

# Physisorption de $H_2$ sur PAH: étude théorique

*LETMEX*

F. Cheikh

Y. Ellinger

F. Pauzat

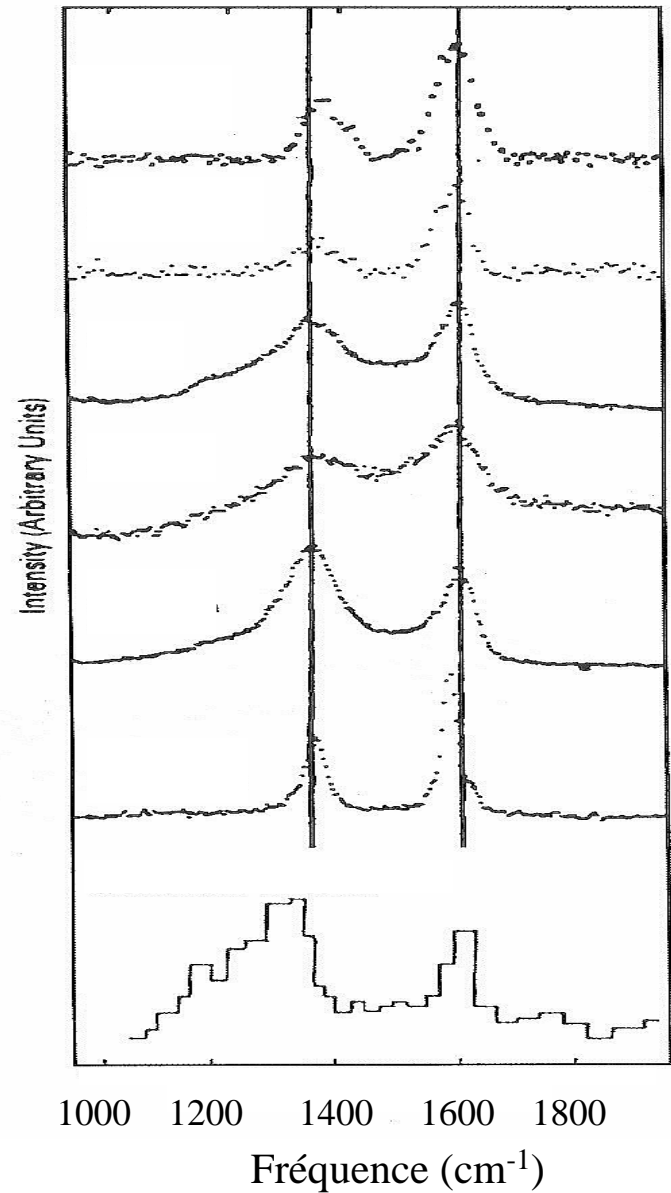
*Université de Genève*

F. Tran

T. Wesolowski

# Des PAH partout !

- Brume arctique →
- St. Louis (Missouri) →
- Pot d'échappement de voiture →
- Emanation de diesel →
- Noir de carbone →
- Graphite →
- Barre d'Orion →

