP à la recherche d'un chemin hypothétique, qui connecterait la trajectoire initiale d'abstraction (bleue) à la voie d'addition (rouge), affinant le modèle initialement proposé et réconciliant expériences et calculs. Un tel chemin existe bien (noir) mais trop défavorable énergétiquement.

Nous étions dans la délicate situation où plusieurs niveaux de calculs mettaient en cause un modèle confirmé par deux expériences ! La suite de l'histoire donne « raison » aux calculs, mais il est important d'en signaler immédiatement la cause. La différence majeure entre l'essai « *in silico* » et l'essai « *in vitro* » (expérimentation) est leur capacité à reproduire le phénomène naturel à observer. Par définition, tout calcul de chimie quantique s'appuie sur un système bien défini (nombre, nature et position des atomes, charge, multiplicité de spin entre autres). L'observation expérimentale d'une cinétique de réaction n'est pas aussi simple que de pointer un télescope sur un endroit du ciel pour localiser un astre. L'observation n'est pas directe. Le monde observé est si petit que l'on peut remettre en cause non pas l'expérience elle-même, mais sa capacité à nous assurer de savoir ce qu'elle nous donne à voir.

A ce stade, je tiens beaucoup à cette idée que la modélisation théorique puisse revendiquer son autonomie, l'indépendance entre les deux approches constituant une condition *sine qua non* de fécondité. Notre publication « expérience-théorie » (publication N°4) présentant la contradiction décrite ci-dessus en est une parfaite illustration.

Suite à nos premiers résultats théoriques, 3 expériences<sup>58,59,61</sup> et deux travaux théoriques<sup>58,63</sup> sont venus appuyer l'hypothèse d'une voie unique

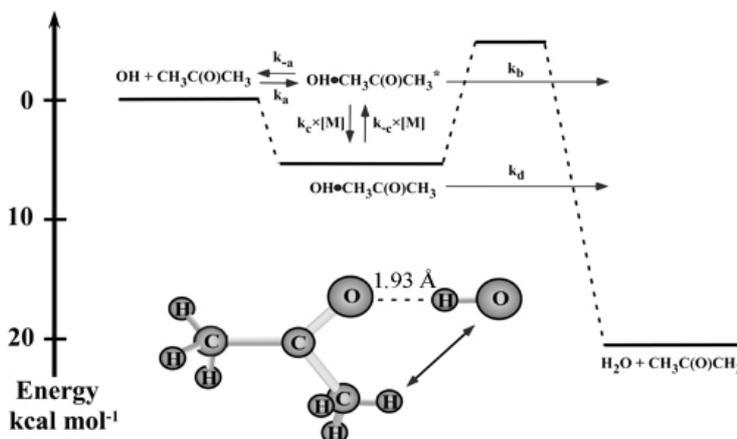


Figure 17 Mécanisme choisi par R.K. Talukdar et coll.<sup>60</sup> pour modéliser la cinétique de la réaction OH+acétone et impliquant le complexe pré-réactif MC1a Figure 16 (liaison hydrogène : 1,93 Å (MP2/6-31G(d,p) )

d'abstraction. Enfin, très récemment (2003) Talukdar et coll.<sup>60</sup> ont proposé une explication du comportement « non-Arrhénius » (de la Figure 15) qui est basé sur le modèle cinétique de la Figure 17. Un élément clé dans ce nouveau modèle est le complexe préreactif que nous avons trouvé (MC1a Figure 16) le long de la voie d'abstraction au niveau MP2/6-31G(d,p) et impliquant une liaison hydrogène (1,93 Å). **L'utilisation conjointe des données expérimentales et *ab initio* permet de mettre en œuvre ce modèle et de retrouver l'observation initiale d'un comportement « non-Arrhénius » à basse température. On voit ici tout l'enrichissement né de la nécessaire complicité expérience-modélisation théorique.**

« *L'expérience qui n'est pas déterminée par l'entendement reste vague* » (B. Spinoza). Manifestement, nous concluons, a posteriori, (ce qui est plus confortable !) que la réalisation expérimentale de S. Dobe et coll.<sup>57</sup> (publication N°4) ne reproduit pas le phénomène « *in vivo* », à savoir la réaction entre les deux seuls partenaires OH et acétone. En dehors d'une erreur technique (ce que nous refusons à croire connaissant la qualité de ces chercheurs reconnus au niveau international) nous avons imaginé la présence d'une quantité non négligeable d'eau (tout à fait probable compte-tenu du montage expérimental), et modifié le modèle initial en conséquence. La transformation d'un modèle est source d'enrichissement à condition que ceci permette d'expliquer une observation. Par exemple, Le Verrier en 1846 supposa l'existence d'une nouvelle planète (Neptune) n'intégrant pas le modèle initial, pour rendre compte de l'écart constaté entre la position théorique d'Uranus dans ce modèle incomplet et sa position effective.

Nos premiers calculs montrent que la présence d'eau privilégie la voie d'addition en ramenant son état de transition au même niveau énergétique que celui de la voie d'abstraction ! Au stade de ces nouveaux résultats (non publiés), la nouvelle hypothèse (avec l'eau) permettrait donc d'expliquer ce qui avait été constaté expérimentalement sous forme d'anomalie (50% de voie d'abstraction, 50% de voie d'addition), tout en gardant la théorie ayant cours et en s'appuyant sur elle.

L'assistance de l'eau pour la voie d'addition peut avoir une implication atmosphérique dans la mesure où, présente dans l'atmosphère, elle pourrait modifier les produits de dégradation de l'acétone et réduire le nombre de radicaux hydroxyle OH dont le rôle dans la disparition des COV est illustré Figure 2 .

## Publications sur cette thématique

- 2- **E. Henon\***, S. Canneaux, F. Bohr and S. Dobé, *Features of the potential energy surface for the reaction of OH radical with acetone*, Phys. Chem. Chem. Phys. 5 (2003) 333
  
- 4- G. Vasvari, I. Szilagyi, A. Bencsura, S. Dobe\*, T. Berces, **E. Henon\***, S. Canneaux, and F. Bohr, *Reaction and complex formation between OH radical and acetone*, Phys. Chem. Chem. Phys. 3 (2001) 551

### 3.2.3 Conclusions et perspectives

Le calcul théorique est devenu aujourd'hui un solide partenaire de la cinétique expérimentale, principalement me semble-t-il, parce que l'essai « in vitro » souffre de ne pas pouvoir nous assurer de savoir ce qu'il nous donne à voir. Nos collaborations avec des expérimentateurs nous ont montré que le calcul théorique a gagné ces dernières années sa reconnaissance dans notre communauté en cinétique atmosphérique. La large palette des méthodes proposées par la chimie quantique offre la possibilité de multiplier les simulations, donnant plus de poids à la confirmation d'une hypothèse qui s'en dégagerait.

Malgré un coût et une longueur de réalisation plus élevés, l'expérimentation « matérielle » n'en reste pas moins aujourd'hui l'élément fondateur des modèles étudiés. La justification en est que la démarche théorique est récente et n'a pas encore atteint la précision requise du calcul quantitatif de paramètres cinétiques. La complexité des phénomènes à modéliser (croisement de surfaces mis en jeu, délocalisation du spin, ...) limitent parfois aussi l'approche théorique. Les lacunes sont cependant bien connues : je pense notamment à la troncature nécessaires des bases d'orbitales atomiques dans nos calculs, et l'introduction partielle des effets de corrélations électroniques. Le traitement des systèmes radicalaires pose encore des problèmes (contamination de spin entre autres). Les progrès énormes de l'informatique et le développement constant des méthodes devraient nous permettre de combler en partie ces manques.

Au delà de simplement « rassurer » l'expérimentateur, un véritable échange peut s'opérer entre la modélisation moléculaire et l'approche expérimentale. Cet échange peut contribuer à affiner par exemple un modèle cinétique, donc notre connaissance des phénomènes observés. La série d'études de chimie quantique et expérimentales sur la dégradation de l'acétone illustre bien ce propos. Plus loin encore, la complémentarité entre l'observation et les calculs théoriques est parfois nécessaire. La mise en œuvre du modèle RRKM en est un parfait exemple, qui combine données expérimentales et théoriques au sein d'un même formalisme dans le but de prédire à toute pression une constante de vitesse de réaction unimoléculaire.

Pour terminer, je dirais qu'il faut cependant se méfier des expériences « affirmatrices ». Confirmer une hypothèse par expérimentation ne prouve pas qu'elle soit vraie pour autant dans tous les cas de figure. Par contre l'infirmer prouve bien qu'elle était fautive. On peut illustrer cette façon de penser par une citation de Gaston Bachelard : « *il n'y a pas de vérités premières, il n'y a que des erreurs premières* ». L'« expérience falsificatrice » (K. Popper 1902-1994), qui va à l'encontre d'une théorie, est la seule à apporter une réponse définitive. Dans cet esprit, la modélisation théorique (au sens général du terme) tient une place importante devant permettre de guider l'observation expérimentale vers des cas particuliers.

Dans notre exemple, l'expérience de Talukdar et coll.<sup>60</sup>, qui consiste à faire réagir l'acétone avec le radical OH et à détecter les produits finaux, infirme le modèle à deux voies de dégradation de l'acétone. Le caractère réfutateur de cette expérience prouve que dans les conditions utilisées le modèle à deux voies considéré jusqu'ici était faux. Mais elle ne peut nous assurer que c'est toujours le cas, quelles que soient les conditions (pression, température, environnement atmosphérique, ...). Or il nous est impossible pour des raisons pratiques de réaliser toutes les expériences souhaitables dans tous les cas de figure possibles. Aujourd'hui, il est possible de réduire considérablement ces tâtonnements en simulant préalablement, par le calcul, d'autres conditions. Notre simulation de la présence d'eau au moment de la réaction de dégradation de l'acétone semble indiquer un mécanisme à deux voies compétitives. Le résultat des expériences en cours sondant le rôle spécifique de l'eau ne nous sont pas encore parvenus à ce jour.

Les perspectives que nous considérons actuellement sont, en plus de l'élargissement de la palette des méthodes de chimie quantique utilisées au laboratoire, l'emploi de la dynamique moléculaire. Cette approche permet l'étude de systèmes de plus grande taille, sur des propriétés plus qualitatives. Par exemple, nous envisageons l'étude du phénomène de capture d'un COV dans une gouttelette d'eau, ce travail s'inscrivant bien-sûr dans le cadre des études atmosphériques de réactivité en phase hétérogène. Nous souhaitons également utiliser des modèles cinétiques autres que la théorie de l'état de transition ou le modèle RRKM pour accéder à d'autres types d'information. Je pense ici au modèle dit de « Master Equation »<sup>36</sup> par exemple.

