



HAL
open science

Propriétés structurales et spectroscopiques des agrégats d'hydrocarbures aromatiques polycycliques

Léo Dontot

► **To cite this version:**

Léo Dontot. Propriétés structurales et spectroscopiques des agrégats d'hydrocarbures aromatiques polycycliques. Physique [physics]. Université de Toulouse 3 Paul Sabatier, 2014. Français. <NNT : 2014TOU30341>. <tel-02863600>

HAL Id: tel-02863600

<https://theses.hal.science/tel-02863600v1>

Submitted on 10 Jun 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire HAL, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Présentée et soutenue par :

Léo Dontot

le mardi 22 avril 2014

Titre :

Propriétés structurales et spectroscopiques
des agrégats d'hydrocarbures aromatiques
polycycliques

École doctorale et discipline ou spécialité :

ED SDM : Physique - COR 02

Unité de recherche :

Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques - UMR5626

Directeur/trice(s) de Thèse :

M. Fernand SPIEGELMAN (Directeur de Recherche CNRS) - Directeur de thèse
M. Mathias RAPACIOLI (Chargé de Recherche CNRS) - Co-directeur de thèse

Jury :

M. Christoph MEIER (Professeur de l'Université TOULOUSE III) - Président
M. Mathias RAPACIOLI (Chargé de Recherche CNRS) - Co-directeur de thèse
Mme Dahbia TALBI (Directrice de Recherche CNRS) - Rapporteur
M. Pascal PARNEIX (Professeur de l'Université PARIS XI) - Rapporteur
Mme Christine JOBLIN (Directrice de Recherche CNRS) - Examinatrice
M. Aurélien DELALANDE (Chargé de Recherche CNRS) - Examineur

Université Toulouse III - Paul Sabatier

THESE

pour obtenir le grade de

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

Spécialité : **Physique**

présentée à l'IRSAMC par

Léo Dontot

Titre :

**Propriétés structurales et spectroscopiques
des agrégats d'hydrocarbures aromatiques
polycycliques**

Soutenue le 22 Avril 2014 devant la commission d'examen formée de :

M.	Christoph	MEIER	Professeur de l'Université TOULOUSE III	Président
M.	Mathias	RAPACIOLI	Chargé de Recherche CNRS	Co-directeur de thèse
M ^{me}	Dahbia	TALBI	Directrice de Recherche CNRS	Rapporteur
M.	Pascal	PARNEIX	Professeur de l'Université PARIS XI	Rapporteur
M ^{me}	Christine	JOBLIN	Directrice de Recherche CNRS	Examinatrice
M.	Aurélien	DE LA LANDE	Chargé de Recherche CNRS	Examineur

Invité :

M.	Fernand	SPIEGELMAN	Directeur de Recherche CNRS	Co-directeur de thèse
----	---------	------------	-----------------------------	-----------------------

Je tiens à remercier tout particulièrement mes directeurs de thèse Fernand SPIEGELMAN et Mathias RAPACIOLI. Tout d'abord, Fernand de m'avoir fait confiance au cours de cette entretien en plein milieu de l'été 2010 mais également pour ses conseils multiples et les heures qu'il m'a consacrées tant au niveau scientifique qu'au niveau humain. Mathias d'avoir co-encadré ce travail de thèse ainsi que pour le temps qu'il a consacré à ce travail et ce malgré l'heureux événement qu'il a vécu au beau milieu de mes 3 années de thèse. Merci beaucoup à tous les deux, ce fût un grand plaisir de travailler avec vous.

Je souhaite remercier le président et les membres du jury d'avoir accepté de participer à ce travail et plus particulièrement Dahbia TALBI et Pascal PARNEIX d'avoir accepté de relire cette thèse et d'en être les rapporteurs. Mes remerciements particuliers vont également à Christine JOBLIN d'avoir été examinatrice dans ce jury ainsi que pour la confiance qu'elle me porte au cours de nombreux projets qui ont suivi cette thèse.

Je remercie mes professeurs durant mes 5 années de formation de l'Université de Rennes 1 qui m'ont donné le goût de la recherche scientifique, plus particulièrement Alain GELLÉ et Sergio DI MATTEO au cours de mes différents stages, et qui m'ont permis de poursuivre jusqu'en thèse mais n'ont malheureusement pas les moyens de garder leurs propres étudiants.

Je remercie ma mère et Jean-François, mon père et Hélène, ainsi que Marie-France, d'être venu me soutenir jusqu'à Toulouse pour la présentation de cette thèse.

Et enfin, Marie Laure qui m'a tellement aidé, lu, soutenu, relu, encouragé et re-relu... pendant ce travail de thèse. Je te dois énormément. Merci.

Table des matières

1	Introduction générale	7
1.1	Physique des agrégats	9
1.2	Les agrégats moléculaires	13
1.3	Les agrégats de PAH	13
1.3.1	Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques	13
1.3.2	Les PAH, un système de grand intérêt	14
1.3.3	Etudes théoriques existantes sur les PAH et agrégats de PAH	18
2	Modélisation et structure électronique	23
2.1	Méthodes standard de la chimie quantique	24
2.1.1	L'équation de Schrödinger	24
2.1.2	Méthodes basées sur la fonction d'onde	26
2.1.3	Théorie de la fonctionnelle de la densité	27
2.2	Density Functional based Tight Binding	30
2.2.1	Principes généraux de la DFTB	30
2.2.2	Choix des charges atomiques	35
2.2.3	Energie de dispersion	36
2.2.4	Résonance de charge	36
2.2.5	Energie de polarisation	42
3	Simulations numériques	45
3.1	Exploration de la surface d'énergie potentielle	46
3.1.1	Dynamique moléculaire classique	47
3.1.2	Simulations Monte-Carlo	49
3.1.3	Algorithme Monte-Carlo avec échange de températures	54
3.2	Optimisation structurale	57
3.2.1	Optimisation locale	58
3.2.2	Optimisation globale	59

4	Propriétés structurales et énergétiques à l'état fondamental	61
4.1	Les monomères	61
4.1.1	Les neutres	62
4.1.2	Les cations	63
4.2	Spécificité du modèle utilisé pour les agrégats de PAH	69
4.2.1	Choix des charges atomiques	69
4.2.2	Choix de la base dans l'interaction de configuration	70
4.3	Les empilements de PAH	70
4.3.1	Cas du coronène	71
4.3.2	Cas du pyrène	76
4.4	Les agrégats en phase gaz	77
4.4.1	Les dimères	78
4.4.2	Optimisation structurale pour les agrégats de plus grande taille	84
4.4.3	Résultats et discussion	92
5	Etude des états excités	109
5.1	Etats excités en DFTB-VBCI	110
5.1.1	Application aux empilements de PAH	110
5.1.2	Extension du modèle DFTB-VBCI	112
5.1.3	Article	113
6	Conclusion et perspectives	129
6.1	Principaux résultats	129
6.2	Perspectives	130
6.2.1	Spectroscopie vibrationnelle	130
6.2.2	Effets de la température sur les propriétés	132
6.2.3	Application au-delà des PAH	133

Chapitre 1

Introduction générale

L'objet de ce travail de thèse, réalisé sous la direction de Mathias Rapacioli et Fernand Spiegelman au Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques (LCPQ), est de développer des méthodes de modélisation permettant de caractériser les propriétés théoriques structurales, énergétiques et spectroscopiques des agrégats cationiques d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH).

Ces agrégats sont devenus, depuis une trentaine d'années, des systèmes d'intérêt dans plusieurs domaines scientifiques, comme l'astrophysique ou encore la physico-chimie de l'atmosphère, et pourtant, leurs propriétés physico-chimiques restent mal connues. En effet, malgré les avancées informatiques importantes de ces dernières années, le nombre d'atomes mis en jeu dans ces agrégats est tel qu'il rend impossible l'utilisation d'approches standard de la mécanique quantique, trop coûteuses en temps de calcul numérique. Pour réaliser ce travail, une modélisation correcte et compétitive d'un point de vue du coût numérique est nécessaire. L'étude présentée a nécessité le développement de méthodes originales ainsi que leur implémentation au sein de codes "expérimentaux".

Ce premier chapitre introduit le contexte dans lequel s'inscrit la physique des agrégats et plus particulièrement celui des agrégats de PAH. Après une description succincte de l'intérêt de cette étude pour différents domaines scientifiques, je présenterai l'état de l'art dans le domaine.

Le chapitre 2 introduit les concepts fondamentaux utilisés en chimie théorique pour la résolution du problème électronique, détaillant les grandes approches traditionnellement employées. Il contient également une description plus détaillée de la méthode utilisée dans ce travail, la *Density Functional based Tight Binding* (DFTB). Je présenterai les modifications apportées à ce modèle pour traiter correctement la dispersion et la polarisation dans les agrégats moléculaires ainsi qu'une méthode originale basée sur la combinaison de

la DFTB avec une Interaction de Configuration (CI) dans le but de prendre en compte la résonance de charge dans les agrégats ionisés (DFTB-VBCI).

La détermination des structures d'équilibre d'un système atomique nécessite l'utilisation de techniques d'optimisation locale et d'exploration globale de la surface d'énergie potentielle (PES). Les approches standard d'exploration de la PES, la dynamique moléculaire et la méthode Monte-Carlo, sont décrites dans le chapitre 3. La méthode Monte-Carlo avec échange de températures (PTMC) utilisée dans ce travail est ensuite plus particulièrement détaillée. Cette variante des simulations Monte-Carlo "classique" s'avère en effet efficace dans l'étude des systèmes comprenant un grand nombre de degrés de liberté et possédant de nombreux isomères. Cette approche peut également donner accès aux propriétés thermodynamiques des systèmes et se révèle très performante pour la recherche des structures stables des agrégats moléculaires.

Le chapitre 4 est consacré à l'étude des agrégats neutres et cationiques de PAH dans leur état fondamental. Les propriétés des empilements moléculaires de PAH* sont dans un premier temps discutées avant de s'intéresser aux agrégats en phase gaz. Cette seconde partie a nécessité, pour alléger le coût numérique, le développement d'un modèle paramétré à partir de la méthode DFTB-VBCI. Ce modèle a permis, moyennant une stratégie d'exploration multi-méthodes (combinaison de différents algorithmes d'optimisation avec différents niveaux de description de la PES), la détermination des propriétés structurales des agrégats de PAH contenant jusqu'à la dizaine de molécules. La relation étroite existant entre géométries et distribution de charge est analysée. L'évolution des potentiels d'ionisation et des énergies d'évaporation en fonction de la taille des agrégats est également présentée et interprétée.

Les états excités des agrégats cationiques de PAH sont décrits et étudiés dans le chapitre 5. Un développement méthodologique du modèle, jusqu'alors limité à l'étude de l'état fondamental, a été nécessaire afin de traiter correctement la résonance d'excitation dans les agrégats. La validation de ce modèle a été réalisée grâce à des comparaisons avec des résultats issus de calculs *ab initio*. Une première application au système modèle de la pile de PAH montre l'apparition d'une bande à résonance de charge. Les résultats obtenus pour les spectres de petits agrégats cationiques de pyrène (dimères et trimères) ont donné lieu à une publication soumise à *Physical Chemistry Chemical Physics*[†]. Le manuscrit initialement soumis est publié dans ce chapitre.

Enfin, la dernière partie de ce manuscrit fait la synthèse des principaux résultats obtenus avant d'évoquer les perspectives ouvertes par ce travail. En particulier, quelques résultats préliminaires concernant la prise en compte des effets de température sur la

*. Rapacioli, Simon, Dontot, et Fernand Spiegelman. *Phys. Stat. Sol.(b)*, 249(2) :245–258, 2012.^[1]

†. Dontot, Suaud, Rapacioli, et Spiegelman. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18 :3545–3557, 2016.^[2]

structure et la spectroscopie des agrégats cationiques de PAH sont présentés.