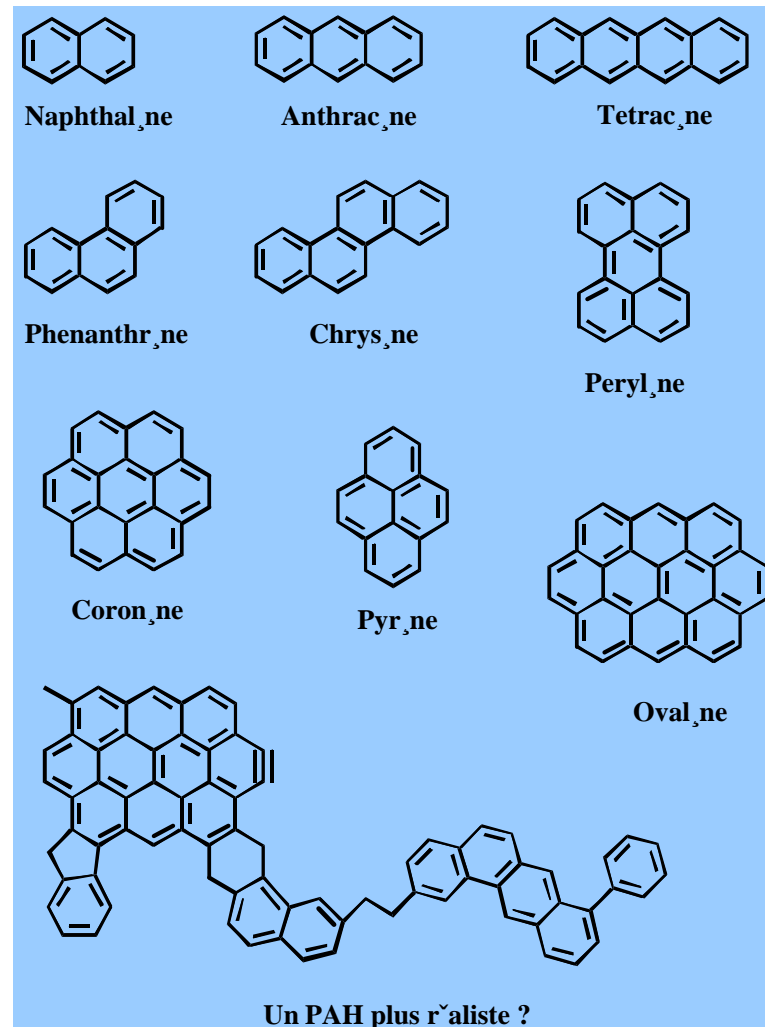


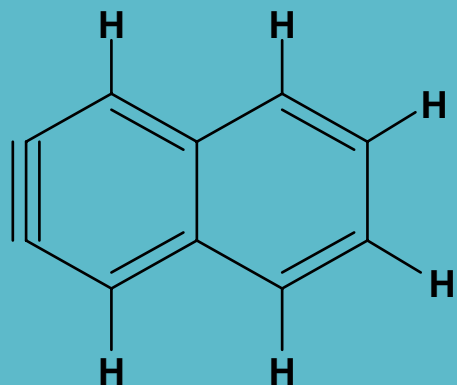
Du plus petit aux plus gros

PAH réels

PAH modèles

- neutres
- cations
- anions
- hydrogénés
- déshydrogénés
- ...





## Spectre Infrarouge du 2,3-Naphthyne en Matrices de gaz rares

H.A. Weimer, B.J. McFarland, S. Li, W. Weltner  
*J. Phys. Chem.* **99**, 1824 (1995)

F. Pauzat, D. Talbi and Y. Ellinger  
*Astronomy and Astrophysics*, **293**, 263 (1995)

Ne	Observé		Kr	freq	Calculé	
	rel. Int	Ar			abs. Int	attribution
3098	8	3082		3090	13	r(CH)
3084	10	3078		3078	19	r(CH)
3069	16	3063		3065	21	r(CH)
1213.1	4			1232	23	$\beta$ (CC)/R(CC)
1018.3	2			1010	17	R(CC)/ $\beta$ (CH)
848.6	9		847.6	869	24	$\alpha$ (CCC)
834.1	37	833	832.2	843	74	$\epsilon$ (CH)
738.6	47	738	736.7	739	51	$\tau$ (CCCC)
618.1	79	618	616.2	600	54	$\alpha$ (CCC)
451.8	9			446	22	$\tau$ (CCCC)
446.5	{92}	444	444	438	92	$\alpha$ (CCC)

# Traitement des interactions faibles

## *ab-initio*

Méthodes perturbatives

- Local MP2
- SAPT

Méthodes Coupled Cluster

Méthodes variationnelles

- MCSCF/ICF



## *DFT*

Méthodes LDA

Méthodes GGA

- Choix des fonctionnelles



Artefact de superposition de base  
(BSSE)

# Formalisme de Kohn-Sham

L'énergie totale s'exprime comme une fonctionnelle de la densité électronique

$$E_{KS}[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \sum_A \int \frac{Z_A}{|r - R_A|} \rho(r) dr$$

La densité électronique s'exprime en terme d'orbitales  $\varphi_i$

$$\rho = \sum_{i=1}^N |\varphi_i|^2$$

L'énergie cinétique des électrons s'exprime en terme d'orbitales  $\varphi_i$

$$T_s[\rho] = \sum_{i=1}^n \left\langle \varphi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \varphi_i \right\rangle$$

L'énergie de répulsion entre électrons s'exprime en terme d'orbitales  $\varphi_i$

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1) \rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2$$