### 3.3 Rôle des complexes dans les réactions bimoléculaires

Ayant rencontré de manière directe ou indirecte (publications N°2, 4, 5, 6, 7) l'existence d'un complexe préreactif formé par liaison hydrogène, je trouve intéressant de m'arrêter sur le rôle de ces intermédiaires, qui peut être substantiel en cinétique. Cette section ne représente en aucun cas un examen exhaustif des caractéristiques de ces espèces et ne considère que le cas des liaisons par pont hydrogène dans les réactions molécule-radical.

Les liaisons hydrogènes<sup>64,65,66</sup> sont surtout caractéristiques des phases condensées où elles sont nombreuses et provoquent des effets visibles (liaison H...O dans l'eau, liaisons hydrogène dans l'ADN par exemple). En phase gazeuse, l'effet des forces intermoléculaires est moindre, même si à très haute pression un comportement non-idéal peut apparaître. A pression atmosphérique, on considère toujours l'approximation du gaz parfait pour le calcul des propriétés thermodynamiques. **Cependant, un complexe faiblement lié peut se former à « longue » distance (2-3 Å) au cours de l'approche de deux réactifs et perturber la vitesse de la réaction. Ce phénomène pourrait être à l'origine du comportement inhabituel de nombreuses vitesses de réaction.** En particulier, la formation de complexes intermédiaires peut expliquer une énergie d'activation négative et une courbe d'Arrhénius non linéaire pour des processus apparemment élémentaires en phase gazeuse<sup>67</sup>. J'évoquerai ici des modèles cinétiques récents (2001, 2003) qui intègrent l'existence de tels intermédiaires pour rationaliser ces observations.

D'un point de vue théorique, un complexe préreactif longue distance correspond à un minimum sur la SEP, précédant l'état de transition le long du chemin de réaction (Figure 18). J.R. Alvarez-Idaboy et coll.<sup>68</sup> vont jusqu'à dire qu'il y a toujours un tel minimum (appelé « complexe de Van der Waals », « complexe préreactif ») pour des réactions bimoléculaires et qu'en fait il n'existe pas en phase gazeuse de réactions bimoléculaires élémentaires, même si dans la plupart des cas la formation d'un tel complexe est sans conséquence. L'origine de cette stabilisation, qui peut aller jusqu'à plusieurs kcal/mol, peut être la formation d'une ou plusieurs liaisons hydrogène : X-H...Y. La liaison hydrogène est un cas d'interaction intermoléculaire à longue distance où prédomine l'interaction électrostatique entre les moments dipolaires des deux réactifs (qui compensent la répulsion stérique défavorable<sup>1</sup>). La liaison hydrogène peut aussi, dans une moindre mesure, s'expliquer en terme de transfert de

charge partiel de la paire libre de Y vers l'orbitale antiliante  $\sigma_{X-H}$ , ce qui permet de rationaliser l'allongement de la liaison X-H identifiable en spectroscopie infra-rouge par un déplacement vers le rouge (« red-shift ») de la fréquence de vibration correspondante (un déplacement vers le bleu, « blue-shift », peut être aussi observé dans certains cas particuliers<sup>69,70,71</sup>).

La Figure 18 présente le complexe (MC1a) mettant en jeu une liaison hydrogène de 1,93 Å

(en rouge). Comme le montre cette figure inspirée de notre travail sur la réaction OH+acétone (publications N°2 et 4), ces complexes « préforment » en général l'état de transition. Autrement dit, l'intermédiaire réactionnel faiblement lié est une espèce « prédisposée » à réagir (publications N°2 et 4) : sa structure est très proche de celle de l'état de

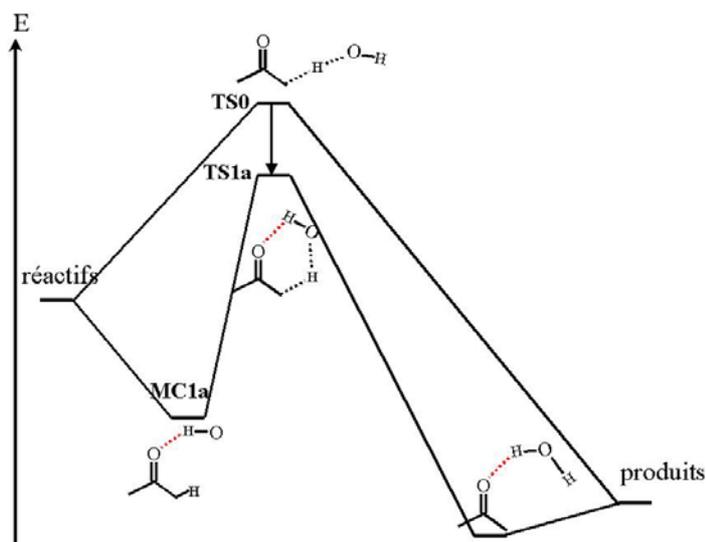


Figure 18 Illustration du mode d'action d'une liaison hydrogène sur la cinétique d'une réaction

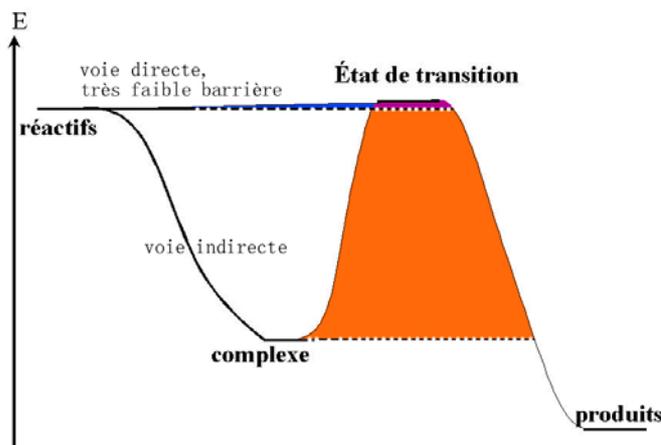
transition (TS1a). Cette liaison hydrogène est encore présente (2,12 Å) dans l'état de transition TS1a, et stabilise ce dernier par rapport au mécanisme direct (TS0 hypothétique ici). Techniquement parlant, une bonne façon de trouver la structure d'un complexe hypothétique est de partir de l'état de transition en suivant le chemin de plus grande pente (IRC). C'est d'ailleurs parfois le seul moyen quand le minimum cherché correspond à une région plate de la SEP (voir complexe d'addition MC2 Figure 16, publication N°2). On peut remarquer qu'un complexe faiblement lié peut précéder aussi l'obtention finale des produits. Par ailleurs, quand un même système réactif peut s'engager sur deux voies concurrentes, l'apparition de liaisons hydrogène différentes (en nombre et en force) peut modifier la compétition des deux voies par rapport aux processus directs correspondants (publications N°2 et 4). Ainsi, les forces résultant de liaisons par pont hydrogène entre réactifs affectent la dynamique de collision et par conséquent la cinétique de réaction. Quand l'énergie de stabilisation excède  $k_bT$  le complexe peut être formé avec un temps de vie suffisant avant de

se dissocier en produits, de revenir aux réactifs, ou de se stabiliser. Quand il n'est pas formé, les forces mises en jeu peuvent orienter et guider les réactifs favorablement pour la réaction. Evidemment, les intermédiaires ainsi formés sont très réactifs et leur temps de vie trop court pour être détectés par les moyens conventionnels, ce qui explique le peu d'information disponible à leur sujet. La technique de piégeage dans une matrice de gaz rare à basse température peut permettre leur caractérisation par spectroscopie infra-rouge et électronique<sup>71,72,73</sup>. La technique expérimentale laser de double résonance peut également servir à les détecter<sup>74</sup>. La chimie théorique est aussi un outil précieux pour l'identification de la structure de tels complexes par comparaison des fréquences vibrationnelles expérimentales et théoriques<sup>71,72,74</sup>.

Contrairement au cas d'adduits fortement liés ( $\text{CH}_3\text{O}+\text{NO}\rightarrow\text{CH}_3\text{ONO}\rightarrow\dots$ ) pouvant engendrer une dépendance en pression de la vitesse de réaction globale<sup>75</sup> (traitement par le modèle RRKM), on parlait peu jusqu'à maintenant du rôle cinétique des intermédiaires faiblement liés. Ces derniers sont de très courte durée de vie (à température ambiante), et difficilement détectables expérimentalement. Leur présence est plutôt révélée indirectement par la manière dont ils affectent le comportement global de la réaction. En particulier, les études expérimentales à basse température pour la modélisation atmosphérique ont dévoilé des phénomènes intéressants. I.W.M. Smith et A.R. Ravishankara<sup>76</sup> évoquent au moins **deux signes révélateurs de la présence d'un adduit faiblement lié au cours d'une réaction**

**bimoléculaire observée en phase gazeuse: (1) une dépendance inhabituelle de la constante de vitesse en température (et (ou) en pression aussi), (2) un large effet isotopique « primaire » (qui concerne l'hydrogène participant à la réaction).**

Il est intéressant de voir le rôle prépondérant joué par les



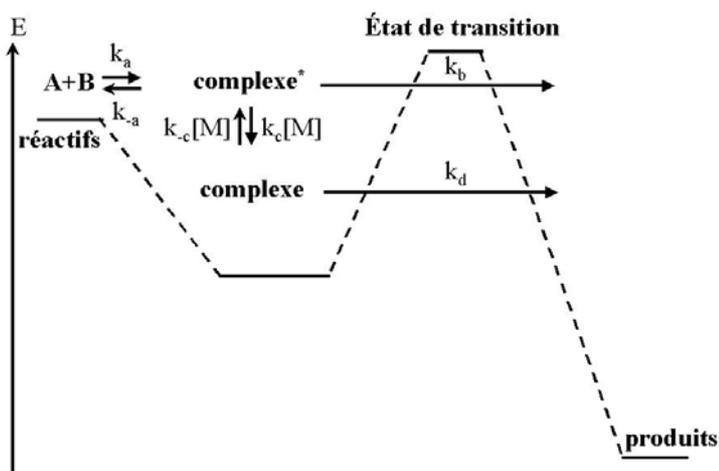
complexes dans les modèles **modéliser la cinétique de la réaction  $\text{H}_2\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$**  cinétiques élaborés pour répondre à ces observations. Par exemple, le modèle cinétique de J.R. Alvarez-Idaboy et coll.<sup>68</sup> implique un équilibre rapide entre réactifs et un complexe faiblement lié :  $\text{OH} + \text{H}_2\text{CO} \rightleftharpoons \text{OH} \cdots \text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HCO}$  (Figure 19), et attribue le

comportement non-Arrhénius de la constante de vitesse à l'effet tunnel lors de cette réaction d'abstraction. Pour résumer ce modèle, la constante de vitesse globale  $k^{\text{TST}}_{\text{direct}}$  du processus direct est corrigée de l'effet tunnel  $\kappa_{\text{indirect}}$  obtenu en considérant la barrière « devant » le complexe (en orange) et non pas devant les réactifs (en bleu):  $k = \kappa_{\text{indirect}} \times k^{\text{TST}}_{\text{direct}}$ . Dans cette étude, le processus direct a une barrière d'énergie quasiment nulle, l'effet tunnel  $\kappa_{\text{direct}}$  est donc pratiquement inexistant. Le processus indirect bénéficie, lui, d'un effet tunnel non-négligeable  $\kappa_{\text{indirect}}$ . Dans leur étude les auteurs estiment le rapport  $\kappa_{\text{indirect}}/\kappa_{\text{direct}} \approx 8$ . L'effet tunnel augmentant avec l'abaissement de la température, on peut donc observer un comportement non-Arrhénius de la vitesse de réaction à basse température.