1.1 Physique des agrégats

La Physique est une science qui vise à comprendre et à expliquer le comportement de la matière. La manière dont s'assemblent les atomes pour former des molécules ou des solides varie en fonction de nombreux facteurs, modifiant ainsi les propriétés de ces systèmes. Suite aux développements initiés par la théorie atomique moderne il y a plus de 100 ans, différentes branches de la physique ont émergé : certaines privilégient l'étude des propriétés individuelles des atomes et/ou des molécules, telles la physique atomique ou moléculaire et la chimie théorique ; d'autres, en revanche, se focalisent sur l'étude des phénomènes collectifs au sein de systèmes constitués d'un très grand nombre d'atomes et/ou de molécules, c'est le cas, entre autres, de la physique du solide ou de la matière condensée.

A l'interface entre ces deux domaines de recherche, s'est développée la physique des agrégats. Ce domaine, jusqu'alors peu investi, a pris son essor au cours des trente dernières années. La découverte des propriétés très particulières des agrégats lui a conféré un grand intérêt. Cette branche de la Physique est d'ailleurs en partie, avec la physique des surfaces, à l'origine des nano-technologies. Un grand intérêt de la physique des agrégats réside dans la compréhension de processus nouveaux liés à leur taille finie, c'est un point clé permettant le développement et le progrès de ces nouvelles technologies.

Par définition, les agrégats sont caractérisés par un nombre fini de constituants dont le nombre demeure bien inférieur au nombre d'Avogadro ($\sim 10^{23}$). Ils sont généralement classés en fonction de la nature de la force d'interaction liant les différentes unités, atomes ou molécules, entre elles :

- métallique : les électrons de valence sont complètement délocalisés sur l'ensemble de l'agrégat,
- ionique : la différence d'électronégativité entre les constituants est suffisamment grande pour considérer que les électrons se localisent sur un seul atome, c'est le cas dans les agrégats de chlorure de sodium (NaCl) où l'interaction électrostatique domine,
- covalente : les électrons sont localisés au niveau de la liaison chimique entre deux unités,
- Van der Waals : les interactions de Van der Waals (ou interactions entre les dipôles fluctuants) dominant, il n'y a pas de liaisons chimiques entre les différents constituants, c'est le cas dans les agrégats de gaz rare (Ar, Xe, ...) mais aussi dans les agrégats moléculaires à couches fermées,

– hydrogène : ce sont des agrégats dominés par les liaisons hydrogène (essentiellement électrostatique entre un atome d'Hydrogène et un autre atome d'électronégativité assez forte), c'est le cas dans les agrégats d'eau (H_2O) ou d'ammoniac (NH_3).

Les agrégats peuvent être d'une grande stabilité et ont une phénoménologie qui se distingue fortement de la physique de la matière condensée et de la chimie moléculaire.

Allant de la dizaine d'atomes à plusieurs milliers, les agrégats font le lien entre l'atome et le matériau. Ils présentent, contrairement aux solides (souvent modélisés comme des cristaux périodiques parfaits et infinis), un caractère fini impliquant des atomes en surface. Ceux-ci font apparaître des propriétés particulières variant très fortement suivant le nombre d'atomes ou de molécules de l'agrégat. A titre d'exemple, sur les figures 1.1 et 1.2, les variations brutales du potentiel d'ionisation en fonction du nombre d'atomes de l'agrégat met en évidence le caractère fini des agrégats sur leurs propriétés.

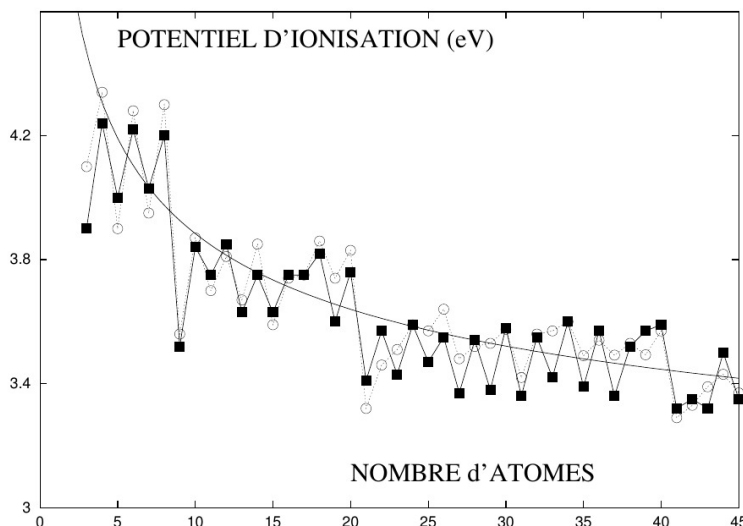


FIGURE 1.1 – Potentiel d'ionisation d'agrégats de Sodium Na_N : valeurs mesurées par Homer *et al.*^[3] (carrés pleins), valeurs calculées dans le modèle du jellium triaxial par Yannouleas et Landman^[4] (cercles) et décroissance continue sans effets de couches (trait plein).

Plus la taille des agrégats est grande, plus les propriétés observées sont proches de celles observées dans la matière condensée. Réciproquement, plus les agrégats sont petits, plus on se rapproche des résultats obtenus en physique atomique ou moléculaire. En effet, dans les agrégats de petite taille, une grande partie des constituants se trouve à la surface, les effets de surface deviennent par conséquent de plus en plus importants à mesure que la taille diminue. Par exemple, pour un cristal fini de structure cubique simple, un atome interne a 6 premiers voisins et 12 seconds voisins alors qu'un atome à la surface a seulement 5 premiers voisins et 8 seconds voisins. De plus, à la différence du solide, où les états quantiques forment une structure de bandes dans laquelle les *gaps* d'énergies au sein

d'une bande sont nuls, les intervalles entre les états quantiques dans un agrégat peuvent rester finis et comparables à ceux d'un système atomique ou moléculaire.

Historiquement, d'un point de vue théorique, l'un des premiers modèles à avoir donné des résultats fiables sur les variations moyennes des propriétés avec la taille du système, est le modèle de la goutte liquide classique. Ce modèle a été initialement développé dans le cadre de la physique nucléaire pour l'étude des noyaux atomiques et fut, par la suite, transposé aux agrégats métalliques. Il repose sur des lois de proportionnalité entre les propriétés macroscopiques de la phase condensée et des surfaces :

$$A(N) = A(\infty) + aN^{-1/3} + bN^{-2/3} + cN^{-1} \quad (1.1)$$

où $A(N)$ est la propriété que l'on étudie pour un agrégat contenant N unités et $A(\infty)$ correspond à la valeur de cette propriété dans le cas du solide. Les autres termes rendent compte, respectivement, des effets de surface et de courbure. Ce modèle classique donne des résultats satisfaisants lorsque les effets quantiques et les effets de structure sont négligeables mais il ne représente pas correctement le comportement des petits agrégats ($N \lesssim 1000$). Le caractère non-monotone des propriétés des agrégats en dessous d'une certaine taille a été observé dès les premiers travaux effectués sur ces espèces. L'apparition de structures très stables pour certaines tailles d'agrégats bien définies dans les spectres de masse définit les "nombres magiques", qui furent la première mise en évidence de ce caractère non-monotone. Par construction, le modèle de la goutte liquide ne peut pas rendre compte des effets discrets de "taille finie".

Pour prendre en compte les effets de taille finie sur la structure des agrégats, il est possible d'intuiter un certain nombre de constructions géométriques simples (cubiques, octaédriques, icosaédriques, ...) et d'obtenir les propriétés structurales à partir de potentiels interatomiques. Par exemple, dans les agrégats de Van der Waals, le confinement des électrons autour des atomes permet de négliger le caractère quantique des électrons et d'obtenir des résultats qualitatifs corrects avec l'utilisation de potentiels de paires de type Lennard-Jones^[5,6].

Un autre modèle historique, appelé modèle du Jellium ou goutte liquide quantique, permet de prendre en compte les effets liés au caractère quantique des électrons. Ce modèle, également inspiré de la physique nucléaire et appliqué aux agrégats métalliques (les électrons sont délocalisés sur l'ensemble de l'agrégat), permet d'expliquer qualitativement les variations discrètes des propriétés électroniques^[7] (notions de couches électroniques, potentiel d'ionisation, nombre d'atomes pair/impair, ...). La figure 1.1 montre bien l'importance du caractère quantique des électrons pour une description correcte du poten-

tiel d'ionisation en fonction du nombre d'atomes dans les agrégats métalliques. Cependant, ce modèle ne prend pas explicitement en compte la position des noyaux et ne permet donc pas d'accéder à la structure interne des agrégats.

Les théories dites *ab initio* (littéralement “basées sur les premiers principes”) telles que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ou les méthodes fonctions d'onde, tenant compte à la fois du caractère quantique des électrons et de la structure interne des agrégats, sont communément utilisées de nos jours. Elles permettent une modélisation précise des petits agrégats (jusqu'à quelques dizaines d'atomes). La figure 1.2 représente l'évolution théorique du potentiel d'ionisation dans les agrégats d'atomes de Carbone (de type fullerène) avec le modèle DFTB, une approximation de la DFT qui sera détaillée dans le chapitre 2.

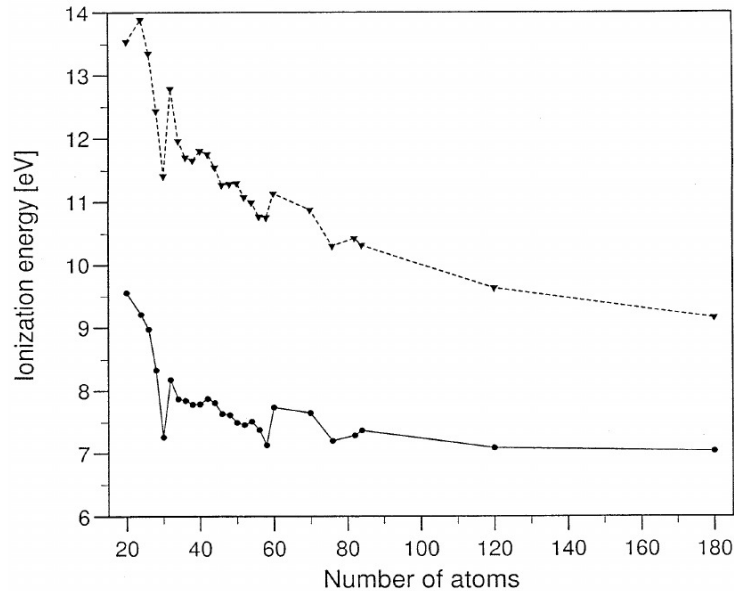


FIGURE 1.2 – Potentiel d'ionisation d'agrégats de Carbone C_N (de type fullerène) : énergies de première ionisation (trait plein) et de seconde ionisation (tiret) obtenues par Seifert *et al.*^[8] avec le modèle DFTB.

Au niveau expérimental, de nombreux dispositifs ont été développés de manière à pouvoir étudier le comportement de la matière dans les nano-matériaux à l'échelle de l'atome comme la spectrométrie de masse ou les expériences de jet moléculaire. Le développement de la microscopie à effet tunnel ou à force atomique offre, en outre, la possibilité d'observer ou de manipuler les atomes eux-mêmes sur une surface. Néanmoins, la plupart des mesures ainsi obtenues ne fournissent pas un accès direct aux propriétés fondamentales. La géométrie des structures des agrégats en phase gaz ne peut être déduite qu'indirectement à partir, par exemple, des spectres infrarouges. Les collaborations entre théoriciens et

expérimentateurs deviennent alors indispensables afin d'interpréter correctement de tels spectres et de pouvoir déterminer la structure des agrégats.

1.2 Les agrégats moléculaires

Si la physique des agrégats moléculaires comporte de fortes similarités avec celle des agrégats atomiques, comme par exemple les effets de taille finie, le fait de remplacer les unités atomiques par des molécules présentant une extension spatiale (contraintes stériques) rend la situation plus complexe. De plus, la présence d'interactions intra et intermoléculaires exige une description spécifique.