# DFT et van der Waals

rôle de la fonctionnelle d'échange

# Formalisme LDA - formalisme GGA

$$\begin{aligned} \rightarrow E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] &= \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \\ &= E_x^{LDA}[\rho] + E_c^{LDA}[\rho] \\ &= \int \rho \varepsilon_x(\rho) d\mathbf{r} + \int \rho \varepsilon_c(\rho) d\mathbf{r} \end{aligned}$$

$$\varepsilon_x^{LDA}(\rho(\mathbf{r})) = A_x \rho(\mathbf{r})^{1/3}$$

$$\rightarrow E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}$$

$$\varepsilon_x^{GGA}(\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})) = A_x \underbrace{F_x[s]} \rho(\mathbf{r})^{1/3}$$

$$s = \frac{|\nabla \rho|}{\rho^{4/3}}$$



## Enhancement factor $F_x$

$$\varepsilon_x^{GGA}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) = A_x \int F_x[s] \rho(\mathbf{r})^{1/3} \quad s = \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}}$$

$$\Rightarrow F_x^{B88}[s] = 1 + \frac{b s^2}{1 + 6b s \sinh^{-1} s}$$

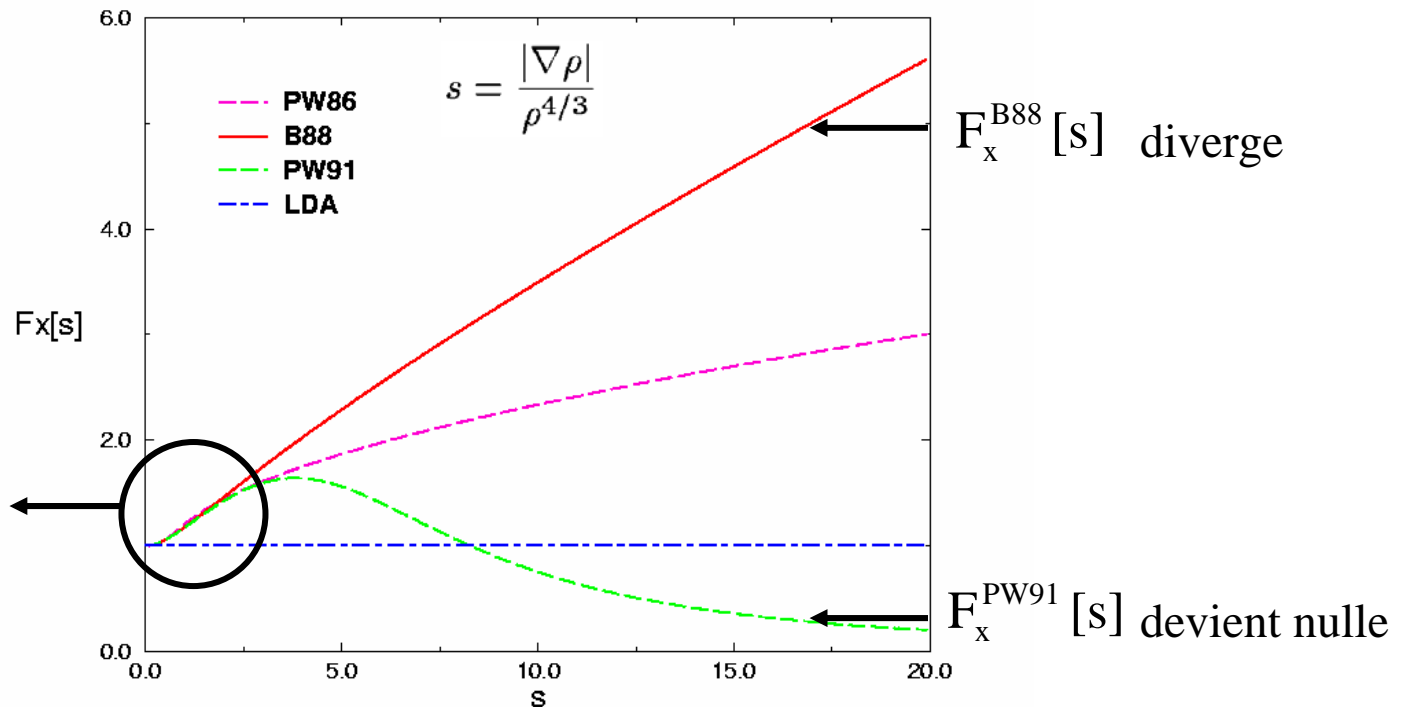
$$\Rightarrow F_x^{PW86}[s] = [1 + \alpha s^2 + \beta s^4 + \gamma s^6]^{1/15} \Rightarrow \text{Lacks \& Gordon LG (Gaussian98)}$$

$$\Rightarrow F_x^{PW91}[s] = \frac{1 + 6b s \sinh^{-1}(gs) + [0.2743 - 0.1508 \exp(-100s^2)] s^2}{1 + 6b s \sinh^{-1}(gs) + 0.004s^4}$$