Ce modèle souffre cependant de défauts :

- son application nécessite une énergie d'activation ( $E_{\text{TS}} - E_{\text{réactifs}}$ ) voisine de zéro.
- l'effet de pression est absent.

Plus récemment (2001, 2003), S.S. Brown<sup>77</sup> (réaction OH + HNO<sub>3</sub>) et R.K. Talukdar<sup>60</sup> (réaction OH + acétone) ont proposé un même modèle cinétique qualitatif prenant en compte un intermédiaire excité



faiblement lié. Ce schéma (Figure 20), combiné à l'approximation de l'état

**Figure 20** Rôle d'un complexe pré-réactif, formé sans barrière, sur la cinétique d'une réaction bimoléculaire

quasi-stationnaire des concentrations du complexe excité (complexe\*) et stabilisé (complexe), conduit à une expression théorique de la constante de vitesse globale  $k$  qui rend compte des effets expérimentaux de pression et température mentionnés ci-dessus. Sans entrer dans le détail, on peut voir aisément que la formation sans barrière d'activation d'un complexe pré-réactif dans le mécanisme joue un rôle déterminant. Dans ce modèle, c'est la stabilisation de l'intermédiaire à basse température qui permet de rendre compte de l'écart au comportement Arrhénius de  $k$  à basse température. De plus, l'introduction explicite de la

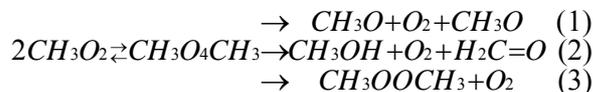
stabilisation/excitation du complexe par collision ([M]) peut expliquer un éventuel effet de pression sur k (observé pour la réaction  $\text{OH} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_3$ )

Le second effet observé expérimentalement pour une réaction d'abstraction, révélateur de la présence d'un complexe réactif, est l'apparition d'un large effet isotopique (réducteur de vitesse), qui est, rappelons le, mesuré expérimentalement par le rapport  $k_D/k_H < 1$  (rapport des constantes de vitesse obtenu en substituant le H migrant par un deutérium D). Par exemple, S.S. Brown et coll.<sup>77</sup> trouvent  $k_D/k_H \approx 0,02$  (à la limite haute pression à 200K) pour la réaction  $\text{OH} + \text{HNO}_3 (\text{DNO}_3) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{DHO}) + \text{NO}_3$ . La valeur de l'effet tunnel au cours du mécanisme indirect établit le lien entre ce large effet isotopique et l'existence d'un complexe, pour les réactions d'abstraction d'hydrogène. I.W.M. Smith et A.R. Ravishankara<sup>76</sup> expliquent que : (1) dans les réactions directes la principale cause de l'effet isotopique est l'accroissement de la barrière d'énergie corrigée du ZPE (la substitution isotopique modifiant différemment les fréquences de vibration de l'état de transition et des réactifs), (2) dans le cas d'un mécanisme indirect s'ajoute à cette première contribution, la réduction d'effet tunnel quand on remplace H par D.

Plusieurs complexes consécutifs peuvent intervenir dans un processus. Dans notre étude de la réaction d'abstraction OH + acétone (publications N°2 et 4), en plus du complexe MC1a (Figure 16, réactifs en approche) les produits de réaction étaient précédés d'un complexe longue distance MC4a entre les produits avant séparation finale. Ce complexe n'avait cependant aucune influence sur la cinétique car trop faiblement stabilisé. On peut citer en revanche le modèle élaboré par J.T. Jodkowski et coll.<sup>78</sup> :  $A+B \rightleftharpoons \text{complexe1} \rightleftharpoons \text{complexe2} \rightarrow \text{produits}$  pour rendre compte de l'impact de deux complexes consécutifs sur la SEP (du système  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{F}$ ) le long de la même coordonnée de réaction pour le processus d'abstraction. L'absence d'état de transition dans la formation sans barrière d'un complexe rend plus difficile les prévisions théoriques à partir de tels modèles.

**L'ouverture de nouvelles voies réactionnelles** (publications N°2 et 4) est également à mettre au crédit de l'existence de complexes longue distance sur la SEP. **C'est la proximité des partenaires chimiques, maintenus ensemble par ces « fils » que constituent les liaisons hydrogènes, qui multiplie les possibilités réactionnelles au cours de l'évolution du système.** Notre étude de la réaction de dégradation de l'acétone (publication N°4) est un exemple parmi d'autres<sup>8,78</sup>. Dans ce cas cependant, la nouvelle voie (en noir Figure 16) est

énergétiquement défavorable, mais ce n'est pas toujours vrai. L'étude de G. Ghigo et coll.<sup>8</sup> est un exemple frappant des nouvelles possibilités offertes par l'existence d'un complexe sur la SEP. Cette étude de la réaction mutuelle :  $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2$  (réactions (1)-(3) ) fait suite à notre travail (publication N°10) qui donnait la structure du premier intermédiaire réactionnel  $\text{CH}_3\text{O}_4\text{CH}_3$  (complexe lié appelé complexe 1 Figure 21). L'élucidation du mécanisme de la réaction mutuelle du radical méthyl peroxy par les trois voies :



a été un challenge pour de nombreux théoriciens. Nous avons cherché longtemps un état de transition concerté pour les voies (1) et (2), sans succès. En fait, la libération partielle de  $\text{O}_2$  (depuis le complexe 1 par élongation concertée synchrone des liaisons voisines O-O) conduit au complexe 2 (Figure 21) qui ouvre la porte des voies (1) et (2)<sup>8</sup> ! La proximité des radicaux  $\text{CH}_3\text{O}$  dans ce complexe 2 (plus grande que dans le complexe 1) rend la voie (2) possible. De plus, ce complexe 2, de par sa géométrie, est un candidat idéal pour un croisement intersystème singulet-triplet, ouvrant la porte de la voie (2) sur la surface triplet (qui a l'avantage de conduire à l'état fondamental des trois produits !).

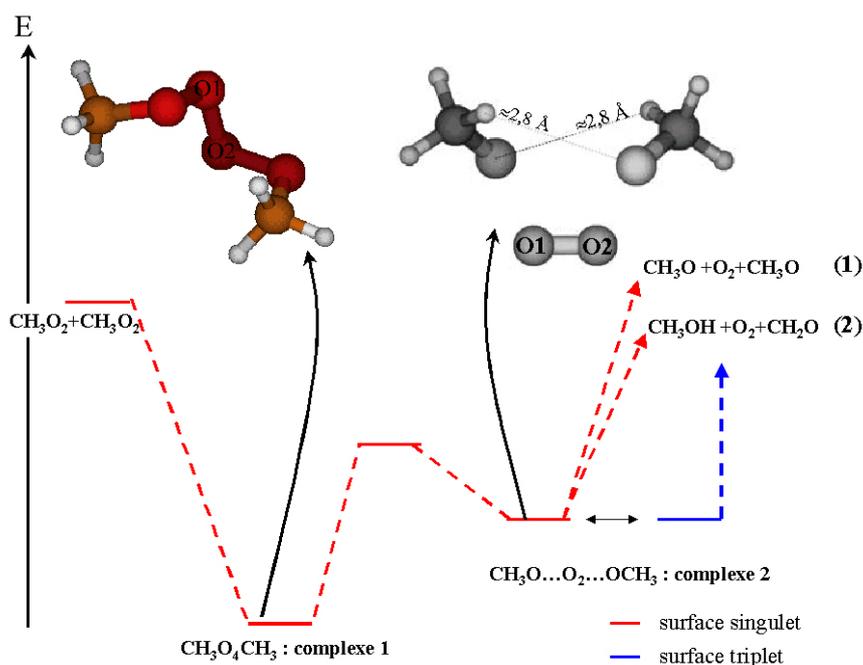


Figure 21 Ouverture de nouvelles voies réactionnelles à partir du complexe 2 mis en évidence par Ghigo et coll.<sup>8</sup> dans la réaction mutuelle du radical  $\text{CH}_3\text{O}_2$  ; mise en évidence d'interactions intermoléculaires à longue distance (2,8 Å)

Ce complexe 2 pourrait aussi conduire après (i) croisement intersystème singulet-triplet (ii) association des deux radicaux  $\text{CH}_3\text{O}$ , assistée par  $\text{O}_2$ , aux produits de la voie (3), mais cette possibilité n'a pas été examinée par Ghigo et coll.<sup>8</sup>

Pour résumer, la présence sur la SEP de complexes faiblement liés n'entraîne pas forcément une modification du comportement global de la réaction. Cependant, à basse température ils peuvent être stabilisés et voici les différents impacts que l'on peut en attendre :

- 1) D'un point de vue **dynamique** : **les forces mises en jeu, bien que faibles, peuvent influencer la dynamique de collision des réactifs, en orientant favorablement les réactifs.**
- 2) Du point de vue **énergétique**: on retrouve la même **liaison hydrogène** au niveau de l'état de transition qui suit le complexe, ce qui **abaisse la barrière par rapport au processus direct**. L'apparition de liaisons hydrogènes peut « déformer » deux profils réactionnels concurrents d'un même système et modifier la distribution des produits en favorisant une voie et pas l'autre.
- 3) Du point de vue **cinétique** : **un écart au comportement Arrhénius peut être observé ainsi qu'un large effet isotopique.**
- 4) L'apparition d'un complexe excité au cours d'une réaction bimoléculaire, autrement dit d'une espèce chimique activée (à ne pas confondre avec état de transition), peut engendrer **un effet de pression sur la vitesse de réaction globale.**
- 5) Du point de vue **réactivité** : l'existence de ces complexes provoquent **l'ouverture d'autres voies réactionnelles.**

### 3.4 KISTHEP 1996-2003: un logiciel dédié au calcul de constantes de vitesse

En 1996 nous avons écrit un programme de calcul de constantes de vitesse, que nous avons fait évoluer depuis. Cet effort constitue un travail (avec des périodes d'arrêt et de reprise) qui ne se concrétise pas bien-sûr en articles publiés. Un gros effort a été fourni depuis 2001 pour le faire passer au rang de logiciel, convivial et distribué maintenant sur le Web, et surtout pour y incorporer les derniers outils de notre recherche, comme le modèle RRKM dernièrement.