La stabilité des agrégats moléculaires dépend de plusieurs interactions. Celles-ci peuvent être décomposées en force de répulsion de Pauli, électrostatique, de polarisation, de dispersion, auxquelles s'ajoutent des contributions dues à la résonance de charge si ceux-ci sont ionisés. Ces interactions intermoléculaires sont généralement faibles et les propriétés structurales des agrégats résultent d'un équilibre fin entre les différentes contributions, ce qui nécessite un traitement théorique précis. Malgré les développements informatiques importants en termes de puissance de calcul, l'étude théorique des systèmes finis comprenant plus d'une centaine d'atomes reste un enjeu. Ces raisons font des agrégats moléculaires des systèmes difficiles à modéliser.

Les contraintes stériques intrinsèques aux agrégats moléculaires ont un impact sur leurs propriétés physico-chimiques (nombres magiques, localisation de la charge, ...). L'étude des agrégats de PAH, molécules planes et quasiment rigides, s'avère, dans ce contexte, un choix intéressant pouvant mettre en avant ces effets.

1.3 Les agrégats de PAH

1.3.1 Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

Les PAH font partie de la famille des hydrocarbures : ce sont des molécules constituées d'atomes de Carbone et d'Hydrogène. Les atomes de Carbone s'organisent sous forme de cycles (principalement sous forme d'hexagones réguliers), les atomes d'Hydrogène se situent sur le pourtour de la molécule. Les PAH peuvent être vus comme de petites parties de graphène ayant un arrangement d'atomes de Carbone de type "nid d'abeille" et entourés d'atomes d'Hydrogène. Il convient de noter que les PAH sont composés d'au minimum deux cycles de Carbone, le plus petit d'entre eux est donc le naphthalène ($C_{10}H_8$). Néanmoins, le benzène (C_6H_6), constitué d'un seul cycle, a une place importante dans

l'étude des phénomènes rencontrés dans les molécules de plus grande taille en tant que brique élémentaire et sera souvent discuté dans ce manuscrit.

Dans cette famille de molécules, trois des quatre électrons de valence des atomes de Carbone forment une liaison covalente (liaison σ) avec les atomes voisins. L'électron restant est localisé dans une orbitale p perpendiculaire au plan contenant les cycles. La superposition de ces orbitales p voisines forme des liaisons π faisant apparaître un système conjugué d'électrons π . Les électrons occupant ces orbitales se trouvent délocalisés sur l'ensemble de la molécule et stabilisent le système. Cette propriété constitue l'aromaticité.

Les PAH sont souvent classés suivant deux grandes classes (cf. figure 1.3) :

- Les PAH péricondensés ont une structure compacte, la plupart des atomes de Carbone font partie de deux ou trois cycles différents. On compte dans cette catégorie les PAH quasi-circulaires tels que le coronène ou le circum-coronène qui sont généralement les molécules les plus stables.
- Les PAH catacondensés ont une structure ouverte, les atomes de Carbone font au maximum partie de deux cycles différents et les cycles forment des chaînes. On distingue, dans cette classe, le cas des chaînes linéaires (naphthalène, anthracène, ...) ou non-linéaires (phénanthrène, chrysène, ...).

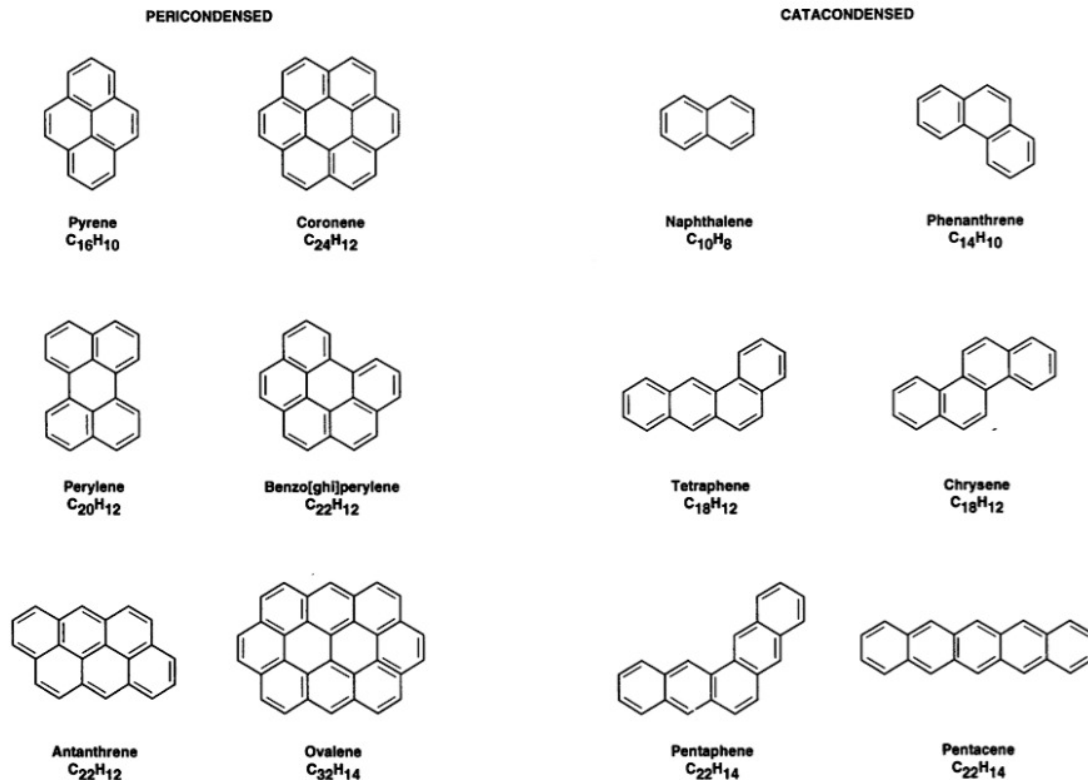
En raison de leur stabilité et de leur rigidité, ces molécules constituent un sujet intéressant pour les théoriciens, plus particulièrement pour l'étude des systèmes π , permettant ainsi d'évaluer l'influence des contraintes stériques des unités de l'agrégat sur leurs propriétés.

1.3.2 Les PAH, un système de grand intérêt

L'étude des PAH et de leurs agrégats présentent de nombreux intérêts, tant d'un point de vue fondamental qu'astrophysique et environnemental.

Contexte astrophysique et environnemental

Le rôle des PAH dans la physico-chimie du milieu interstellaire (MIS) fait de ces molécules un sujet d'investigation très actuel. Au milieu des années 1970, un groupe de bandes infrarouges (IR) à 3.3, 6.2, 7.7, 8.6, 11.3 et 12.7 μm (cf. figure 1.4) fut détecté dans diverses régions du MIS. Ces bandes sont restées pendant près de 15 ans sans attribution jusqu'à ce que Léger et Puget^[10] et, parallèlement, Allamandola *et al.*^[11] aient émis l'hypothèse que les PAH en soient à l'origine. Ces bandes ont été, depuis, détectées dans presque toutes les régions de l'Univers, des nébuleuses planétaires aux autres galaxies^[12-14]. Elles résultent du processus de relaxation vibrationnelle de PAH pompés

FIGURE 1.3 – Exemple de molécules de la famille des PAH. Source : Salama *et al.*^[9]

par le flux ultra-violet (UV) des étoiles environnantes. Cependant, elles ne permettent pas d'identifier directement la ou les molécules responsables de ces émissions. La taille des PAH du MIS est estimée à quelques 50 à 100 atomes de Carbone en raison de leur résistance à ce flux UV^[15].

Étroitement liés à la poussière, les PAH sont probablement formés dans les éjections de matière des étoiles évoluées et en fin de vie. Ils contribuent au chauffage du gaz dans le MIS et participent, en tant que catalyseurs, à la formation d'un certain nombre de molécules présentes dans le milieu interstellaire, jouant ainsi un rôle crucial dans la chimie interstellaire et le cycle cosmique de la matière. Par exemple, les modèles actuels d'évolution des nuages moléculaires ne permettent pas de comprendre l'abondance élevée des molécules de dihydrogène présentes dans ces milieux. Les PAH pourraient servir de catalyseurs dans la formation de H_2 , les réactions à leur surface seraient favorisées^[16-21]. Les PAH peuvent, en outre, être utilisés comme un traceur diagnostique des conditions environnementales au sein des objets astrophysiques. Enfin, avec une abondance très élevée, de l'ordre de 10^{-7} en nombre relatif à l'Hydrogène, les PAH pourraient contenir entre 10% et 20% du Carbone, se révélant ainsi un important composant du MIS^[22].

L'obtention de spectres vibrationnels ou électroniques théoriques est capitale pour

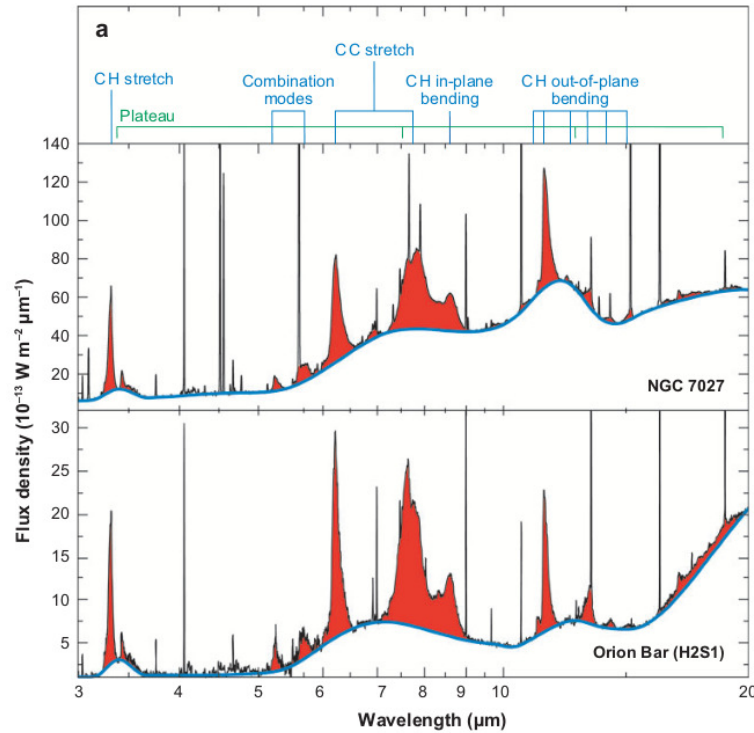


FIGURE 1.4 – Bandes infrarouges aromatiques (AIB) observées dans la Barre d’Orion et dans la nébuleuse planétaire NGC 7027 et attributions aux modes de vibration des PAH. Les raies fines sont dues au gaz atomique ionisé. Sources : Tielens^[22], adapté de Peeters *et al.*^[23]

l’identification des différentes espèces en spectroscopie expérimentale ou observationnelle^[22,24,25].

Un autre intérêt majeur des PAH porte sur l’aspect environnemental lié, notamment, à l’impact conséquent de ces molécules sur la pollution atmosphérique^[26]. Sur Terre, les PAH sont parmi les composés chimiques les plus communs. Ils sont naturellement présents dans le pétrole brut et les gisements de charbon, où ils proviennent de la conversion chimique de molécules “produit” naturelles, et sont également formés par combustion incomplète de combustibles contenant du Carbone tels que le bois, le charbon, le diesel, la graisse, le tabac, ou encore l’encens^[27]. On les rencontre ainsi dans les gaz d’échappements des voitures, dans la fumée de cigarette et même dans les petits plats bien cuisinés. Les PAH sont de ce fait l’un des polluants organiques les plus répandus. Régulièrement dans le collimateur des médias, certains composants ont été identifiés comme étant cancérigènes et mutagènes. Un composé PAH en particulier, le benzo[a]pyrène, se distingue en tant que premier cancérigène chimique découvert, et fait partie de l’un des nombreux cancérigènes rencontrés dans la fumée de cigarette^[28,29]. Ces molécules se retrouvent aussi dans les suies produites lors des phénomènes de combustion^[30].

Contexte expérimental en laboratoire

En conséquence, les PAH font l'objet de nombreuses études expérimentales, offrant la possibilité d'une grande interaction entre expérience et théorie. De telles collaborations permettent la validation et l'amélioration des modèles utilisés mais également de comprendre la phénoménologie au sein de ces systèmes ou de remonter à des propriétés fondamentales le plus souvent difficilement observables de manière directe.