$\Rightarrow$  Adamo & Barone mPW, mPWn (*hybrid*) (Gaussian98)  
Perdew, Burke et Ernzerhof PBE

# Comportement des fonctionnelles d'échange en fonction du gradient réduit

Wesolowski et al 1997. (*JPC. A101*, 7818)



Comportement « identique » des fonctionnelles d'échange pour les petites valeurs du gradient réduit  $s$

Petit gradient réduit = grande densité

Zone van der Waals:  
Grand gradient réduit = petite densité

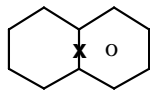
## Représentations atomiques utilisées

Base atomique	Elément	Contraction
6-311++G(dp)	H	6s,1p → 4s,1p
	C	12s,6p,1d → 5s,4p,1d
aug-cc-pVTZ	H	6s,3p,2d → 4s, 3p,2d
	C	11s,6p,3d,2f → 5s, 4p,3d,2f
aug-cc-pVQZ	H	7s,4p,3d,2f → 5s,4p,3d,2f
	C	13s,7p,4d,3f,2g → 6s,5p,4d,3f,2g
TZVP	H	5s,2p → 2s,2p
	C	10s,6p,1d → 4s,3p,1d
Partridge	H	7s,4p → 7s,4p
	C	13s,8p,4d → 13s,8p,4d

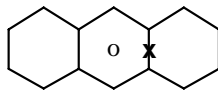
# Modèles de PAH et de structure graphitique



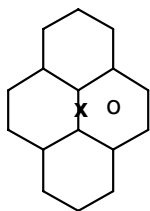
Benzène



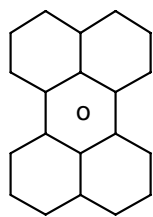
Naphtalène



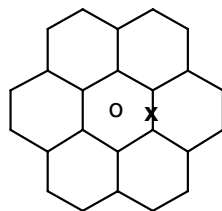
Anthracène



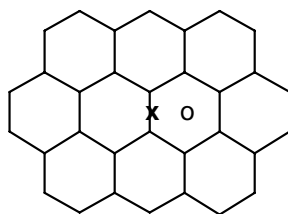
Pyrène



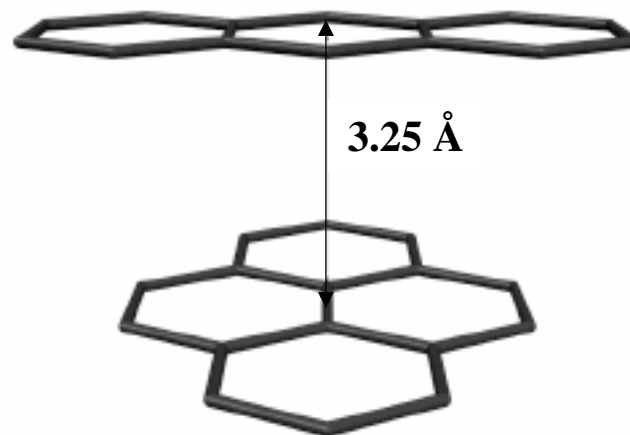
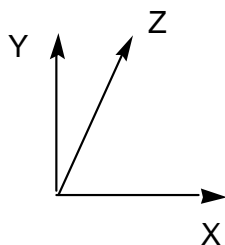
Pérylène