L'objectif de cette partie, après un bref historique, est de présenter rapidement les possibilités de ce logiciel disponible gratuitement sur le site : <http://www.univ-reims.fr/Labos/GSMA/siteKisthep> . Les détails informatiques sont passés sous silence, car ne présentant que peu d'intérêt dans le cadre de ce mémoire.

La production de paramètres cinétiques nécessite de connaître entre autres les fonctions de partition des systèmes étudiés. Le logiciel Gaussian fournit évidemment ces grandeurs mais nous avons rapidement écrit notre propre programme, pour des raisons de commodité essentiellement au départ. Côté cinétique il existe des logiciels spécialisés dans le calcul d'une constante de vitesse. Le plus connu est « Polyrate »<sup>79</sup>, que nous utilisons au laboratoire. Mais sa « lourdeur » d'utilisation nous a rapidement amené à écrire un premier code en 1996 avec la participation de B. Postat (stagiaire de Maîtrise de Chimie).

Notre premier travail a été de coupler le calcul des fonctions de partition à la détermination d'une constante d'équilibre ou d'une constante de vitesse par la théorie de l'état de transition dans sa version la plus simple (éventuellement en calculant un effet tunnel par la formule simplifiée de Wigner<sup>34</sup>). Les données quantiques sont lues depuis un fichier (écrit par l'utilisateur). Ce noyau, écrit en langage « Turbo Pascal » a été complété l'année suivante (1997) avec l'aide de F. Auge (stagiaire de Maîtrise de Chimie), pour estimer l'effet tunnel (pour une abstraction d'hydrogène) par la formule de Wigner<sup>34</sup>.

Ayant créé en 2001 un cours de Java pour les étudiants de Maîtrise de Chimie, j'ai souhaité porter le noyau initial écrit en Turbo Pascal dans ce langage de nouvelle génération. Cela a été réalisé en 2002 avec l'aide de F. Bohr et S. Canneaux, ainsi que d'E. Bouillard et V. Domureau (stagiaires de Maîtrise de Chimie). Les avantages sont évidents :

- Java est un langage multiplateformes, ce qui veut dire que la même distribution peut être utilisée sur différentes architectures (PC Windows, PC Linux, Station de travail IBM, ...) sans compilation.
- Java facilite la création d'objets graphiques (menus déroulants, ...): nous avons donc créé une interface graphique conviviale qui permet à l'utilisateur de « piloter » son calcul (gestion événementielle) (voir Figure 22).

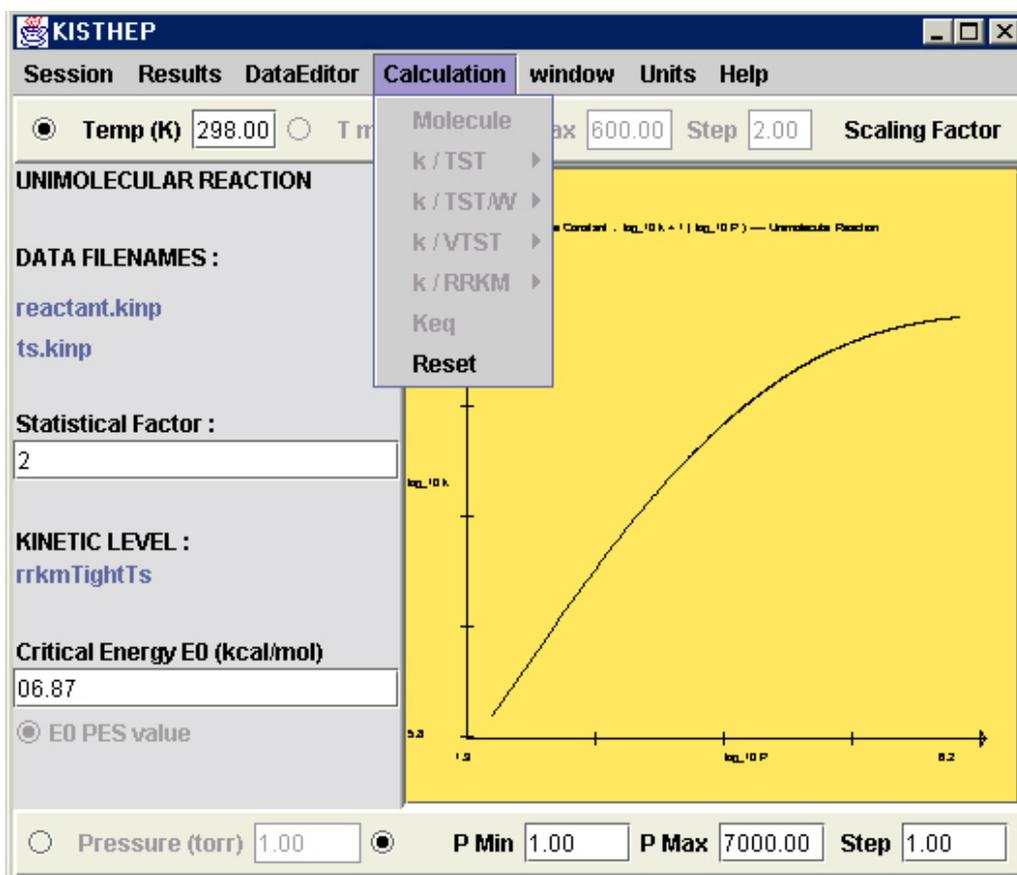


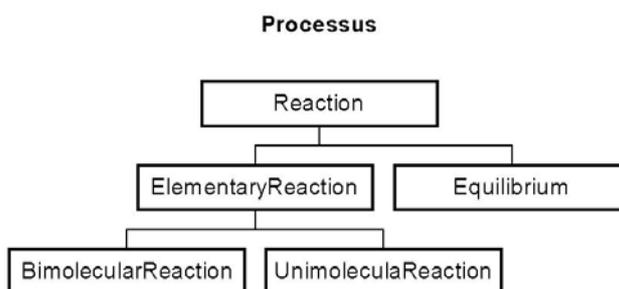
Figure 22 Aperçu de l'interface graphique du logiciel KISTHEP

- Java est orienté objet : ce qui a déjà été écrit peut resservir pour une éventuelle extension ; l'ajout de nouveaux modules est facile, favorisant l'évolution du logiciel ; par exemple, la classe « RateConstantNVT » (Figure 24) sert aussi bien au calcul d'une constante de vitesse par la théorie de l'état de transition que pour un calcul RRKM.

Un manuel utilisateur a été écrit en anglais et est disponible en ligne depuis le logiciel. Il comprend une partie scientifique décrivant les calculs réalisés, et des exemples d'utilisation.

Nous avons utilisé au maximum la notion d'héritage (et d'interface) en organisant le programme en classes hiérarchisées comme présenté Figures 23 et 24. Chaque classe possède

donc en plus des ses propriétés, celles de ses parents. Une session de travail KISTHEP s'articule autour du traitement d'un processus chimique (Figure 23). Par exemple le traitement d'une réaction unimoléculaire (« UniMolecularReaction »)



**Figure 23** Hiérarchie de classes des processus implémentés dans KISTHEP

utilise les données de systèmes chimiques et calcule une constante de vitesse (Figure 24).

Cette année, nous avons programmé le traitement RRKM (classes « RateConstantRRKM », « RateConstantNVE », « DeactivationRateConstant » Figure 24). Cet ajout, ainsi que celui de nombreuses fonctionnalités à l'interface graphique ont donné naissance à la nouvelle version (1.0) distribuée depuis octobre 2003. Deux stagiaires de DESS ont créé le site Web (E. Bouillard et V. Domureau): <http://www.univ-reims.fr/Labos/GSMA/siteKisthep> . (distribution du logiciel, base de donnée utilisateurs, ...) ainsi que le forum de discussion associé.

Je tiens à faire remarquer que certains utilisateurs ont manifesté leur désir d'utiliser ce logiciel à des fins d'enseignement. En effet, le tracé graphique des propriétés thermodynamique et cinétiques en fonction de la température et de la pression est pédagogiquement intéressant. A cet égard, on peut noter que ce logiciel est le fruit d'un travail en enseignement et en recherche.

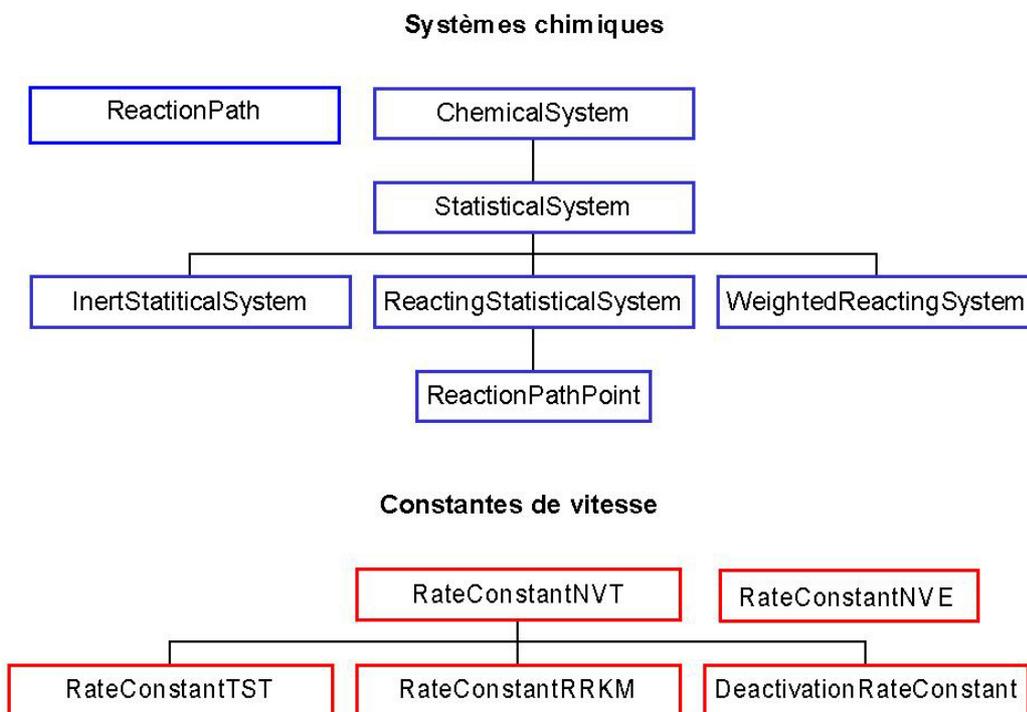


Figure 24 Hiérarchie de classes des systèmes chimiques et constantes de vitesse programmés dans KISTHEP

**L'intérêt principal de ce logiciel réside dans le calcul de constantes de vitesse à partir des données quantiques issues de notre recherche.** Il concrétise ainsi notre intégration à deux communautés : celles des chimistes théoriciens, et celle des cinéticiens. **Deux niveaux de théorie cinétique sont programmés :**

- **Théorie de l'état de transition (TST)**
- **Modèle RRKM**

Dans sa version simple, la théorie de l'état de transition (TST) est facilement programmable (voir annexe section 5, KISTHEP), l'élément central étant le calcul de fonctions de partition

dans l'ensemble canonique. Les données nécessaires sont les paramètres structuraux (fréquences de vibration, moments d'inertie) et énergétiques.