Un certain nombre d'expériences concernent la détermination des spectres IR des PAH^[31–41]. D'autres travaux s'intéressent aux processus de formation et de fragmentation ainsi qu'à la stabilité et à l'ionisation des PAH et de leurs agrégats par collision^[42–45]. Enfin, quelques dispositifs expérimentaux permettent l'étude des propriétés électroniques des PAH cationiques^[46–50].

Une collaboration interdisciplinaire entre différents laboratoires[‡] a été mise en place sous la forme d'une ANR (GASPARIM) dans le but d'étudier les "propriétés des PAH en phase gazeuse pour le milieu interstellaire". Pour répondre à cette problématique, plusieurs dispositifs expérimentaux sont utilisés (à l'ISMO et à l'IRAP) et deux campagnes expérimentales ont été réalisées au synchrotron SOLEIL.

Les dispositifs expérimentaux développés à l'ISMO sont :

- ICARE est un faisceau moléculaire équipé d'un spectromètre de masse à temps de vol. Il est dédié à la mesure de spectres électroniques des PAH cationiques isolés ou sous forme d'agrégats.
- NANOGRAINS est un réacteur de combustion (flamme riche d'hydrocarbures à basse pression) combiné à un spectromètre de masse à temps de vol. Il permet l'étude spectroscopique d'une multitude d'espèces en phase gazeuse (allant des PAH de diverses tailles à des nanoparticules hydrocarbonées ou des suies).
- FIREFLY est un spectromètre original sans élément dispersif qui repose sur l'utilisation d'un jeu de filtres circulaires variables. Il est dédié à l'analyse de l'émission infrarouge des petits PAH.

Ces dispositifs ont permis d'étudier la spectroscopie IR d'espèces carbonées dans des conditions proches de celles rencontrées dans le MIS^[41,51,52].

Le dispositif PIRENEA^[53] (Piège à Ions Pour la Recherche et l'Etude de Nouvelles Espèces Astrochimiques), développé à l'IRAP à la fin des années 1990, est un Spectromètre

‡. ANR GASPARIM (ANR-10-BLAN-0501) : Les principaux partenaires sont l'Institut de Recherche en Astrophysique et Planétologie (IRAP, Univ. Toulouse III, CNRS), l'Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO, Univ. Paris Sud 11, CNRS) et le Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques (LCPQ, Univ. Toulouse III, CNRS)

de Masse à Résonance Cyclotronique Ionique^[54,55] (FTICR-MS) refroidi par un cryostat dans une enceinte à ultra-vide. Il permet l'étude de la photophysique et de la réactivité des molécules dans des conditions proches de celles du MIS (avec des températures descendant jusqu'à ~ 30 K et des pressions proches de 10^{-10} mbar). Ce dispositif a permis, entre autres, une étude précise des processus de photodissociation des PAH^[56] ou encore de la formation et de la photodissociation de complexes de PAH^[57].

Les campagnes de mesures menées sur la ligne DESIRS (Dichroïsme Et Spectroscopie par Interaction avec le Rayonnement Synchrotron) à SOLEIL dans le domaine de l'UV lointain visent à caractériser les propriétés électroniques des PAH ainsi que de leurs agrégats. Ces agrégats sont produits par un four chauffé jusqu'à 400°C, couplé à l'enceinte à jet moléculaire SAPHIRS. Les spectres sont obtenus par le spectromètre DELCIOUS2^[58] par la technique de détection en coïncidence des électrons de seuil et des ions produits (TPEPICO).

Ces mesures expérimentales à SOLEIL ont permis d'obtenir des informations sur les états auto-ionisants du coronène et également sur les potentiels d'ionisation des agrégats de pyrène (jusqu'à l'heptamère) et de coronène (jusqu'au pentamère). Ces résultats ne sont pas encore publiés mais seront directement confrontés, dans le chapitre 4, aux résultats obtenus au cours de cette thèse. A partir de ces mesures, d'autres propriétés (par exemple, comparaison des énergies d'évaporation ou de la spectroscopie électronique) sont en cours d'analyse et ne seront pas discutées dans ce document.

1.3.3 Etudes théoriques existantes sur les PAH et agrégats de PAH

Les systèmes étudiés dans la littérature vont de la douzaine d'atomes, comme dans le cas du benzène seul, jusqu'au millier pour les agrégats de PAH ou les plus grosses molécules. Les méthodes employées dans les calculs de structure électronique sont nombreuses. Elles varient des méthodes *ab initio*, les plus précises, pour les très petits systèmes, aux approches empiriques (de type "champs de forces"), pour les plus gros. L'étude de gros agrégats représente un véritable challenge dans la mise en place de programmes performants du point de vue du temps de calcul en chimie théorique.

Modélisation des monomères

Dans la littérature, on trouve de très nombreux travaux sur les PAH seuls^[59-73] (molécules isolées), sur les complexes à base de PAH^[1,57,74-83] (une seule molécule de PAH en interaction avec des atomes ou des molécules autres que les PAH) ainsi que sur leurs

dérivés^[69,84–90] (comme les PAH protonés ou déshydrogénés).

Ces études s'intéressent (i) aux propriétés structurales et thermodynamiques, (ii) aux propriétés spectroscopiques (vibrationnelles ou électroniques), comparées à des données expérimentales, afin d'expliquer les spectres observationnels astrophysiques et (iii) aux propriétés électroniques ou chimiques dans les phénomènes de combustion, de réactivité ou de conduction. La plupart sont effectuées au niveau DFT. Cependant, quelques rares travaux utilisent des méthodes fonctions d'onde pour, par exemple, le calcul d'enthalpie de formation des PAH par des méthodes MP2, CCSDT ou CISD^[59] qui donnent des résultats en très bon accord avec les mesures expérimentales^[60].

Une grande partie des travaux concernant les spectres vibrationnels des PAH effectués au niveau DFT utilisent généralement les fonctionnelles B3LYP ou PBE^[61–63]. Quelques rares études ont été menées avec des méthodes fonctions d'onde^[64]. Les spectres sont généralement obtenus dans l'approximation harmonique. Les effets anharmoniques ont été plus récemment évalués au niveau DFT à partir de simulations de dynamique moléculaire Car-Parrinello^[91] (CPMD) pour les petits PAH^[65] ou au niveau semi-empirique pour les plus grands^[66,78].

D'autres études, moins nombreuses, portent sur les spectres d'absorption électronique des PAH. Ces derniers sont suspectés de contribuer à l'apparition de certaines bandes visibles ou UV observées dans le milieu interstellaire^[92,93]. La théorie de la réponse linéaire à partir de la DFT dépendante du temps (TDDFT) est souvent utilisée dans ces études^[67,68]. Sur la base de ces travaux, de nombreuses bases de données ont vu le jour visant à regrouper les propriétés calculées pour ces molécules^[70,71].

Les propriétés de réactivité (physisorption ou chimisorption) et le rôle chimique des PAH sont étudiés dans de nombreux travaux^[16–21,94–101]. Là encore, motivé par des considérations astrophysiques, l'accent est mis, par exemple, sur l'influence des PAH dans la formation de l'hydrogène moléculaire dans le MIS^[16–19,99] ou, plus généralement, sur les processus de formation de nombreuses autres molécules à la surface des PAH^[20,21,100,101] (processus Eley-Rideal ou Langmuir-Hinshelwood).

Les agrégats neutres

Les fonctionnelles usuelles utilisées dans les calculs DFT standard décrivent mal les interactions de dispersion, importantes dans les agrégats moléculaires. Les petits agrégats de PAH constituent des systèmes intéressants pour mettre en évidence ces interactions. Les plus petits d'entre eux, comme les dimères, servent ainsi souvent de systèmes "test" pour

caractériser la qualité de nouvelles fonctionnelles ou pour tester de nouvelles stratégies^[102–121].

Dans les agrégats neutres, une forte compétition existe entre la répulsion de Pauli, les interactions de dispersion, les interactions de Coulomb (dûes aux multipôles permanents) et les contraintes stériques. La forme des structures les plus stables dépend de la taille des molécules. Les études théoriques concernant le dimère de benzène mettent en évidence de nombreux isomères quasi-dégénérés^[118,122–128]. On distingue deux familles d'isomères :

- les structures en T (ou structure *T-Shaped*), stabilisées par l'interaction de Coulomb entre les atomes d'Hydrogène légèrement positifs pointant vers les atomes de Carbone légèrement négatifs,
- les structures en pile (ou structure *sandwich*), stabilisées principalement par les interactions de Van der Waals.

Ces structures sont présentées sur la figure 1.5. La prédominance de l'une ou l'autre de ces structures varie selon les modèles théoriques utilisés. Ce résultat a été discriminé



FIGURE 1.5 – Structures les plus stables pour le dimère de benzène : structure de type *sandwich* à gauche et structure de type *T-Shaped* (ici, la structure la plus stable dite *Cs-over-bond*) à droite

par comparaison entre les spectres vibrationnels obtenus expérimentalement et à partir de calculs de haut niveau de théorie démontrant une stabilité plus importante dans la structure *T-Shaped* dans le cas du benzène^[129,130].

Lorsque la taille des molécules augmente, les études théoriques montrent que pour les dimères, la géométrie la plus stable devient systématiquement une structure *sandwich*^[110,128,131–137]. En effet, la stabilisation par le terme de Coulomb dans la structure *T-Shaped* varie peu avec la taille du système alors que, dans les structures en pile, l'interaction de Van der Waals est, dans une première approximation, proportionnelle à la surface de recouvrement entre les deux unités et donc à la surface des molécules. Ainsi, dans les petites molécules, une structure *T-Shaped* sera favorisée alors que des molécules

plus grandes se stabilisent dans une structure *sandwich*.

L'étude des propriétés des agrégats neutres de PAH contenant un grand nombre de molécules nécessite l'utilisation de techniques d'exploration de la surface d'énergie potentielle^[138,139] (gradient conjugué, dynamique moléculaire, Monte-Carlo, ...). Une exploration globale requiert un grand nombre de calculs en raison du nombre élevé de degrés de liberté. L'efficacité des méthodes dépend fortement du temps de calcul pour une géométrie donnée et ne permet pas l'utilisation de modèles de très haute précision. Les travaux effectués sur des agrégats de benzène allant jusqu'à 30 molécules par Takeuchi^[138] mettent toutefois en évidence des "nombres magiques" (structures de grande stabilité par rapport aux autres) pour les agrégats de 13, 19, 23, 26 et 29 molécules, indiquant le caractère icosaédrique de la structure (similaire au cas des agrégats de gaz rares^[5,6]).

La situation est différente dans le cas d'agrégats de molécules de PAH plus grandes. Les structures les plus stables sont caractérisées par la formation d'une pile d'un nombre de molécules limité^[140] (jusqu'à 8 molécules dans le cas du coronène). Au delà, une juxtaposition de petites piles apparaît, maximisant ainsi les interactions au sein de la pile (principalement par Van der Waals entre premiers et seconds voisins) ainsi qu'entre les différentes piles comme représenté dans le cas de l'octamère de coronène sur la figure 1.6.

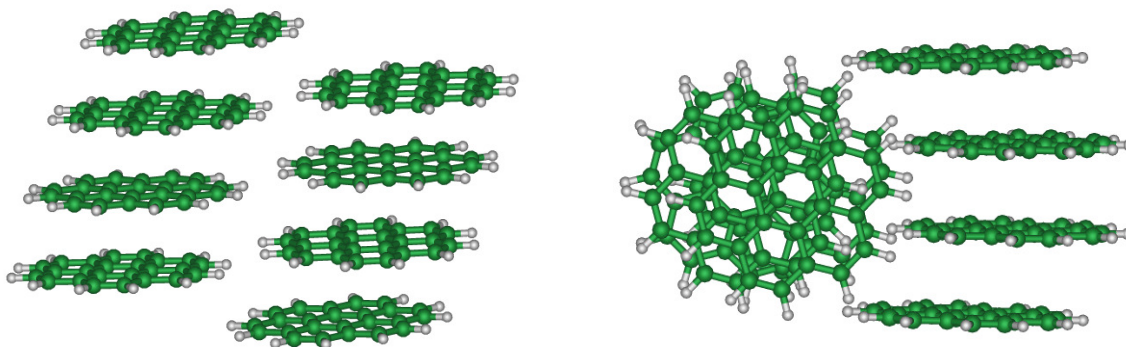


FIGURE 1.6 – Structures les plus stables pour l'octamère de coronène $[C_{24}H_{12}]_8$

Les agrégats cationiques

L'intérêt pour les agrégats cationiques de PAH s'est plus récemment développé. Au niveau théorique, relativement peu d'études ont été réalisées^[139,141–146]. La résonance de charge entre les différents fragments des agrégats chargés (le trou est délocalisé sur plusieurs molécules) modifie la nature des interactions. Il est généralement difficile de traiter

correctement cette résonance de charge avec des méthodes standard comme la DFT et le nombre important d'atomes rend presque impossible l'utilisation de techniques basées sur la fonction d'onde.