Coronène



Ovalène

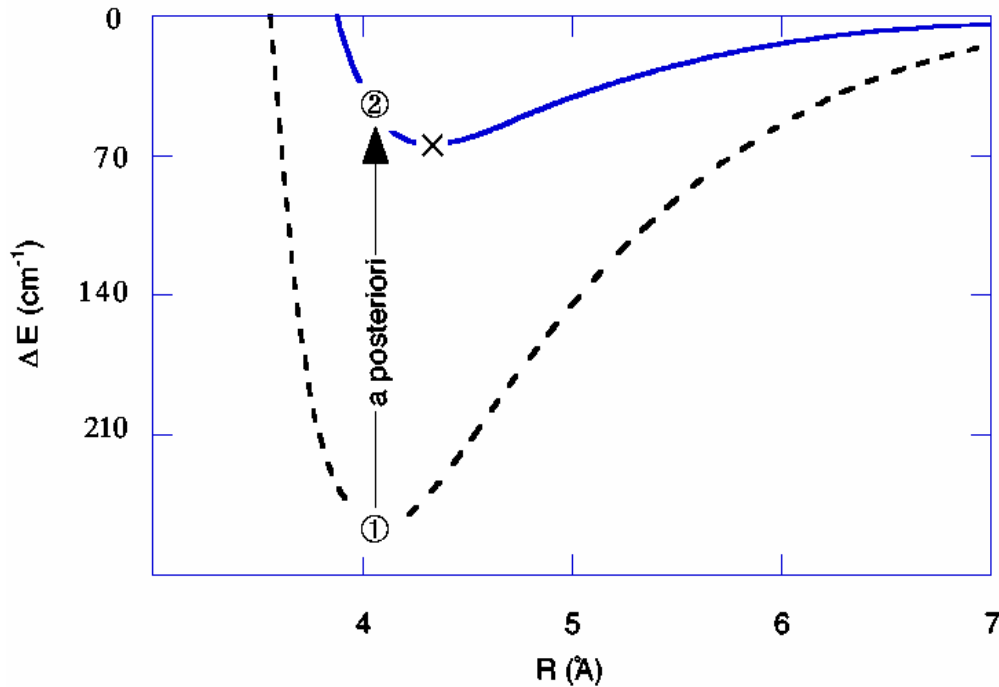


# DFT et van der Waals

correction *a priori* de la BSSE

## Correction *a priori* de la BSSE

$$\underline{E_{\text{corr}}} = \underline{E_D(\mathcal{B}_D, \mathbf{r}_D)} - \sum_{M=1,2} (E_M(\mathcal{B}_D, \mathbf{r}_D) - E_M(\mathcal{B}_M, \mathbf{r}_D))$$



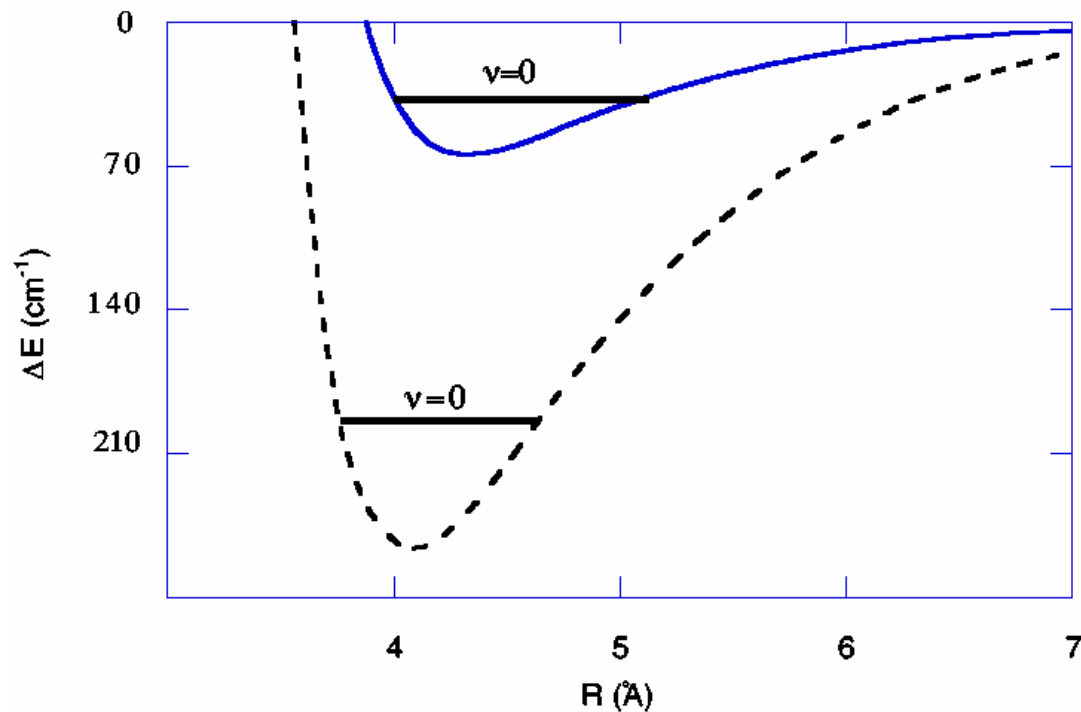
La correction *a posteriori* (2)



→ raccourcit les distances d'équilibre

→ sous-estime l'énergie de cohésion

# ZPE corrigée de la BSSE

$$\mathbf{H}_{corr} = \mathbf{H}_D(\mathcal{B}_D, \mathbf{r}_D) - \sum_{M=1,2} (\mathbf{H}_M(\mathcal{B}_D, \mathbf{r}_D) - \mathbf{H}_M(\mathcal{B}_M, \mathbf{r}_D))$$