Dans ce formalisme « TST », les extensions que nous envisageons d'apporter sont :

- ✓ La correction variationnelle à la position de l'état de transition (VTST)
- ✓ Le calcul de l'effet tunnel dans le formalisme « ZCT » (« Zero Curvature Tunneling »)<sup>31,32,33</sup>

et nécessitent la considération de points supplémentaires autour de l'état de transition sur le chemin de réaction. Ces deux améliorations ont été anticipées dans l'organisation des classes java. Notamment, les classes « ReactionPath » et « ReactionPathPoint » sont déjà prêtes.

**Par rapport à la TST, le modèle RRKM nécessite, en plus du calcul de fonctions de partition rotationnelles, celui des densité d'états  $N(E)$  et somme d'états  $G(E)$  (annexe section 5).** Ces quantités représentent respectivement la densité d'états du réactif à une énergie  $E$ , et la somme des états d'énergie inférieure à une énergie  $E$  pour l'état de transition. Elles sont obtenues dans KISTHEP en considérant la transformée de Laplace inverse des fonctions de partition vibrationnelles et rotationnelles pour les modes actifs. Ces calculs permettent d'obtenir **les constantes de vitesse microcanoniques  $k(E)$**  (à une énergie  $E$  donnée) qui conduisent après intégration à la constante de vitesse thermique  $k(T,P)$ . Les données supplémentaires (par rapport à la TST) sont les paramètres du potentiel de Lennard-Jones ( $\sigma$ ,  $\varepsilon/k_b$ ) du réactif considéré et du milieu environnant pour décrire l'effet de pression (via la fréquence de collision effective), ainsi que l'efficacité collisionnelle  $\beta_c$ .

Les extensions que nous envisageons d'apporter sont :

- ✓ L'implémentation du modèle de « Gorin »<sup>35,36</sup> rendant possible l'application du modèle RRKM dans le cas des états de transition lâches (« loose » TS). En effet, pour certaines réactions (souvent celles impliquant la dissociation d'une molécule pour former deux radicaux), il n'y a pas de point selle d'ordre un sur la SEP donc pas d'état

de transition bien défini dont les caractéristiques sont pourtant nécessaires à la mise en œuvre d'un calcul RRKM.

- ✓ La programmation du modèle dit de « Master Equation »<sup>36</sup> pour pallier l'approximation « collision forte » du modèle RRKM.

Etant donnés les avantages procurés par l'approche microcanonique dans le calcul d'une constante de vitesse en phase gazeuse (dans le modèle RRKM ou Master Equation par exemple), on peut s'étonner de la quasi absence en France de laboratoires ayant développé cet outil, le laboratoire de Physico Chimie Moléculaire de Bordeaux étant le précurseur en France dans ce domaine et seul utilisateur jusqu'ici, principalement grâce à F. Caralp et W. Forst.

---

## - 4. Perspectives et conclusion

---

Nos projets s'inscrivent dans le cadre des études d'intérêt atmosphérique et sont étroitement associés aux projets expérimentaux français comme le PNCA (Projet National de Chimie Atmosphérique) ou européens comme EUROTRAC-2/CMD (Chemical Mechanism Development). Le dernier vient de s'achever (mars 2003) et le premier (PNCA) est en phase de renouvellement. **Parmi les propositions de perspectives du futur PNCA qui nous concernent, l'étude théorique des réactions de radicaux difficilement étudiables expérimentalement tels que les alcoxyles (RO) ou les réactions aux basses températures (200K) de l'UT-LS (« Upper Troposphere – Low Stratosphere ») figurent parmi les priorités.** L'étude théorique des processus interfaciaux atmosphériques constitue un autre volet possible de notre recherche à plus long terme.

Par ailleurs, nous souhaitons **poursuivre le développement des outils** mis en place jusqu'ici. Ces outils sont de deux types : méthodologie liée au calcul théorique, et théories cinétiques.

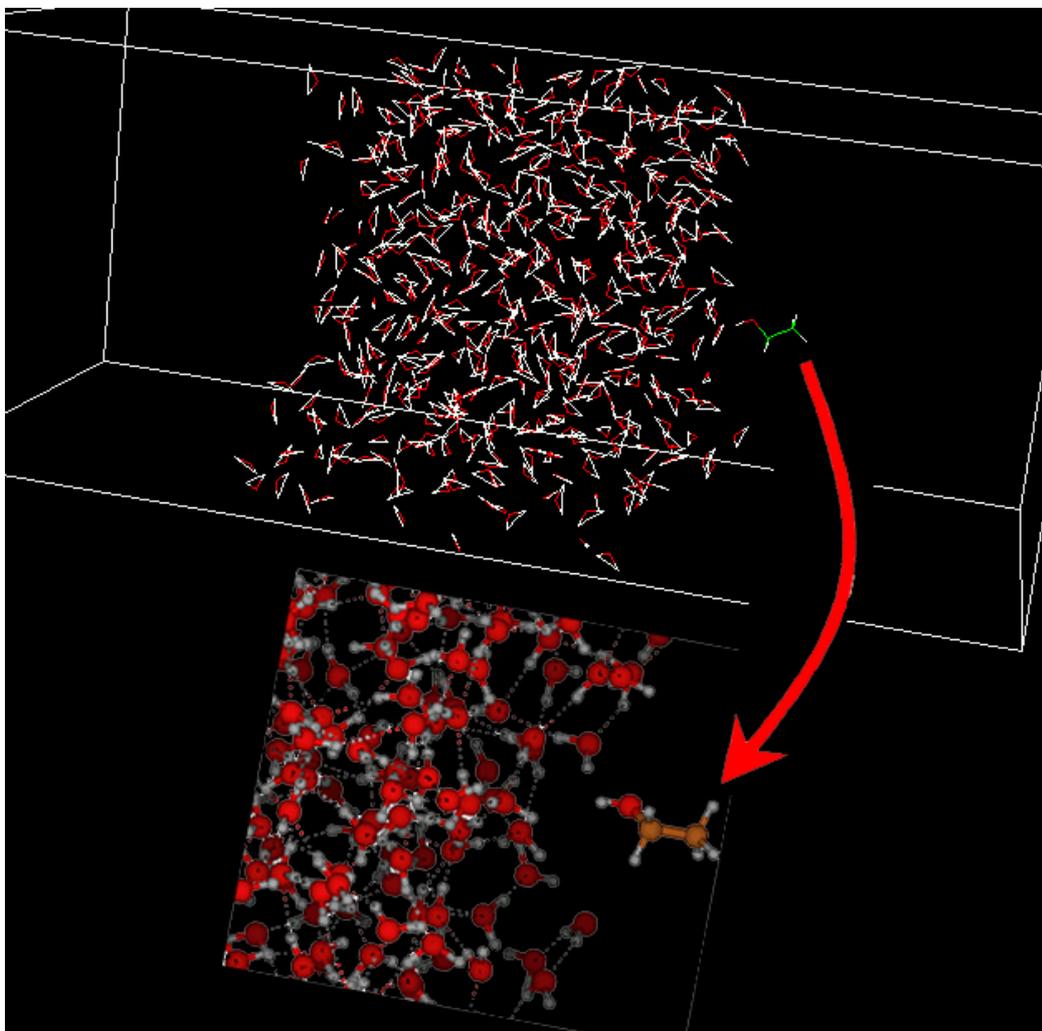
- **Calculs théoriques**

Dans le cadre de la méthodologie « dual level », nous souhaitons évaluer la capacité de la méthode QMC (« Quantum MonteCarlo ») pour le calcul de l'énergie électronique. Un premier contact a été pris très récemment avec M. Caffarel (laboratoire de Chimie Théorique, Jussieu). Les premiers résultats, obtenus par A. Scemama (doctorant dirigé par M. Caffarel) sur la réaction modèle  $\text{OH} + \text{acétone} \rightarrow \text{produits}$ , surestiment considérablement la barrière d'énergie électronique ( 28 kcal/mol au lieu de 4 kcal/mol au niveau CCSD(T)//MP2). Nous souhaitons cependant continuer encore dans cette voie car cette approche en est à ses débuts, et permettrait à terme de traiter à haut niveau des systèmes de taille importante.

Le travail réalisé en collaboration avec V.I.G. Tyuterev et T. Cours du GSMA sur la molécule de sulfure d'hydrogène  $\text{H}_2\text{S}$  (études des surfaces de moment dipolaire) est actuellement repris sur la molécule de dioxyde de soufre  $\text{SO}_2$ . L'objectif est ici moins fondamental qu'appliqué,

le spectre rovibrationnel de cette molécule ne présentant pas d'anomalie (ce qui n'était pas le cas pour H<sub>2</sub>S). Ce sujet est d'autant plus intéressant que peu d'informations théoriques sont actuellement disponibles sur les surfaces de moment dipolaire de SO<sub>2</sub>.

Par ailleurs, depuis un an, nous avons commencé à utiliser les outils de la dynamique moléculaire dans le cadre de l'étude de la capture d'un COV (Composé Organique Volatile) par une gouttelette d'eau (Figure 25).



**Figure 25** Molécule d'éthanol au voisinage d'une « surface d'eau » (502 molécules d'eau) ; image tirée d'une simulation de dynamique moléculaire réalisée au laboratoire par S. Canneaux.