Quelques études théoriques ont toutefois été effectuées sur le dimère cationique de benzène^[141-143,147]. Pieniazek *et al.*^[141] ont ainsi étudié les états électroniques pour différentes géométries (*T-Shaped* et *sandwich*) par la méthode EOM-IP-CCSDT. Ce travail révèle une stabilisation très importante de la structure empilée qui n'est plus dégénérée avec la structure *T-shaped*, comme c'était le cas pour le dimère neutre de benzène. Cette forte stabilité des structures *sandwich* est dûe à l'importance du recouvrement des orbitales π facilitant la stabilisation par résonance de charge entre les différentes molécules. Pour maximiser ce recouvrement, la distance intermoléculaire est réduite par rapport à celle des structures neutres.

Les agrégats cationiques de PAH plus grands ont très peu été étudiés d'un point de vue théorique^[144-146]. Notons cependant que Bouvier *et al.*^[144] ont obtenu les structures les plus stables d'agrégats cationiques de benzène, naphthalène et anthracène contenant jusqu'à 4 unités avec un modèle *Valence Bond* développé spécifiquement pour prendre en compte la résonance de charge. Une forte délocalisation de la charge sur plusieurs unités apparaît, similaire à ce qui se passe pour les gaz rares^[148,149].

Chapitre 2

Modélisation et structure électronique

Il existe de nombreuses façons de modéliser les interactions entre les différents constituants dans les agrégats atomiques ou moléculaires. Par exemple, dans les méthodes de type “champs de forces”, les interactions entre atomes sont représentées par des potentiels interatomiques empiriques. Il s’agit de potentiels classiques dans le sens où les électrons ne sont pas traités explicitement (pas d’orbitales moléculaires, ni de fonction d’onde). Ces champs de forces peuvent être améliorés, comme par exemple dans le cadre des Bond Order Potentials^[150,151] en prenant en compte l’environnement chimique de chaque liaison ou afin de décrire différents types d’hybridation en fonction des configurations géométriques. Il existe des versions améliorées de champs de forces permettant de traiter la réactivité chimique, telles que l’approche REAXFF^[152–159] qui contient un grand nombre de paramètres (plus de 30 dans sa version initiale). Les méthodes de type “champs de forces” paramétrés, présentent l’avantage d’avoir un faible coût numérique mais la paramétrisation repose sur une base de données et leur transférabilité reste un enjeu.

A l’inverse, les approches quantiques utilisent de façon explicite la fonction d’onde électronique ou la densité électronique. Il existe de nombreuses approches quantiques allant de celles dites *ab initio* aux approches semi-empiriques. Dans le contexte de cette thèse, les approches de type “champ de forces” pourraient paraître attractives compte tenu de la taille importante des systèmes que l’on souhaite traiter. Néanmoins, une description quantique du système électronique se révèle indispensable pour traiter correctement le phénomène de résonance de charge présent dans les agrégats de PAH cationiques.

Dans ce chapitre, les méthodes standard de la chimie quantique sont brièvement présentées, distinguant les approches basées sur la fonction d’onde et celles basées sur la densité électronique. Nous détaillerons ensuite la méthode DFTB (*Density Functional*

based Tight Binding) utilisée au cours de ce travail qui est une approche de type liaison forte paramétrée sur des calculs *ab initio* ainsi que son extension, la DFTB-VBCI (DFTB Valence Bond Configuration Interaction), prenant en compte la résonance de charge dans les agrégats cationiques.

2.1 Méthodes standard de la chimie quantique

2.1.1 L'équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger régit l'évolution de la fonction d'onde Ψ des particules d'un système atomique ou moléculaire. Dans le cas d'un système constitué de N électrons et M noyaux, elle s'écrit* :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M, t)}{\partial t} = \hat{H}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M, t) \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M, t) \quad (2.1)$$

avec \hbar la constante de Planck réduite, \mathbf{r}_i et \mathbf{R}_A les coordonnées respectives de l'électron i et du noyau A , t le temps et \hat{H} l'opérateur d'énergie appelé hamiltonien. Lorsque cet opérateur ne dépend pas explicitement du temps, la fonction d'onde du système Ψ se décompose sur la base des états propres de l'hamiltonien vérifiant une équation aux valeurs propres appelée équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\hat{H}\Psi_k(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) = E_k \Psi_k(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) \quad (2.2)$$

où E_k est l'énergie associée à l'état propre Ψ_k . Sur cette base, l'évolution de la fonction d'onde devient :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M, t) = \sum_k C_k \Psi_k(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) e^{-iE_k t/\hbar} \quad (2.3)$$

où les C_k sont les coefficients du développement à $t = 0$. Les états propres obtenus à partir de l'équation 2.2 sont les états stationnaires du système et forment une base complète de vecteurs orthonormés. L'état propre de plus basse énergie, appelé état fondamental, est généralement noté Ψ_0 et E_0 est l'énergie correspondante.

Dans un système composé de N électrons et de M noyaux, l'opérateur hamiltonien

*. Nous utilisons dans ce manuscrit le système d'unités atomiques permettant une écriture simplifiée des équations. Les énergies sont ainsi exprimées en Hartree, les masses en unité de masse de l'électron, les longueurs en Bohr, etc... Les variables en caractères gras représentent des vecteurs.

(dans le cadre non-relativiste) s'écrit :

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 \\ & - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \end{aligned} \quad (2.4)$$

avec M_A la masse du noyau A (en unités atomiques) et Z_A son numéro atomique. Les deux premiers termes sont les opérateurs d'énergie cinétique des électrons et des noyaux respectivement. Les trois autres termes définissent la partie énergie potentielle de l'hamiltonien, soit, respectivement, l'attraction électrostatique entre les noyaux et les électrons, la répulsion entre les électrons et enfin la répulsion entre les noyaux.

L'équation de Schrödinger dans l'approximation *Born-Oppenheimer*

La masse des noyaux étant très importante devant celle des électrons ($m_p \approx 1836m_e$), on peut considérer, dans une bonne approximation, que les électrons se déplacent dans le champ des noyaux fixes. Autrement dit, les électrons s'adaptent instantanément au déplacement des noyaux tout en restant dans leur état fondamental. C'est l'approximation dite adiabatique ou de *Born-Oppenheimer*^[160] (BO). Cette approximation permet de séparer les variables associées aux noyaux de celles des électrons dans la fonction d'onde Ψ_i tel que :

$$\Psi_k(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) = \Psi_k^{\text{elec}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) \Psi^{\text{noy}}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) \quad (2.5)$$

où le point-virgule symbolise les positions des noyaux en tant que paramètres et non variables de la fonction d'onde électronique. On définit alors l'hamiltonien électronique n'agissant que sur la partie électronique de la fonction d'onde :

$$\begin{aligned} \hat{H}^{\text{elec}} &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \\ &= \hat{T}^{\text{elec}} + \hat{V}^{\text{noy-elec}} + \hat{V}^{\text{elec-elec}} \end{aligned} \quad (2.6)$$

On obtient une nouvelle équation de Schrödinger moins complexe à résoudre pour chaque position des noyaux :

$$\hat{H}^{\text{elec}} \Psi_k^{\text{elec}} = E_k^{\text{elec}} \Psi_k^{\text{elec}} \quad (2.7)$$

Comme dans le cas général, on note par convention Ψ_0^{elec} l'état électronique fondamental et d'énergie E_0^{elec} correspondant à la plus basse des valeurs propres de l'équation 2.7. Dans l'approximation BO, l'énergie potentielle du système dans son état fondamental s'écrit alors :

$$E^{\text{pot}} = E_0^{\text{elec}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \quad (2.8)$$

Elle dépend directement de la position des noyaux et définit la surface d'énergie potentielle $E^{\text{pot}}(\{\mathbf{R}_A\})$.

Les recherches en chimie quantique consistent à évaluer de façon aussi précise que possible, et avec un temps de calcul raisonnable, la partie électronique E^{elec} . Nous allons à présent décrire les deux stratégies possibles permettant d'accéder à cette énergie, soit en calculant explicitement la fonction d'onde électronique du système, soit en déterminant sa densité électronique.

2.1.2 Méthodes basées sur la fonction d'onde

Une méthode de base est l'approche de type "champ moyen" où les électrons sont considérés comme étant indépendants, évoluant dans un potentiel effectif créé par les noyaux et les autres électrons du système. Ce schéma fut proposé en 1928 par Hartree^[161]. La fonction d'onde totale (multi-électronique) du système correspond alors au produit des fonctions d'onde mono-électroniques. Ce système revient à écrire un ensemble de N équations de type Schrödinger pour une particule que l'on résout de manière auto-cohérente.

Fock^[162] montra que la fonction d'onde de Hartree ne respectait pas le principe d'exclusion de Pauli, c'est à dire que la fonction d'onde n'était pas antisymétrique par rapport à l'échange entre deux particules. Il proposa alors d'écrire la fonction d'onde du système comme un déterminant de Slater des fonctions mono-électroniques afin de prendre en compte le caractère fermionique des électrons. Un nouveau terme apparaît alors dans l'hamiltonien des équations à résoudre appelé "énergie d'échange". Cette approche dite "Hartree-Fock" reste une méthode de référence dans les calculs atomiques.

La différence entre l'énergie exacte et l'énergie de Hartree-Fock est appelée énergie de corrélation et n'est pas prise en compte dans les méthodes de type "champ moyen". Il existe toute une classe de méthodes, appelées *post* Hartree-Fock, qui, à partir de la fonction d'onde Hartree-Fock, visent à l'améliorer dans le but d'estimer cette énergie de corrélation. Par exemple, l'approche développée par Møller et Plesset^[163] permet d'estimer l'énergie de corrélation par la théorie des perturbations au second ordre (ou supérieur). D'autres approches sont basées sur le concept d'interaction de configurations (CI) et varient es-

sentiellement dans les techniques employées pour sélectionner les configurations prises en compte ou pour optimiser les orbitales. Les orbitales peuvent être optimisées de manière auto-cohérentes comme c'est le cas dans les méthodes MCSCF (*Multi-Configurational Self Consistent Field*) ou CASSCF^[164,165] (*Complete Active Space SCF*). L'énergie peut ensuite être améliorée de manière perturbative comme dans les méthodes MRPT (*Multi-Reference Perturbation Theory*) ou CASPT2^[166-169].

La méthode *Coupled Cluster* (CC) introduit un ansatz exponentiel dans la description de la fonction d'onde^[170-173]. En pratique, on ne considère variationnellement dans cette approche que les simples et doubles excitations (CCSD) et les excitations triples sont ajoutées de manière perturbative CCSD(T). Cette méthode de référence mais d'un coût numérique très important permet l'étude de systèmes limités à quelques atomes.

2.1.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité

Une alternative aux méthodes de fonction d'onde, permettant de déterminer, en principe, l'énergie totale est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette théorie permet de remplacer de manière exacte le problème d'électrons interagissant et évoluant dans un potentiel nucléaire par un problème d'électrons indépendants dans un potentiel effectif. Cependant, la résolution du problème nécessite un certain nombre d'approximations sur les fonctionnelles d'échange et de corrélation. A l'heure actuelle, de nombreux calculs sont basés sur cette théorie qui s'est imposée car elle s'avère être un formalisme efficace pour la détermination de l'état fondamental d'un système.