La courbure de  est plus faible que celle de 



les fréquences sont plus faibles, donc la ZPE est plus faible



on doit corriger la courbe *a priori* par une ZPE corrigée de la BSSE

**Calculs KS-PW91/6-311++(dp) avec et sans BSSE pour H<sub>2</sub> en position o**

PAH	H <sub>2</sub>	avec BSSE		sans BSSE	
		Zm(Å)	ΔE <sub>kcal/mol</sub>	Zm(Å)	ΔE <sub>kcal/mol</sub>
Anthracène	x	3.42	-0.47	3.30	-0.50
	y	3.34	-0.43	3.23	-0.50
	z	3.41	-0.51	3.39	-0.84
Pérylène	x	3.44	-0.44	3.32	-0.61
	y	3.42	-0.48	3.28	-0.57
	z	3.54	-0.47	3.38	-0.74
Coronène	x	3.44	-0.45	3.29	-0.64
	y	3.44	-0.45	3.28	-0.64
	z	3.50	-0.47	3.43	-0.71
Ovalène	x	3.41	-0.46	3.30	-0.62
	y	3.41	-0.46	3.28	-0.63
	z	3.46	-0.48	3.41	-0.69



Calculs MP2 avec BSSE pour le complexe  
Benzène ...H<sub>2</sub>

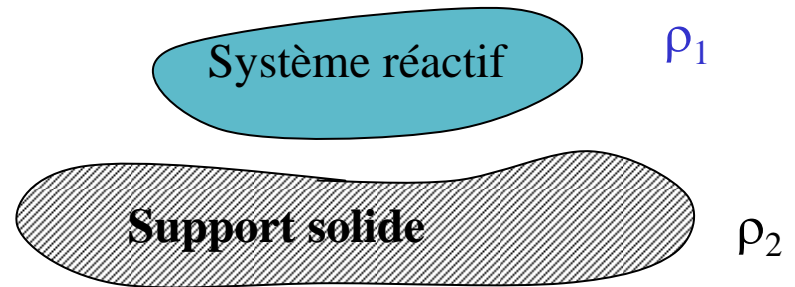
Méthode	Base atomique	H <sub>2</sub>	Zm(Å)	$\Delta E_{\text{kcal/mol}}$
MP2	6-311G++(dp)	x	3.27	-0.30
	aug-cc-pVTZ	x	3.01	-0.80
	aug-cc-pVQZ <sup>a</sup>	x	3.01	-0.86
	6-311G++(dp)	z	3.30	-0.64
	aug-cc-pVTZ	z	3.09	-1.14
	aug-cc-pVQZ <sup>a</sup>	z	3.09	-1.21

Calcul effectué à la géométrie optimisée aug-cc-pVTZ

# L'alternative KSCED

Kohn-Sham with Constrained Electronic Density\*

Concept de base :  
2 densités disjointes en interaction



Correction *a-priori* de la BSSE

$E^{\text{KSCED}}[r_1, r_2]$  = bifonctionnelle de  $\rho_1$  et  $\rho_2$

- ↪
- 1° étape:  $\rho_2$  « gelée »,  $\rho_1$  minimisée dans le champ de  $\rho_2$
  - 2° étape:  $r_1$  « gelée »,  $r_2$  minimisée
  - 3° étape – jusqu' à convergence

\*T.A.Wesolowski, J. Weber, Chem. Phys. Lett. **248**, 71 (1996)

# Formalisme de Kohn-Sham avec densité électronique contrainte

L'énergie totale s'exprime comme une bi fonctionnelle des 2 densités électroniques

$$E_{KSCED}[\rho_1, \rho_2] = T_s[\rho_1] + T_s[\rho_2] + T_s^{nadd}[\rho_1, \rho_2] + \frac{1}{2} \iint \frac{((\rho_1(r) + \rho_2(r))(\rho_1(r') + \rho_2(r')))}{|r - r'|} dr dr' + E_{xc}[\rho_1 + \rho_2] - \sum_A \int \frac{Z_A}{|r - R_A|} (\rho_1(r) + \rho_2(r)) dr$$

L'énergie cinétique non-additive s'exprime en fonction des 2 densités électroniques

$$T_s^{nadd}[\rho_1, \rho_2] = T_s[\rho_1 + \rho_2] - T_s[\rho_1] - T_s[\rho_2]$$