C'est un volet complètement nouveau de notre recherche qui ne portera ses fruits qu'à long terme. Ce travail, réalisé au laboratoire par S. Canneaux, s'inscrit dans le cadre des études en phase hétérogène d'intérêt atmosphérique (gaz-liquide, gaz-solide, liquide-solide). Les études

expérimentales de tels systèmes ont vu leur nombre croître de manière importante ces dernières années, les travaux théoriques étant beaucoup plus rares. On peut noter l'approche de Weck et coll.<sup>80</sup> consistant à caractériser par des méthodes de chimie quantique (DFT, CCSD(T) et calcul des termes d'interaction par la méthode des perturbations) la formation de clusters du type éthanol-eau à l'interface gaz-liquide. Nous souhaitons de notre côté voir si l'on peut relier les coefficients de capture expérimentaux (technique du film tombant<sup>81,82</sup>, train de gouttelettes<sup>82,83</sup>) à des propriétés théoriques, comme par exemple le profil d'enthalpie libre de pénétration du COV dans l'eau<sup>84</sup>, ou la constante de Henry correspondante. Des contacts ont déjà été pris avec F. Louis du laboratoire de Physico-chimie des Processus de Combustion (Lille) pour une collaboration expérience-théorie qui devrait commencer en 2004 et qui pourra bénéficier des conseils de nos collègues chimistes théoriciens de Nancy, spécialistes, entre autres, dans l'utilisation de la dynamique moléculaire et de la modélisation des effets de solvant.

- **Outils cinétiques**

Le développement de notre logiciel KISTHEP est évidemment étroitement associé à celui de nos outils de recherche, et concerne les deux approches : théorie de l'état de transition (TST) et modèle RRKM.

Dans le formalisme TST, les effets quantiques dans le mouvement le long de la coordonnée de réaction sont représentés par un coefficient de transmission  $\kappa(T)$ . Un de nos projets est d'étendre la première version programmée de la TST au calcul numérique de l'effet tunnel dans le cas d'une barrière unidimensionnelle asymétrique de type Eckart, ou plus tard encore d'une barrière unidimensionnelle quelconque définie par quelques points du chemin de réaction. En effet, la version actuelle emploie la formule simple de Wigner<sup>34</sup> qui estime analytiquement l'effet tunnel (d'une réaction d'abstraction d'hydrogène par exemple) en considérant une barrière symétrique de forme parabolique et de courbure donnée par la fréquence imaginaire du jeu de fréquences de vibration de l'état de transition. Pour cela, nous appliquerons la procédure numérique connue sous le nom « ZCT » (Zero Curvature

Tunneling)<sup>31,32,33</sup>, qui définit la correction d'effet tunnel pour une distribution thermique

comme le rapport quantique/classique : 
$$\kappa = \frac{\int_0^{\infty} P(E) \times e^{-\frac{E}{k_b T}}}{\int_{E_0}^{\infty} 1 \times e^{-\frac{E}{k_b T}}$$

où P(E), la « probabilité tunnel », dépend de la surface de la barrière à franchir et de la masse de la particule.

Par ailleurs, les bases ont été posées pour le passage à la théorie variationnelle de l'état de transition (VTST), dans laquelle la position de l'état de transition (le long du chemin de réaction) qui donne la constante de vitesse la plus faible est déterminée à chaque température. L'effort de programmation portera essentiellement ici sur la gestion des nombreuses entrées (n points du chemin de réaction), la structure actuelle du programme étant prête pour ce calcul.

Le prolongement naturel à court terme (2004) de la première version du modèle RRKM « Tight TS » dans notre logiciel est le traitement du cas d'un état de transition lâche (« Loose TS »), et donc la mise en œuvre du modèle dit de « Görin »<sup>35,36</sup>. Nos perspectives ultérieures concernent la mise en place du modèle dit « Master Equation »<sup>36</sup> pour aller au delà de l'approximation « collision forte » utilisée dans le modèle RRKM, et donc de traiter le cas plus réaliste de « collisions faibles ». La mise en place du modèle « Master Equation » nous permettra de traiter le cas des réactions d'activation chimique.

Il me paraît aussi intéressant d'inclure l'effet tunnel<sup>85,86</sup> dans le calcul des constantes de vitesse microcanoniques utilisées dans les modèles RRKM et Master Equation. Cette modification est cependant moins urgente car les dissociations rencontrées le plus souvent dans les études d'intérêt atmosphérique ne concernent que très rarement le départ d'un atome d'hydrogène.

## Conclusion

Depuis mon arrivée au GSMA en thèse (1995) puis en tant que Maître de Conférences (1998), les outils nécessaires à l'étude théorique des mécanismes et vitesses de réaction en phase gazeuse ont été mis en place et doivent être complétés. Ce travail a donné lieu à des collaborations, nationales et internationales qui concrétisent notre intégration à deux communautés scientifiques : celle des chimistes théoriciens et celles des cinéticiens. Je souhaite vivement poursuivre dans cette direction.

Ma présence à l'UMR m'a également donné l'occasion de m'intéresser aux outils de chimie théorique à mettre en place pour l'étude théorique de spectres rovibrationnels. L'arrivée récente (2003) de T. Cours au laboratoire, avec qui j'ai travaillé sur ce sujet, pourra renforcer cette orientation.

Je ne peux oublier de citer les centres de calculs qui rendent notre recherche possible : IDRIS<sup>i</sup>, CINES<sup>ii</sup>, CRIHAN<sup>iii</sup>. Je tiens aussi à souligner l'action récente (2002) de l'Université et de la Région Champagne-Ardenne pour le financement d'un ordinateur parallèle sur notre site. Le déroulement de notre recherche s'appuie donc sur cette ligne de moyens, débutant localement (stade préparatoire) avant finalisation sur les centres de calculs nationaux.

Les recherches décrites dans ce mémoire ont été faites avec le concours de nombreux étudiants, de Maîtrise de Chimie, du DEA de Chimie Informatique et Théorique, ou en thèse (12 en tout), que j'ai beaucoup appréciés et que je tiens à remercier ici. Il me semble important de signaler qu'inversement, l'Université associe étroitement enseignement supérieur et recherche pour renouveler et enrichir, grâce à la recherche, l'enseignement dispensé. Nous avons par exemple mis en place en 2003 pour la première fois des TP de dynamique moléculaire en Maîtrise de Chimie. D'où la double qualité des enseignants-chercheurs appelés à enseigner, guider et conseiller les étudiants, et à mener des travaux de recherche.

---

<sup>i</sup> Institut du Développement et des Ressources en Informatique Scientifique

<sup>ii</sup> Centre Informatique National de l'Enseignement Supérieur

<sup>iii</sup> Centre de Ressources Informatiques de Haute Normandie

La chimie théorique appliquée est par définition à l'interface de nombreuses autres branches voisines (thermodynamique, chimie organique, biochimie, physique ...). La décennie en cours assistera à des simulations de précision qui s'étendent sur des ordres de longueur multiples, de l'angström au micron, et sur plusieurs degrés de l'échelle de temps, de la femtoseconde à la microseconde. Ces simulations sont souvent le fruit de collaboration entre le spécialiste de la matière concernée et le chimiste théoricien. Notre situation à l'Université nous donne donc l'occasion, à la fois de créer des liens scientifiques avec d'autres disciplines, mais aussi de proposer aux spécialistes enseignants de ces disciplines, élèves et étudiants des illustrations de certaines parties de cours. Ces petits films de la matière en évolution commencent à être disponibles, et dégagent un flux d'informations qui mériterait d'être valorisé. C'est un aspect pédagogique qui me tient à cœur et que je souhaite développer dans un futur proche.

---

## - 5. Annexes

---

### Logiciel

**K**Inetic and Statistical **T**HERmodynamical **P**ackage (KISTHEP), version 1.0, année 2003

### **K I S T H E P**

*Logiciel propriétaire distribué gratuitement*

<http://www.univ-reims.fr/Labos/GSMA/siteKisthep>

**E. Henon, F. Bohr, S. Canneaux, B. Postat, F. Auge, E. Bouillard and V. Domureau**

G.S.M.A., UMR C.N.R.S. 6089 - Equipe de Chimie Théorique

Université de Reims Champagne-Ardenne -Moulin de la Housse, B.P. 1039

51687 REIMS CEDEX 2

### Caractéristiques générales

<b>Plateformes :</b>	PC/Windows, PC/Linux, toutes stations de travail
<b>Langage :</b>	Java, orienté objet
<b>Taille de l'application :</b>	200 Ko
<b>Nombre de Classes java :</b>	56
<b>Documentation :</b>	aide scientifique en ligne en anglais
<b>Interface graphique :</b>	menus, gestion événementielle
<b>Lecture des données :</b>	fichier + saisie utilisateur
<b>Sortie des résultats :</b>	textes (écran ou fichier), graphiques
<b>Ouverture et enregistrement :</b>	session de travail

## Traitements scientifiques

### 1) Molécule

- calcul des fonctions de partition translationnelle, rotationnelle, vibrationnelle
- calcul des fonctions thermodynamiques H, S, G
- effet de pression et température sur les propriétés

### 2) Equilibre chimique en phase gazeuse

- calcul des grandeurs d'équilibre :  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$
- calcul de la constante d'équilibre  $K_{\text{eq}}(T) = e^{-\Delta G_0(T)/RT}$
- effet de pression et température sur les propriétés

### 3) Réaction élémentaire en phase gazeuse (bimoléculaire, unimoléculaire)

- calcul des grandeurs d'activation :  $\Delta H^\#$ ,  $\Delta S^\#$ ,  $\Delta G^\#$
- calcul de la constante de vitesse thermique :

#### ➤ Théorie de l'état de transition (TST) :

$$k^{TST}(T) = \kappa(T) \frac{k_b T}{h} \times \left( \frac{RT}{P_0} \right) \times e^{-\frac{\Delta G_0^\#(T)}{RT}}$$

(pour une réaction unimoléculaire le facteur  $\frac{RT}{P_0}$  disparaît).

$\Delta G_0^\#(T)$ : l'enthalpie libre standard d'activation

$\kappa(T)$ : le facteur d'effet tunnel =  $1 - \frac{1}{24} \left[ \frac{\hbar \nu^\#}{k_b T} \right]^2$  (formule de Wigner basée sur la valeur de la

fréquence de vibration imaginaire  $\nu^\#$  associée au mode de réaction)

➤ **Modèle RRKM (réactions unimoléculaires):**

$$k(T,P) = \frac{1}{Q} \times \frac{Q_{rot}^{\#}}{Q_{rot}} \times \int_{E_0}^{\infty} \frac{\omega \times k(E)}{\omega + k(E)} \times N(E) \times e^{-\frac{E}{RT}} \times dE$$

L'intégrale est évaluée par la procédure mathématique de Gauss-Laguerre en 15 points.