L'idée centrale de la DFT est de promouvoir la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ (fonction qui dépend seulement des coordonnées dans l'espace) comme une variable clé dans la détermination de l'énergie d'un système. La densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ correspond à la probabilité de trouver un électron parmi N dans un volume élémentaire $P(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$. A partir de la fonction d'onde électronique du système, elle s'écrit :

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \quad (2.9)$$

Cette idée trouve ses origines dans le modèle du gaz d'électrons uniforme dans l'espace des phases autour d'un atome développé en 1927 par Thomas^[174] et Fermi^[175]. Néanmoins, le modèle de Thomas-Fermi est incapable de décrire correctement les liaisons moléculaires car il ne prend pas en compte les énergies d'échange et de corrélation.

La naissance de la DFT devra attendre les années 1960, moment où Hohenberg, Kohn et Sham ont introduit deux théorèmes^[176] et établi un formalisme pratique nécessaire pour

son utilisation^[177]. Hohenberg et Kohn (HK) ont démontré que, pour un système dans son état fondamental, l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique $E[\rho(\mathbf{r})]$ (premier théorème de HK) et que cette énergie peut être obtenue en minimisant la fonctionnelle de l'énergie par rapport à ρ constituant le principe variationnel (second théorème de HK). Autrement dit, les théorèmes de HK démontrent qu'il n'est pas nécessaire de connaître la fonction d'onde du système pour accéder à son énergie et que la connaissance de la densité électronique seule s'avère suffisante. Le principe variationnel indique la procédure à suivre dans la détermination de cette énergie. Cependant, ces théorèmes ne donnent pas de façon explicite la fonctionnelle $E[\rho]$. Une approche pratique fut apportée par Kohn et Sham (KS) quelques années plus tard^[177].

L'idée est de travailler avec un système fictif de N électrons sans interactions évoluant dans un potentiel effectif et reproduisant la véritable densité électronique du système. La résolution d'un système d'électrons indépendants est connue exactement, et si la bonne densité électronique est reproduite, on peut alors calculer l'énergie électronique réelle du système. L'énergie totale du vrai système est décomposée comme suit :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = E_{\text{noy}} + T_s[\rho] + E_{\text{ext}}[\rho] + E_{\text{H}}[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (2.10)$$

avec E_{noy} l'énergie d'interaction entre noyaux atomiques, T_s l'énergie cinétique d'un système d'électrons sans interaction, E_{ext} l'énergie d'interaction des électrons avec les noyaux, E_{H} l'énergie de Hartree et E_{xc} l'énergie d'échange-corrélation (xc). L'énergie de Hartree correspond à l'énergie d'interaction d'une distribution classique de charge de densité $\rho(\mathbf{r})$:

$$E_{\text{H}}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (2.11)$$

et l'énergie d'échange-corrélation contient tout ce qui est inconnu, c'est à dire l'énergie d'échange, l'énergie de corrélation ainsi que la différence entre l'énergie cinétique du système réel T et celle du système sans interaction T_s . Elle s'exprime telle que :

$$E_{\text{xc}} = (T - T_s) + (E_{\text{ee}} - E_{\text{H}}) \quad (2.12)$$

où E_{ee} est l'énergie exacte d'interaction entre les électrons.

On cherche alors à minimiser l'énergie à partir du principe variationnel en respectant la contrainte d'orthogonalité des orbitales. Il s'agit donc d'une optimisation sous contraintes

dont le lagrangien \mathcal{L} s'écrit :

$$\mathcal{L} = E[\rho] + \sum_i \sum_j \Lambda_{ij} (\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij}) \quad (2.13)$$

où Λ_{ij} est le paramètre de Lagrange associé à la condition d'orthonormalité entre les orbitales moléculaires ϕ_i et ϕ_j . En supposant l'énergie totale $E[\rho(\mathbf{r})]$ différentiable et en dérivant l'équation 2.10 par rapport aux orbitales moléculaires, on obtient les N équations de Kohn-Sham (KS) :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}}[\rho](\mathbf{r}) \right) \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (2.14)$$

avec ϕ_i les orbitales KS, ε_i les énergies correspondantes. Le potentiel effectif $V_{\text{eff}}[\rho](\mathbf{r})$ vu par chaque électron indépendant sans interaction est appelé potentiel Kohn-Sham :

$$V_{\text{eff}}[\rho](\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}[\rho](\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}[\rho](\mathbf{r}) \quad (2.15)$$

où $V_{\text{H}}[\rho](\mathbf{r})$ est le potentiel de Hartree et $V_{\text{xc}}[\rho](\mathbf{r})$ le potentiel d'échange-corrélation. Le potentiel de Hartree s'exprime alors :

$$V_{\text{H}}[\rho](\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (2.16)$$

et le potentiel d'échange-corrélation est défini comme la dérivée fonctionnelle de l'énergie correspondante :

$$V_{\text{xc}}[\rho](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.17)$$

Le potentiel effectif est donc une fonctionnelle de la densité électronique et le système de N équations peut alors être résolu de manière auto-cohérente. Partant d'une densité électronique initiale, on calcule les orbitales KS qui engendrent une nouvelle densité électronique. On réitère ce calcul jusqu'à convergence de la densité électronique du système.

On définit une "énergie de bandes" correspondant à la somme des énergies propres des équations KS (éq. 2.14) :

$$E_{\text{band}}[\rho] = \sum_i^{\text{occ}} n_i \varepsilon_i = \sum_i^{\text{occ}} n_i \langle \phi_i | \hat{T}_s + V_{\text{eff}}[\rho](\mathbf{r}) | \phi_i \rangle \quad (2.18)$$

$$= T_s[\rho] + \int V_{\text{eff}}[\rho](\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.19)$$

$$= T_s[\rho] + 2E_{\text{H}}[\rho] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}[\rho](\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.20)$$

Cette énergie fait apparaître le terme de double comptage de l'énergie de Hartree et permet de réécrire l'énergie totale du système en interaction comme :

$$E[\rho] = E_{\text{band}}[\rho] - E_{\text{H}}[\rho] - \int V_{\text{xc}}[\rho](\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{\text{xc}}[\rho] + E_{\text{noy}} \quad (2.21)$$

La théorie de la fonctionnelle de la densité est en principe exacte si l'on connaît la "vraie" fonctionnelle d'échange-corrélation. Cependant, malgré les nombreux travaux visant la détermination de cette fonctionnelle exacte, celle-ci demeure inconnue. On utilise par conséquent des fonctionnelles approximées faisant apparaître des artefacts plus ou moins importants dans les calculs, comme nous le verrons par la suite. L'approximation de la densité locale (LDA, *Local Density Approximation*), les approximations de gradients généralisés (GGA, *Generalized Gradient Approximation*) et les fonctionnelles hybrides (contenant une portion d'échange HF) font partie des approximations les plus utilisées permettant d'obtenir des résultats d'une bonne précision en dépit des simplifications physiques qu'elles impliquent.

2.2 Density Functional based Tight Binding

La DFT est une approche plus rapide que les méthodes basées sur la fonction d'onde. Cependant, cette théorie devient, à son tour, trop coûteuse en temps de calcul pour des systèmes de grandes tailles ($N > 100$ atomes), d'autant plus lorsqu'il s'agit de déterminer les structures stables de plus basse énergie ou encore d'effectuer des dynamiques moléculaires assez longues ($t > 1$ ps). Pour remédier à ce problème de coût numérique, une approximation de la DFT basée sur la théorie des liaisons fortes (TB pour *Tight Binding*) fut proposée par Porezag *et al.*^[178]. Cette théorie, nommée *Density Functional based Tight-Binding* (DFTB), fut ensuite améliorée par l'ajout d'un schéma auto-cohérent par Elstner *et al.*^[179] menant au formalisme SCC-DFTB^[178-181] (*Self-Consistent Charge* DFTB).

Cette méthode n'est a priori pas adaptée aux agrégats moléculaires en raison de la dispersion présente dans de tels systèmes et de la résonance de charge intervenant dans le cas d'agrégats chargés. Des corrections seront apportées au modèle afin de remédier à ces problèmes.

2.2.1 Principes généraux de la DFTB

La DFTB est dérivée de la DFT à partir des trois approximations suivantes :

- seuls les électrons de valence sont traités explicitement,

- les orbitales moléculaires sont développées sur une base d'orbitales atomiques minimales (orbitales atomiques de valence),
- un développement de Taylor de l'énergie autour d'une densité de référence est réalisé,
- les intégrales faisant intervenir plus de deux centres sont négligées.

La DFTB d'ordre 1 (historiquement appelée *zeroth order* DFTB) prend en compte le premier terme du développement de Taylor, il s'agit d'une équivalence avec la méthode des liaisons fortes (Tight-Binding). La DFTB d'ordre 2 (historiquement SCC-DFTB) est un calcul auto-cohérent sur les charges atomiques. Il existe également une extension récente d'ordre 3 de la DFTB (appelée DFTB3) qui n'est pas utilisée dans cette thèse.

Le schéma SCC-DFTB (que nous appellerons DFTB par la suite pour alléger les notations) est donc construit sur un développement en série de Taylor au second ordre autour d'une densité électronique de référence $\rho^0(\mathbf{r})$ telle que $\rho(\mathbf{r}) = \rho^0(\mathbf{r}) + \delta\rho(\mathbf{r})$. En pratique, on prend ρ^0 égal à la superposition des densités des atomes isolés.

$$\begin{aligned}
E_{\text{DFTB}}[\rho^0 + \delta\rho] &= E[\rho^0(\mathbf{r})] + \int \frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \Big|_{\rho^0} \delta\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
&\quad + \frac{1}{2} \int \frac{\delta^2 E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r}')} \Big|_{\rho^0} \delta\rho(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \\
&\quad + O[(\delta\rho)^3]
\end{aligned} \tag{2.22}$$

En utilisant l'expression de l'énergie DFT (éq. 2.10), on obtient :

$$\begin{aligned}
E_{\text{DFTB}}[\rho^0 + \delta\rho] &= E_{\text{noy}} + \sum_i^{\text{occ}} n_i \langle \phi_i | \hat{T}_{\text{elec}} + V_{\text{ext}} | \phi_i \rangle \\
&\quad + E_{\text{H}}[\rho^0] + \int \int \frac{\rho^0(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \frac{1}{2} \int \int \frac{\delta\rho(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \\
&\quad + E_{\text{xc}}[\rho^0] + \int V_{\text{xc}}[\rho^0]\delta\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\delta^2 E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r}')} \Big|_{\rho^0} \delta\rho(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \\
&\quad + O[(\delta\rho)^3]
\end{aligned} \tag{2.23}$$

On fait alors réapparaître les orbitales pour décrire les termes en $\rho^0 + \delta\rho$:

$$\begin{aligned}
E_{\text{DFTB}}[\rho^0 + \delta\rho] &= E_{\text{noy}} + \sum_i^{\text{occ}} n_i \langle \phi_i | \hat{T}_{\text{elec}} + V_{\text{ext}} + V_{\text{H}}[\rho^0] + V_{\text{xc}}[\rho^0] | \phi_i \rangle \\
&\quad - E_{\text{H}}[\rho^0] + E_{\text{xc}}[\rho^0] - \int V_{\text{xc}}[\rho^0] \rho^0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
&\quad + \frac{1}{2} \int \int \left(\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta^2 E_{\text{xc}}[\rho^0]}{\delta\rho(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r}')} \right) \delta\rho(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\
&\quad + O[(\delta\rho)^3]
\end{aligned} \tag{2.24}$$

Dans l'équation précédente, les termes de la première ligne dépendent uniquement de la densité électronique de référence ρ^0 , les termes de la seconde ligne varient linéairement avec ρ et les termes de la troisième sont de second ordre. L'énergie peut alors se réécrire comme :

$$E_{\text{DFTB}}[\rho^0 + \delta\rho] = E_{\text{rep}}[\rho^0] + E_{\text{BS}}[\rho^0, \delta\rho] + E_{\text{coul}}[\rho^0, (\delta\rho)^2] + O[(\delta\rho)^3] \tag{2.25}$$

Nous allons à présent décrire ces trois contributions et la façon dont elles sont calculées.