Les 2 densités électroniques électroniques s'expriment en fonction des orbitales

$$\rho_1 = \sum_{i=1}^N |\varphi_i|^2$$

Fragment 1

$$\rho_2 = \sum_{j=1}^N |\varphi_j|^2$$

Fragment 2

# Calculs KS avec BSSE et KSCED pour le complexe Benzène ...H<sub>2</sub>

Méthode	Base atomique	H <sub>2</sub>	Zm(Å)	ΔE <sub>kcal/mol</sub>
KS/PW91	6-311G++(dp)	x	3.35	-0.42
	aug-cc-pVTZ	x	3.45	-0.43
	aug-cc-pVQZ	x	3.46	-0.43
	Partridge	x	3.45	-0.41
KS/mPW	6-311G++(dp)	x	-	-
	Partridge	x	-	-
KSCED/PW91	TZVP	x	2.66	-1.16
	Partridge	x	2.70	-1.17
	TZVP	y	2.64	-1.17
	Partridge	y	2.66	-1.19
	TZVP	z	2.88	-1.18
	Partridge	z	2.89	-1.26

Calculs **KS avec BSSE** et **KSCED** PW91/6-311++(dp) avec H<sub>2</sub> en position **o**

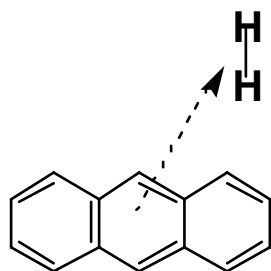
PAH	H <sub>2</sub>	KS avec BSSE		KSCED	
		Zm(Å)	ΔE <sub>kcal/mol</sub>	Zm(Å)	ΔE <sub>kcal/mol</sub>
Anthracène	x	3.42	-0.47	2.66	-1.22
	y	3.34	-0.43	2.61	-1.23
	z	3.41	-0.51	2.89	-1.00
Pérylène	x	3.44	-0.44	2.64	-1.26
	y	3.42	-0.48	2.61	-1.31
	z	3.54	-0.47	2.89	-0.90
Coronène	x	3.44	-0.45	2.65	-1.25
	y	3.44	-0.45	2.61	-1.26
	z	3.50	-0.47	2.89	-0.92
Ovalène	x	3.41	-0.46	2.65	-1.24
	y	3.41	-0.46	2.21	-1.27
	z	3.46	-0.48	2.89	-0.92

Calculs KS avec BSSE et KSCED pour le complexe  
Pyrène | Anthracène ...H<sub>2</sub> en position **O**

Méthode	Orientation	Zm(Å)	$\Delta E_{\text{kcal/mol}}$
KS	x	3.48	-0.46
	y	3.40	-0.42
	z	3.45	-0.57
KSCED	x	2.66	-0.64
	y	2.62	-1.14
	z	2.89	-1.21

Expérimentalement:  $\Delta E \text{ H}_2/\text{graphite} = 1.19 \text{ kcal/mol}$