Les constants microcanoniques  $k(E)$  sont calculées par:  $k(E) = \alpha \times \frac{G(E)}{h \times N(E)}$ , à l'énergie  $E$

incluant l'apport  $\langle \Delta E_j \rangle$ , du rotateur en K: avec  $\langle \Delta E_j \rangle = (1 - I^{\#} / I) \times k_b \times T$  ( $I$  est la moyenne des deux plus grands moments d'inertie pour l'espèce considérée).

$Q_{rot}^{\#}$ ,  $Q_{rot}$ : les fonctions de partition pour les rotations adiabatiques

$E_0$ : l'énergie d'activation corrigée du ZPE

$\omega = \beta_c \times Z_{LJ} \times [M]$ : fréquence de collision effective

Mis en forme

$\beta_c$ : efficacité collisionnelle

Mis en forme

$Z_{LJ}$ : fréquence de collision de Lennard-Jones

$[M]$ : concentration totale de gaz

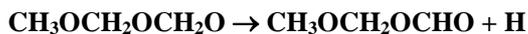
$\alpha$ : le facteur statistique (nombre de chemins équivalents sur la SEP)

$G(E)$ : nombre total d'états de l'état de transition aux énergies entre  $E_0$  et  $E$

$N(E)$ : la densité d'état du réactif à l'énergie  $E$

$G(E)$  et  $N(E)$  sont évalués par la même procédure en considérant la transformée de Laplace inverse des fonctions de partition considérées (vibrationnelles et rotationnelles).

Exemple d'un fichier de données (issues d'un calcul quantique)



Données sur le réactif

```
*MASS (in uma)-ccsd(t)/cc-pVDZ//MP2/cc-pvDZ
91.03952
*END
*FREQUENCIES (in cm-1)
3206.76
3101.69
3089.63
3075.50
3030.36
2996.65
2950.36
1535.38
1512.72
1491.36
1484.35
1453.49
1408.78
1376.85
1310.59
1260.20
1241.43
1202.08
1179.75
 1166.30
1130.07
1117.39
1031.86
986.12
819.87
 615.16
 504.72
387.02
310.12
228.97
 117.40
98.82
84.40
*END
*LINEAR
not linear
*END
*NUMBER OF SYMMETRY
1
*END
*MOMENT OF INERTIA (in amu.bohr2)
250.40799
 798.30779
 969.37613
*END
*POTENTIAL ENERGY (in hartree)
-343.2313034
```

Données sur l'état de transition

```
**POINT ccsd(t)/cc-pVDZ//MP2/cc-pvDZ
*IRC
0.0
*END
*MASS (in uma)
91.03952
*END
*FREQUENCIES (in cm-1)
1778.1551i
68.2231
130.1603
185.3104
216.8739
295.8916
408.2380
546.7721
630.0821
677.1886
797.3948
929.4716
983.4851
1124.9403
1133.9927
1179.3696
1204.8082
1238.0432
...
...
3089.9243
3164.3214
3204.1032
3209.926
*END
*LINEAR
not linear
*END
*NUMBER OF SYMMETRY
1
*END
*MOMENT OF INERTIA (in amu.bohr2)
294.77510
658.21516
841.48962
*END
*POTENTIAL ENERGY (in hartree)
-343.206882
*END
*ELECTRONIC DEGENERACY
2
*END
**END
```

## Exemple de fichier résultat



Unimolecular reaction at 296.0 K and 700.0 Torr

(scaling Factor = 1.0 -- statistical factor = 2)  
 (Bc=0.2 -- E0 really used 8.754102177720409E-20 J  
 (combined system : epsilon/k = 158.1 K -- sigma= 4.899E-08 cm)  
 (reactant : epsilon/k = 350.0 K -- sigma= 6.000E-08 cm)  
 (diluent gas : epsilon/k = 71.4 K -- sigma= 3.798E-08 cm)

			REACTANT	TS
rate constant = 3.8340E03 /s	----	Qelec	2.000	2.000
delta Up = 64.12 kJ/mol	----	Qvib	4.97E01	3.72E01
delta H = 46.83 kJ/mol	----	Qrot	1.56E05	1.43E05
delta S = -3.55 J/mol/K	----	Qtrans	2.19E31	2.19E31
delta G = 47.88 kJ/mol	----	Qtot	3.39E38	2.33E38
delta G0= 47.88 kJ/mol (=delta G)				
delta ZPE = -17.16 kJ/mol	----	Qrot(2d)	3.02E03	2.56E03

Z L-J = 5.16E-10cm<sup>3</sup>/molec/s  
 kinf (TST) = 4.2192E03/s (L# kbT/h Q+/Q exp(-E0/kbT) )  
 kinf (RRKM) = 4.2311E03/s (L# kbT/h (Qrot+(2d) Qrot+(1d) Qvib+) /  
 (Qrot(2d) Qrot(1d) Qvib) exp(-E0/kbT) )  
 kinf (RRKM) = 4.3706E03/s (limit (p->inf) kuni)  
 k0 = 1.56E-14cm<sup>3</sup>/molec/s (k2 Q2\* / Q2)  
 k0 = 1.40E-14cm<sup>3</sup>/molec/s (limit (p->0) kuni/[M])

E+(cm-1)	G(E+)	N(E0 + E+ + <Ej+ - Ej>) (/cm-1)	k(E*) (s-1)
19	2.00E01	2.50E06	4.80E05
101	7.43E01	2.96E06	1.51E06
250	3.76E02	3.98E06	5.66E06
467	2.05E03	6.10E06	2.02E07
755	1.13E04	1.06E07	6.40E07
1116	6.27E04	2.07E07	1.82E08
1557	3.58E05	4.55E07	4.71E08
2082	2.13E06	1.12E08	1.14E09
2701	1.34E07	3.10E08	2.59E09
3426	8.96E07	9.60E08	5.60E09
4274	6.51E08	3.36E09	1.16E10
5272	5.25E09	1.35E10	2.33E10
6461	4.90E10	6.42E10	4.57E10
7927	5.74E11	3.86E11	8.92E10
9880	1.05E13	3.50E12	1.80E11

rate constant k(T,P)= 3.8340E03 /s (by 15-point Gauss-Laguerre integration)

## BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup> J.L. Rivail, "Elements de Chimie quantique", InterEditions/CNRS Editions (Eds), 1994.
- <sup>2</sup> M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery Jr, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, P. Salvador, J. J. Dannenberg, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, L. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle and J. A. Pople, Gaussian 98, revision A.11, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2001.
- <sup>3</sup> K. Anderson et al., Molcas, version 4, University of Lund, Sweden, 1997.
- <sup>4</sup> T.J. Wallington, P. Dagaut and M.J. Kurylo, Chem. Rev., 92 (1990) 667.
- <sup>5</sup> J.A. Russel, J. Am. Chem. Soc., 79 (1957) 3871.
- <sup>6</sup> T. Minato, S. Yamabe, H. Fujimoto and K. Fukui, Bull. Chem. Soc. Jpn, 51 (1978) 682.
- <sup>7</sup> P. Ase, W. Bock and A. Snelson, J. Phys. Chem., 90 (1986) 2099.
- <sup>8</sup> G. Ghigo, A. Maranzana and G. Tonachini, J. Chem. Phys., 118 (2003) 10575.
- <sup>9</sup> (a) C. Lee, W. Yang and R.G. Parr, Phys. Rev. B., 37 (1988) 785. (b) B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll and H. Preuss, Chem. Phys. Lett., 157 (1989) 200. (c) A.D. Becke, J. Chem. Phys., 98 (1993) 5648.
- <sup>10</sup> C. Möller and M.S. Plesset, Phys. Rev., 46 (1934) 618.
- <sup>11</sup> B.O. Roos, P. Linse, P.E.M. Siegbahn and M.R.A. Blomberg, Chem. Phys., 66 (1982) 197.
- <sup>12</sup> B.O. Roos, K. Andersson, M.P. Fulscher, P.-A. Malmqvist, L. Serrano-Andres, K. Pierloot, M. Merchán, Applications in Electronic Spectroscopy, Advances in Chemical Physics, vol. XCIII, Wiley, New York, 1996.
- <sup>13</sup> K. Andersson, in Encyclopedia of Computational Chemistry, Wiley (Eds) New York, 1998, p. 460.
- <sup>14</sup> R.G. Parr and W. Yang, "Density-Functional Theory of Atoms and Molecules", Oxford University Press (Eds): New York, Clarendon Press, Oxford, (1989).
- <sup>15</sup> D.F. Smith and B.F. Branting, J. Am. Chem. Soc., 51 (1929) 129.
- <sup>16</sup> J. Cizek, J. Chem. Phys., 45 (1966) 4256.
- <sup>17</sup> J. Cizek, Adv. Chem. Phys., 14 (1969) 35.
- <sup>18</sup> G.D. Purvus and R.J. Bartlett, J. Chem. Phys., 76 (1982) 1910.
- <sup>19</sup> K. Raghavachari, G.W. Trucks, J.A. Pople and M. Head-Gordon, Chem. Phys. Lett., 157 (1989) 479.
- <sup>20</sup> (a) P. Ho, M.E. Coltrin, J.S. Binkley and C.F.J. Melius, J. Phys. Chem., 89 (1985) 4647. (b) P. Ho and C.F.J. Melius, J. Phys. Chem. 94 (1990) 5120. (c) C.F.J. Melius, "Chemistry and Physics of Energetical Materials", Bulusu, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht (Eds), 309 (1990) 21.
- <sup>21</sup> L.A. Curtiss, K. Raghavachari, G.W. Truck, J.A. Pople, J. Chem. Phys., 94 (1991) 7221.
- <sup>22</sup> L.A. Curtiss, K. Raghavachari, P.C. Redfern, V. Rassolov and J.A. Pople, J. Chem. Phys. 109 (1998) 7764.
- <sup>23</sup> C.F.J. Melius and M.D. Allendorf, J.Phys.Chem., 104 (2000) 2168.
- <sup>24</sup> (a) M.R. Nyden and G.A. Petersson, J. Chem. Phys. 75 (1981) 1843. (b) G.A. Petersson and M.A. Al-Laham, J. Chem. Phys., 94 (1991) 6081. (c) G.A. Petersson, T.G. Tensfeldt and J.A. Montgomery, J. Chem. Phys., 94