Développement des différents termes de l'énergie

Energie de bande

Une des approximations importantes de la DFTB repose sur l'utilisation d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques φ_μ (LCAO) pour la description des orbitales moléculaires ϕ_i . La base des orbitales atomiques est limitée aux orbitales de valence des atomes :

$$\phi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \varphi_{\mu} \tag{2.26}$$

Cette base n'est pas orthogonale et les recouvrements entre les orbitales atomiques situées sur des atomes différents ne sont pas nuls. On définit S la matrice de recouvrement de cette base atomique avec $S_{\mu\nu} = \langle \varphi_{\mu} | \varphi_{\nu} \rangle$.

On obtient alors l'énergie de structure de bande de la DFTB (ou énergie orbitalaire) :

$$E_{\text{BS}}[\rho^0, \delta\rho] = \sum_i^{\text{occ}} n_i \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{\mu i} c_{\nu i} H_{\mu\nu}^0 \tag{2.27}$$

où les $H_{\mu\nu}^0$ sont les éléments de la matrice hamiltonienne dans la base des orbitales atomiques tels que $H_{\mu\nu}^0 = \langle \varphi_{\mu} | \hat{H}[\rho^0] | \varphi_{\nu} \rangle$.

En écrivant le potentiel effectif Kohn-Sham (KS) comme une superposition de potentiels atomiques et en négligeant les termes à trois corps (approximation des liaisons fortes), on obtient les éléments de la matrice hamiltonienne pour les termes intersites (entre les orbitales appartenant à deux atomes différents A et B)

$$H_{\mu\nu}^0 = \langle \varphi_\mu | -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{KS}}^A + V_{\text{KS}}^B | \varphi_\nu \rangle \quad \text{avec } \mu \in A \text{ et } \nu \in B \quad (2.28)$$

et pour les éléments sur site (orbitales appartenant au même atome A)

$$H_{\mu\nu}^0 = \varepsilon_\mu \delta_{\mu\nu} \quad \text{avec } \mu \text{ et } \nu \in A \quad (2.29)$$

Les termes $H_{\mu\nu}^0$ et $S_{\mu\nu}$ sont précalculés et paramétrés sur des calculs DFT afin d'éviter de les calculer pendant les simulations.

Energie de second ordre

Le terme de second ordre (aussi appelé terme de Coulomb en DFTB) est défini comme suit :

$$E_{\text{coul}}[\rho^0, (\delta\rho)^2] = \frac{1}{2} \int \int \left(\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta^2 E_{\text{xc}}[\rho^0]}{\delta\rho(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r}')} \right) \delta\rho(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (2.30)$$

La fluctuation de la densité électronique peut s'écrire comme une superposition des fluctuations atomiques. Ces contributions atomiques sont elles aussi développées en série multipolaire, mais en se limitant au monopôle :

$$\delta\rho = \sum_A \delta\rho_A = \sum_A \Delta q_A F_{00}^A Y_{00} \quad (2.31)$$

où Δq_A est la variation de la charge sur l'atome A par rapport à une charge de référence (atome à l'infini) telle que $\Delta q_A = q_A - q_A^0$, F_{00}^A représente la dépendance radiale de la fluctuation de densité et Y_{00} la première harmonique sphérique.

Ce développement permet de réécrire le terme de second ordre sous une forme dépendant des charges atomiques :

$$E_{\text{coul}} = \frac{1}{2} \sum_A \sum_B \Delta q_A \Delta q_B \gamma_{AB}(R_{AB}) \quad (2.32)$$

Les paramètres γ_{AA} sur site correspondent aux paramètres de Hubbard des atomes U_A et les termes interatomiques γ_{AB} sont calculés par une expression de type "Coulomb écranté" faisant intervenir les paramètres de Hubbard des atomes considérés.

Il est important de noter qu'en DFT, la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ intervient explicitement dans le calcul de l'énergie électrostatique. Dans le cadre de la DFTB, on utilise des charges ponctuelles et la densité électronique présente autour de l'atome se trouve condensée en un point. En pratique, on utilise souvent la définition de charge de Mulliken^[182] :

$$q_A^{\text{Mull}} = \frac{1}{2} \sum_i^{\text{occ}} n_i \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu} (c_{\mu i}^* c_{\nu i} S_{\mu\nu} + c_{\nu i}^* c_{\mu i} S_{\nu\mu}) \quad (2.33)$$

avec μ les orbitales appartenant à l'atome A . Cette définition ne permet pas à la liaison entre deux atomes différents de se polariser.

Energie de répulsion

Le terme de répulsion ne dépend, quant à lui, que de la densité électronique de référence ρ^0 :

$$E_{\text{rep}}[\rho^0] = E_{\text{noy}} - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho^0(\mathbf{r})\rho^0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' - \int V_{\text{xc}}[\rho^0]\rho^0(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{\text{xc}}[\rho^0] \quad (2.34)$$

En négligeant les termes à 3 centres, comme précédemment pour l'énergie de structure de bande, il peut s'exprimer comme une somme entre paires d'atomes :

$$E_{\text{rep}} = \frac{1}{2} \sum_A \sum_{B \neq A} V_{\text{rep}}(R_{AB}) \quad (2.35)$$

En pratique $V_{\text{rep}}(R)$ est déterminé en comparaison avec des calculs DFT de référence. Une fois que les termes de structure de bande et de second ordre ont été obtenus $V_{\text{rep}}(R) = E_{\text{DFT}}(R) - E_{\text{BS}}(R) - E_{\text{coul}}(R)$.

Energie totale et système d'équations auto-cohérentes

L'énergie totale, en SCC-DFTB, se calcule donc à partir des différentes contributions précédentes comme :

$$E_{\text{DFTB}} = \frac{1}{2} \sum_A \sum_{B \neq A} V_{\text{rep}}(R_{AB}) + \sum_i^{\text{occ}} n_i \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{\mu i} c_{\nu i} H_{\mu\nu}^0 + \frac{1}{2} \sum_A \sum_B \Delta q_A \Delta q_B \gamma_{AB} \quad (2.36)$$

Le principe variationnel impose de minimiser l'énergie par rapport aux coefficients $c_{\mu i}$, ce qui revient à résoudre l'équation séculaire

$$\sum_{\nu} c_{\nu i} (H_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) = 0 \quad (2.37)$$

L'hamiltonien du système s'obtient en dérivant l'énergie par rapport aux coefficients des orbitales moléculaires :

$$H_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^0 + \frac{1}{2} S_{\mu\nu} \sum_C \Delta q_C (\gamma_{AC} + \gamma_{BC}) \quad (2.38)$$

Les éléments de la matrice hamiltonienne $H_{\mu\nu}$ dépendent explicitement des charges atomiques, qui elles-mêmes dépendent des orbitales moléculaires (éq. 2.33), la résolution du problème s'effectue alors de manière auto-cohérente. Partant d'un jeu initial de charges $\{q_A\}$, on calcule les éléments de la matrice hamiltonienne qui dépendent de ces charges. On résout ensuite l'équation KS (éq. 2.37) qui nous donne l'énergie des orbitales KS et les vecteurs propres correspondants. Ces coefficients nous permettent de calculer un nouveau jeu de charges qui sera utilisé dans le calcul des nouveaux éléments de la matrice hamiltonienne. On réitère cette procédure jusqu'à convergence des charges atomiques.

Nous allons à présent nous intéresser à quelques corrections qui peuvent être apportées à la DFTB. Etant une méthode dérivée de la DFT, la DFTB hérite des problèmes propres à la DFT. Il est par exemple connu depuis de nombreuses années que la DFT (du moins avec les fonctionnelles traditionnelles) décrit très mal les interactions de dispersion ainsi que le phénomène de résonance de charge dans les agrégats chargés. La DFTB comporte également des erreurs qui proviennent des approximations qui lui sont propres. On peut noter, parmi ces approximations, l'utilisation des charges atomiques de Mulliken ou encore l'absence de polarisation atomique en DFTB (pas de couplage entre les orbitales atomiques situées sur un même atome), alors que cette dernière est présente dans un calcul DFT.

2.2.2 Choix des charges atomiques

La méthode DFTB a été initialement développée avec les charges définies par Mulliken, cependant, d'autres définitions des charges atomiques sont possibles telles les charges Natural Bond Order^[183] (NBO), Bader^[184] ou Electrostatic Potential Fitting (EPF)^[185,186]. Cette dernière présente l'avantage d'avoir une très bonne représentation du terme électrostatique sur la surface de Van der Waals d'une molécule (très intéressant dans le cas des agrégats dominés par les interactions de Van der Waals). Kalinowski *et al.*^[187] ont montré que l'utilisation en DFTB d'une définition de charges CM3^[188] (Class IV, charge model 3) donne de bons résultats dans la description du dipôle électrique et du potentiel électrostatique. Les charges CM3 sont définies telles que :

$$q_A^{\text{CM3}} = q_A^{\text{Mull}} + \sum_{B \neq A} (D_{t_A t_B} \mathcal{B}_{AB} + C_{t_A t_B} \mathcal{B}_{AB}^2) \quad (2.39)$$

où \mathcal{B}_{AB} est l'ordre de liaison de Mayer^[189], $D_{t_{AtB}}$ et $C_{t_{AtB}}$ sont des paramètres empiriques liés à la nature des atomes A et B . Le terme \mathcal{B}_{AB} dépend de la matrice densité des orbitales appartenant à chacun des deux atomes A et B , il ajoute des termes à l'hamiltonien dans sa résolution auto-cohérente. Enfin, l'utilisation de cette correction a montré son efficacité dans le cas du dimère neutre de benzène favorisant ainsi la structure *T-Shaped* en compétition avec la structure *sandwich*. Par la suite, on montre qu'il n'est pas nécessaire d'apporter cette correction pour les PAH de plus grandes tailles, la dispersion dominant largement sur l'électrostatique dans le cas des structures *sandwich* dans les neutres.

2.2.3 Energie de dispersion

Une grande partie de l'énergie, dans les agrégats de type Van der Waals, provient des interactions de dispersion. Ces forces, également appelées forces de London, ont pour origine les interactions entre les dipôles fluctuants. Un des problèmes majeurs de la DFTB est qu'elle ne prend pas en compte ces interactions. La plupart des fonctionnelles utilisées en DFT avant 2005 sont connues pour ne pas décrire correctement les forces de dispersion. La recherche de nouvelles fonctionnelles permettant de prendre en compte cette dispersion est un sujet de recherche très actif^[103–109,190–192]. L'utilisation de corrections semi-empiriques de l'énergie sur des calculs de DFT est souvent faite et donne généralement de bons résultats^[131,193–199]. De plus, une correction semi-empirique de la dispersion à l'énergie DFTB laisse la liberté d'utiliser les paramètres DFTB déjà existants. Dans les dimères neutres de PAH, l'ajout d'une telle correction entraîne une forte stabilisation des structures *sandwich* par rapport aux structures *T-shaped*^[128]. Cette correction est de la forme :

$$E_{\text{disp}} = - \sum_A \sum_{B \neq A} f_{\text{damp}}(R_{AB}) \frac{C_{AB}^6}{R_{AB}^6} \quad (2.40)$$

où $f_{\text{damp}}(R_{AB})$ est une fonction de coupure permettant d'éviter la divergence de ce terme à courte distance.

2.2.4 Résonance de charge

Problème de l'auto-interaction

Un des artefacts bien connu des fonctionnelles de la DFT (également présent en DFTB) est le problème de l'auto-interaction. En particulier, dans le cas d'un système à couche ouverte (la couche de valence n'est pas complètement remplie d'électrons), tel que dans un dimère cationique, la délocalisation de la charge sur les différents fragments fait apparaître une erreur dite "d'auto-interaction".

Ce phénomène est déjà présent dans le cas simple à un électron dans la courbe de dissociation de H_2^+ comme on peut le voir sur la figure 2.1. On note en particulier qu'à la dissociation, l'énergie du système ne tend pas vers celle de $H + H^+$, qui est par convention l'énergie que nous avons prise comme référence en sommant l'énergie d'un proton à celle d'un atome d'Hydrogène calculées indépendamment. D'autre part, on remarque un comportement répulsif en $1/R$ au cours de la dissociation.