# Collage de l'hydrogène moléculaire

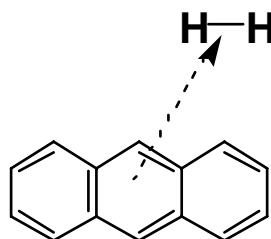


KS      **KSCED**  
Energies en kcal/mol

-0.47      **-1.22**

H<sub>2</sub>

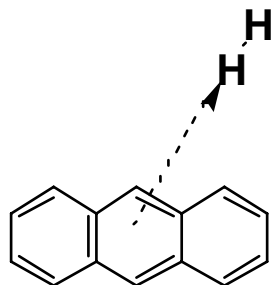
Anthracène



-0.43      **-1.23**

Pyrène

**1.21**

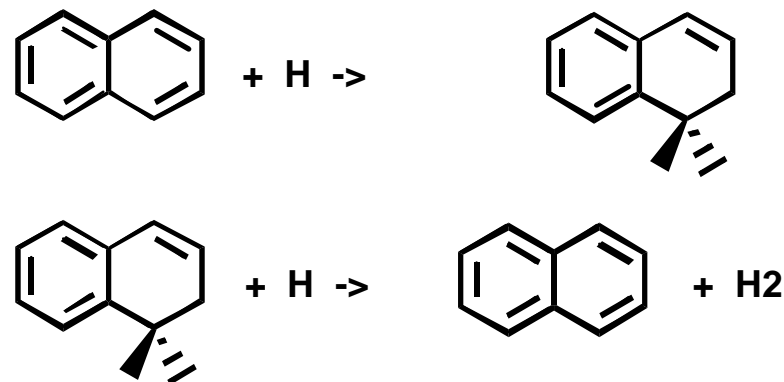


-0.57      **-1.00**

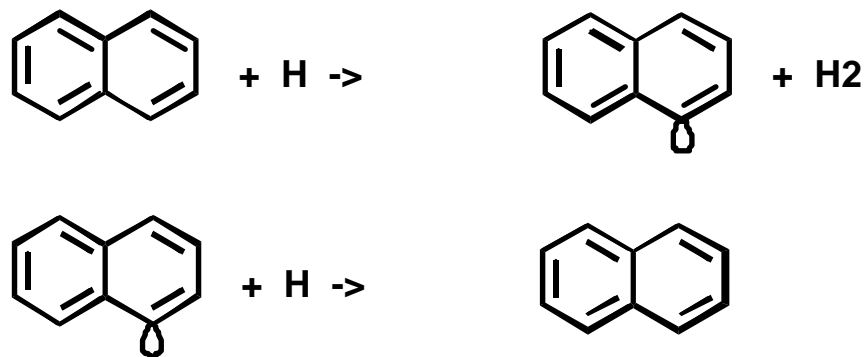
Expérimentalement:  
H<sub>2</sub> / Graphite = -1.19 kcal/mol

# Formation de H<sub>2</sub> à partir des ions PAH<sup>+</sup>

Mécanisme en 2 étapes  
avec régénération





Mécanisme en 1 étape  
suivie de régénération

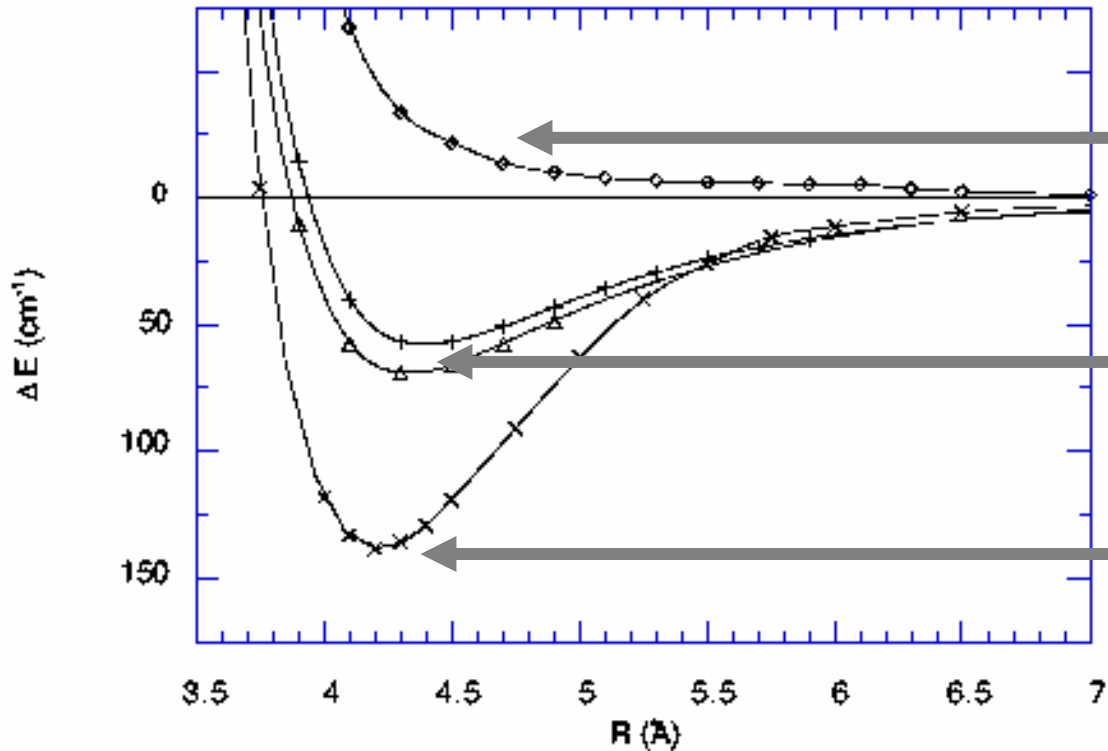






# Courbes de dissociation suivant R

- Configuration T  
- Courbes corrigées *a priori* de la BSSE
- Bases *ab initio* : 6-31+G\*; DFT : (7111/411/1\*)



## L'interface solide / gaz

Structure d'un grain (selon M. Greenberg)

- Structure des glaces moléculaires
- Accrétion

Physisorption

- Déplétion atomique et moléculaire
- Modification des signatures spectrales

Processus chimiques

- Le grain comme support de la réaction
- Le grain comme source de réactifs