- (1991) 6091. (d) J.A. Montgomery, J.W. Ochterski and G.A. Petersson, *J. Chem. Phys.*, 101 (1994) 5900. (e) J.W. Ochterski, G.A. Petersson and J.A. Montgomery, *J. Chem. Phys.*, 104 (1996) 2598. (f) J.A. Montgomery, M.J. Frisch, J.W. Ochterski and G.A. Petersson, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 2822. (g) J.A. Montgomery, M.J. Frisch, J.W. Ochterski and G.A. Petersson, *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 6532. (h) G.A. Petersson, A. Bennett, T.G. Tensfeldt, M.A. Al-Laham, W.A. Shirley and J. Mantzaris, *J. Chem. Phys.*, 89 (1988) 2193.
- <sup>25</sup> (a) J. Gao, M. Thompson (eds), *ACS Symposium: Combined Quantum Mechanical and Molecular Mechanical Methods 712*; American Chemical Society; Washington DC, 1998. (b) G. Monard and K. Merz, *Acc. Chem. Res.*, 32 (1999) 904.
- <sup>26</sup> (a) S. Humbel, S. Sieber and K. Morokuma, *J. Chem. Phys.*, 105 (1996) 1959. (b) T. Matsubara, S. Sieber and K. Morokuma, *Int. J. Quant. Chem.*, 60 (1996) 1101. (c) M. Svensson, S. Humbel, R.D.J. Froese, T. Matsubara, S. Sieber and K. Morokuma, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 19357. (d) M. Svensson, S. Humbel and K. Morokuma, *J. Chem. Phys.*, 105 (1996) 3654. (e) S. Dapprich, I. Komaromi, K.S. Byun, K. Morokuma and M.J. Frisch, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 462 (1999) 1.
- <sup>27</sup> H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, 3 (1935) 107.
- <sup>28</sup> E. Henon, « Calcul théorique de constants de vitesse de réactions thermiques, pour un comportement réel des gaz. Application à l'étude de réactions élémentaires dans les domaines de la combustion et de l'atmosphère », Thèse de doctorat de Université de Reims Champagne-Ardenne, 1997.
- <sup>29</sup> B.J. Lynch, P.C. Fast, M. Harris and D.G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A*, 104 (2000) 4811.
- <sup>30</sup> B.J. Lynch, and D.G. Truhlar, *J. Phys. Chem.* 105 (2001) 2936.
- <sup>31</sup> D.G. Truhlar, W.L. Hase and J.T. Hynes, *J. Phys. Chem.*, 87 (1983) 2664.
- <sup>32</sup> D.G. Truhlar and B.C. Garrett, *J. Chim. Phys.*, 84 (1987) 365.
- <sup>33</sup> S.C. Tucker and D.G. Truhlar, « *New Theoretical Concepts for understanding Organic Reactions* », J. Bertran and I.G. Csizmadia (Eds), Kluwer Academic Publishers, (1989) p. 291-346.
- <sup>34</sup> E. Wigner, *Z. Phys. Chem. B*, 19 (1932) 203.
- <sup>35</sup> P.J. Robinson and K.A. Holbrook, « *Unimolecular Reactions* », John Wiley & Sons (Eds), 1972.
- <sup>36</sup> K.A. Holbrook, M.J. Pilling and S. H. Robertson, « *Unimolecular Reactions* », John Wiley & Sons (Eds), 1996.
- <sup>37</sup> B. Veyret, P. Roussel and R. Lesclaux, *Int. J. Chem. Kinet.*, 16 (1984) 1599.
- <sup>38</sup> M. E. Jenkin and G.D. Hayman, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 11712.
- <sup>39</sup> T.J. Wallington, M.D. Hurley, J.C. Ball and A.M. Straccia, *J. Phys. Chem. A.*, 101 (1997) 5302.
- <sup>40</sup> P. Devolder, *J. Photochem. and Photobio. A: Chemistry*, 157 (2003) 137.
- <sup>41</sup> G. Lendvay and B. Viskolcz, 102 (1998) 10777.
- <sup>42</sup> H. Hippler, F. Striebel and B. Viskolcz, *PCCP*, 3 (2001) 2450.
- <sup>43</sup> M.A. Ferenac, A.J. Davis, A.S. Holloway and T.S. Dibble, *J. Phys. Chem. A*, 107 (2003) 63.
- <sup>44</sup> J.M. Bofill, S. Olivella, A. Solé and J.M. Anglada, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 1337.
- <sup>45</sup> V.I.G. Tyuterev, S. Tashkun, P. Jensen, A. Barbe and T. Cours, *J. Mol. Spect.*, 198 (1999) 57.
- <sup>46</sup> T. Cours, P. Rosmus, V.I.G. Tyuterev, *Chem. Phys. Lett.*, 331 (2000) 317.
- <sup>47</sup> T. Cours, P. Rosmus, V.I.G. Tyuterev, *J. Chem. Phys.*, 117 (2002) 5192.
- <sup>48</sup> V.I.G. Tyuterev, S. Tashkun and D.W. Schwenke, *Chem. Phys. Lett.*, 348 (2001) 223.
- <sup>49</sup> (a) R. Atkinson, W.P.L. Carter, *Chem. Rev.*, 84 (1984) 437. (b) R. Atkinson and A. Llyod, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 13 (1984) 315.

- 
- <sup>50</sup> J.M. Anglada, J.M. Bofill, S. Olivella and A. Solé, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 4636.
- <sup>51</sup> (a) C. Gonzalez and H.B. Schlegel, *J. Chem. Phys.*, 90 (1989) 2154. (b). C. Gonzalez and H.B. Schlegel, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 5523.
- <sup>52</sup> "Recent Advances in Computational Chemistry", W.A. Lester, S.M. Rothstein and S. Tanaka (Eds), New Jersey, 2 (2002).
- <sup>53</sup> du livre de C. Magnan, « La nature sans foi ni loi », Belfonds/Sciences (Eds), 1988.
- <sup>54</sup> E.W.-G. Diau and A.H. Zewail, *Chem. Phys. Chem.*, 4 (2003) 445.
- <sup>55</sup> M. Wollenhaupt, S.A. Carl, A. Horowitz and J.N. Crowley, *J. Phys. Chem. A*, 104 (2000) 2695.
- <sup>56</sup> M. Wollenhaupt and J. N. Crowley, *J. Phys. Chem. A*, 104 (2000) 6429.
- <sup>57</sup> G. Vasvari, I. Szilagy, A. Bencsura, S. Dobe, T. Berces, E. Henon, S. Canneaux, and F. Bohr, *PCCP*, 3 (2001) 551.
- <sup>58</sup> S. Vandenberg, L. Vereecken and J. Peeters, *PCCP*, 4 (2002) 461.
- <sup>59</sup> G.S. Tyndall, J.J. Orlando, T.J. Wallington, M. D. Hurley, M. Goto and M. Kawasaki, *PCCP*, 4 (2002) 2189.
- <sup>60</sup> R. Talukdar, T. Gierczak, D. C. McCabe and A.R. Ravishankara, *J. Phys. Chem. A.*, 107 (2003) 5021.
- <sup>61</sup> E. Turpin, C. Fittschen, A. Thomas and P. Devolder, *J. Atmos. Chem.*, 46 (2003) 1.
- <sup>62</sup> C. Fittschen, B. Delcroix, N. Gomez, P. Devolder, *J. Chim. Phys.*, 95 (1998) 2129.
- <sup>63</sup> L. Masgrau, A. Gonzales-Lafont and J.M. Lluch, *J. Phys. Chem. A*, 106 (2002) 11760.
- <sup>64</sup> S. Scheiner, *Hydrogen Bonding*, Oxford University Press (Eds) : New York, 1997.
- <sup>65</sup> G.A. Jeffrey, *An introduction to hydrogen Bond*, Oxford University Press (Eds) : New York, 1997.
- <sup>66</sup> T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond*, Oxford University Press (Eds) : Oxford, 1999.
- <sup>67</sup> M. Mozurkewich and S.W. Benson, *J. Phys. Chem.*, 88 (1984) 6429.
- <sup>68</sup> J. R. Alvarez-Idaboy, N. Mora-Diez, R.J. Boyd and A. Vivier-Bunge, *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (2001) 2018.
- <sup>69</sup> I.V. Alabugin, M. Manoharan, S. Peabody and F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003) 5973.
- <sup>70</sup> X. Li, L. Liu and H.B. Schlegel, *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2002) 9639.
- <sup>71</sup> S.N. Delanoye, W.A. Herrebout and B.J. van der Veken, *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2002) 7490.
- <sup>72</sup> M.E. Jacox, *Chem. Soc. Rev.*, 31 (2002) 108.
- <sup>73</sup> X.K. Zhang, E.G. Lewars, R.E. March and J.M. Parnis, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 4320.
- <sup>74</sup> D.T. Anderson, R.L. Schwartz, M.W. Todd and M.I. Lester, *J. Chem. Phys.*, 109 (1998) 3461.
- <sup>75</sup> F. Caralp, M-T. Rayez, W. Forst, N. Gomez, B. Delcroix, C. Fittschen and P. Devolder, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 94 (1998) 3321.
- <sup>76</sup> I.W.M. Smith and A.R. Ravishankara, *J. Phys. Chem. A.*, 106 (2002) 4798.
- <sup>77</sup> S.S. Brown, J.B. Burkholder, R.K. Talukdar and A.R. Ravishankara, 105 (2001) 1605.
- <sup>78</sup> J.T. Jodkowski, M-T. Rayez and J-C. Rayez, *J. Phys. Chem. A.*, 102 (1998) 9219.
- <sup>79</sup> Y.-Y. Chuang, J. Corchado, P. Fast, J. Villa, E.L. Coitino, W.-P. Hu, Y.-P. Liu, G.C. Lynch, K.A. Nguyen, C.F. Jackels, M.Z. Gu, I. Rossi, S. Clayton, V.S. Melissas, R. Steckler, B.C. Garrett, A.D. Isaacson and D.G. Truhlar, *POLYRATE*, version 8.0, University of Minnesota, Minneapolis, 1988.
- <sup>80</sup> Y. Katrib, Ph. Mirabel, S. Le Calvé, G. Weck and E. Kochanski, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 7237.
- <sup>81</sup> P. Danckwerts, *Gas-Liquid reactions*, Chemical engineering series, Mc Graw-Hill (Eds): New York, 1970.
- <sup>82</sup> S. Lecalve, Y. Katrib, E. Isikli, V. Feigenbrugel, P. Mirabel, F. Louis, G. Leyssens, J.P. Sawerysyn, C. George and R. Strekowski, *Colloque de prospective du PNCA*, 22-25 septembre 2003.

- 
- <sup>83</sup> J.A. Gardner, L.R. Watson, Y.G. Adewuyi, P. Davidovits, M.S. Zahniser, D.L. Worsnop and C.E. Kolb, *J. Geophys. Res.*, 92 (1987) 10887.
- <sup>84</sup> R.S. Taylor and B.C. Garrett, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 844.
- <sup>85</sup> W.H. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6810.
- <sup>86</sup> S. Zhang and T.N. Truong, *J. Phys. Chem. A*, 105 (2001) 2427.