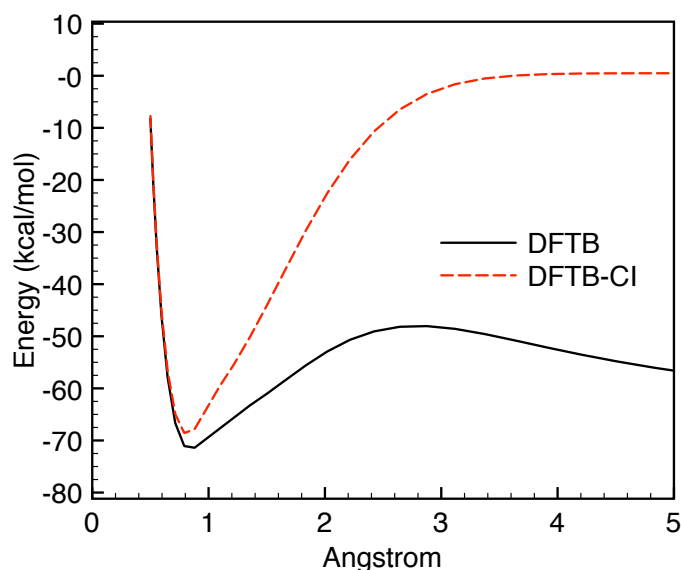


FIGURE 2.1 – Energies de liaison de $[H]_2^+$ en DFTB et DFTB-VBCI suivant un chemin menant à la dissociation. L'énergie de référence correspond à la somme des énergies des atomes isolés H et H^+ .

Ces erreurs proviennent du fait que l'énergie de Hartree d'auto-interaction dans le cas à un électron doit être corrigée, en principe, par l'énergie d'échange-corrélation de sorte que :

$$E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] = 0 \quad (2.41)$$

En utilisant des fonctionnelles approchées, l'annulation entre ces deux termes est incomplète et est à l'origine du mauvais comportement de l'énergie dans les courbes de dissociation précédemment décrites. De nombreuses recherches portent sur la correction des fonctionnelles pour remédier à cet artefact. En DFT, on peut montrer que l'on doit avoir :

$$\frac{\partial E}{\partial N} = \text{Constante} = \varepsilon_{\text{HOMO}} \quad (2.42)$$

avec $\varepsilon_{\text{HOMO}}$ l'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée. Cette énergie doit être constante lorsque $M - 1 < N < M$ où M est un entier. L'utilisation de fonctionnelles approchées ne respecte pas cette linéarité de l'énergie avec le nombre d'électrons et, par

conséquent, l'énergie de dissociation et l'énergie des fragments ne sont pas égales. Par exemple, dans le cas d'un dimère complètement dissocié, on a :

$$E^{(XX)^+} \neq E^X + E^{X^+} \quad (2.43)$$

où X est une molécule ou un atome.

La fonction d'onde DFT n'est développée que sur un seul déterminant de Slater représentant la bonne densité électronique. Même si, avec une fonctionnelle exacte, la DFT devrait donner la bonne énergie, on comprend que les fonctionnelles approchées posent problème dans le calcul de l'énergie dans le cas où la fonction d'onde est très multiconfigurationnelle.

Pour les systèmes séparables en n entités propres, une solution consiste à utiliser l'approche DFT-CI développée par le groupe de Van Voorhis^[200,201]. Dans cette approche, on développe la fonction d'onde du système sur l'ensemble des configurations dans lesquelles la charge est localisée sur chacune des unités X_I telle que :

$$\Psi^{(X_1 \dots X_n)^+} = b_1 \Psi^{X_1^+ \dots X_n} + \dots + b_n \Psi^{X_1 \dots X_n^+} \quad (2.44)$$

On utilise pour ce faire le formalisme de la DFT sous contrainte^[201-205] (*Constrained-DFT*) adapté à la DFTB et une petite interaction de configurations (CI) doit donc être réalisée entre les configurations de charge localisée résultantes pour déterminer l'énergie et les coefficients b_I . L'approche originale que nous avons développée pour les agrégats moléculaires chargés et que nous allons détailler dans la suite est une adaptation de la DFT-CI pour la DFTB. Ce modèle, inspiré de la théorie des liaisons de valence (*Valence Bond*), est la DFTB-VBCI^[206].

DFTB sous contrainte de charge localisée (C-DFTB)

La première étape consiste à déterminer les configurations $\Psi^{X_1 \dots X_I^+ \dots X_n}$ et l'énergie du système lorsque la charge est localisée sur l'un des fragments. Il s'agit donc de minimiser l'énergie du système tout en respectant une contrainte de localisation de charge. La façon la plus commune pour ce faire est l'utilisation de paramètres de Lagrange :

$$\mathcal{L} = E[\rho] + \sum_i \sum_j \Lambda_{ij}^I (\langle \phi_i^I | \phi_j^I \rangle - \delta_{ij}) + V^I \left(\sum_i n_i \langle \phi_i^I | \hat{P}^I | \phi_i^I \rangle - N^I \right) \quad (2.45)$$

avec V^I le multiplicateur de Lagrange assurant la contrainte de charge sur la molécule I , \hat{P}^I l'opérateur de projection de la densité électronique sur le fragment I , N^I le nombre d'électrons contraints sur cette molécule et enfin Λ_{ij}^I la contrainte d'orthonormalité des orbitales. La contribution d'une orbitale moléculaire au nombre d'électrons localisés sur une unité I s'exprime à partir de la matrice du projecteur dans la base atomique $P_{\mu\nu}^I$:

$$\langle \phi_i^I | \hat{P}^I | \phi_i^I \rangle = \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{\mu i}^I c_{\nu i}^I P_{\mu\nu}^I \quad (2.46)$$

Le matrice du projecteur dépend directement de la définition des charges atomiques choisie. Wu et Van Voorhis^[202] discutent l'utilisation de différentes définitions (Mulliken^[182], Löwdin^[207] et le schéma multi-centre de Becke^[208]) dans le cadre de la DFT avec contrainte. Or, en DFTB, étant dans une base minimale d'orbitales atomiques peu diffuses, l'impact de cette définition de charge sera faible. De plus, la plupart des paramètres DFTB ont été paramétrés à partir des charges de Mulliken. C'est donc le choix de cette définition qui a été fait. Les éléments du projecteur sont alors :

$$P_{\mu\nu}^I = \begin{cases} 0 & \text{si } \mu \notin I \text{ et } \nu \notin I \\ S_{\mu\nu} & \text{si } \mu \in I \text{ et } \nu \in I \\ \frac{1}{2}S_{\mu\nu} & \text{dans les autres cas } (\mu \in I \text{ ou } \nu \in I) \end{cases} \quad (2.47)$$

La matrice hamiltonienne (éq. 2.38) devient alors :

$$H_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^0 + H_{\mu\nu}^1(q) + V^I P_{\mu\nu}^I \quad (2.48)$$

Ne connaissant pas la valeur de V^I (ni de ρ) au début du calcul, la résolution auto-cohérente de l'équation séculaire (éq. 2.37) doit être associée à la recherche de ce paramètre. Plusieurs approches sont alors possibles pour résoudre ce système, le plus difficile étant de rendre le schéma numérique stable pour converger^[209] : (i) partant d'un jeu initial de charges atomiques, on détermine la contrainte vérifiant que la charge reste localisée sur le fragment. (ii) Les nouvelles orbitales moléculaires permettent de calculer un nouveau jeu de charges pour le calcul de $H_{\mu\nu}^1(q)$. (iii) En gardant les charges fixes, on recherche le multiplicateur de Lagrange tel que le résultat de l'équation séculaire donne des orbitales vérifiant la contrainte de charge. (iv) On réitère cette procédure jusqu'à convergence des charges ainsi que de la contrainte assurant la localisation de la charge sur l'un des fragments. On remarque que, de manière générale, on doit toujours mélanger le jeu de charges d'entrée avec celui obtenu en sortie pour éviter l'instabilité numérique de l'auto-cohérence sur les charges atomiques.

Dans le calcul, c'est cette partie qui coûte le plus cher. Ici, on doit résoudre l'équation de Schrödinger ainsi que les charges atomiques pour chaque nouveau test de la contrainte afin de vérifier si la charge est bien localisée sur le fragment. Pour minimiser le nombre de tests de la contrainte à effectuer, il nous faut choisir une méthode de recherche des zéros d'une fonction efficace. L'implémentation de la méthode de Brent s'est avérée être la plus efficace. Cet algorithme est une combinaison de la méthode de dichotomie, de la méthode de la sécante et de l'interpolation quadratique inverse. À chaque itération, l'algorithme décide laquelle de ces trois méthodes est susceptible d'approcher au mieux le zéro.

DFTB avec interaction de configuration (DFTB-VBCI)

A partir d'une configuration à charge localisée sur un fragment I , on construit la configuration Ψ^I comme un déterminant de Slater des orbitales moléculaires $\{\phi_i^I\}$. On peut, avec un schéma d'interaction de configuration, à la fois rendre compte correctement de la résonance de charge entre les différents fragments de l'agrégat et simultanément corriger les erreurs d'auto-interaction de la charge.

On cherche donc à résoudre l'équation suivante :

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \dots & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22} & \dots & H_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n1} & H_{n2} & \dots & H_{nn} \end{pmatrix} \Psi_i = E_i \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & \dots & S_{1n} \\ S_{21} & S_{22} & \dots & S_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ S_{n1} & S_{n2} & \dots & S_{nn} \end{pmatrix} \Psi_i \quad (2.49)$$

où $H_{II} = \langle \Psi^I | H | \Psi^I \rangle$ est l'énergie de la configuration de charge localisée sur le fragment I calculée avec contrainte, $S_{IJ} = \langle \Psi^I | \Psi^J \rangle$ correspond au recouvrement entre ces deux configurations et enfin $H_{IJ} = \langle \Psi^I | H | \Psi^J \rangle$ est l'élément de couplage entre ces deux configurations. De manière similaire à l'approche décrite par Wu et Van Voorhis^[201], on peut réécrire l'hamiltonien tel que :

$$H^{IJ} = \frac{1}{2} (H^{IJ} + V^I P^I - V^I P^I + H^{IJ} + V^J P^J - V^J P^J) \quad (2.50)$$

Sachant que $|\Psi^I\rangle$ est vecteur propre de l'hamiltonien $H^I + V^I P^I$ et à pour valeur propre $E^I + N^I V^I$, on obtient l'expression du couplage entre les configurations I et J :

$$H_{IJ} = \frac{1}{2} (E^I + E^J + N^I V^I + N^J V^J) S_{IJ} \quad (2.51)$$

$$-\frac{1}{2} (V^I \langle \Psi^I | \hat{P}^I | \Psi^J \rangle + V^J \langle \Psi^I | \hat{P}^J | \Psi^J \rangle) \quad (2.52)$$

La résolution de la matrice CI (éq. 2.49) donne ainsi l'état fondamental du système

décrit comme une combinaison linéaire des configurations de charge localisée mais également des états excités à résonance de charge dont le cas sera discuté au chapitre 5.

Une fois que l'on connaît les coefficients b_i de la décomposition de l'état fondamental (d'énergie E_g) sur la base des configurations à charge localisée, le gradient de l'énergie peut être calculé dans une approche de type Hellman-Feynman pour base non orthonormée par

$$\nabla_{\mathbf{A}} E_g = \sum_I \sum_J b_I b_J (\nabla_{\mathbf{A}} H_{IJ} - E_g \nabla_{\mathbf{A}} S_{IJ}) \quad (2.53)$$

Dans cette expression, le calcul des éléments $\nabla_{\mathbf{A}} H_{IJ}$ et $\nabla_{\mathbf{A}} S_{IJ}$ tels que $I \neq J$ est le plus coûteux car il nécessite de connaître les dérivées des coefficients des orbitales moléculaires obtenus lors du calcul avec contrainte de charge.

Validation de l'approche DFTB-CI

Sur la figure 2.1, on peut voir que la correction DFTB-CI corrige la courbe d'énergie potentielle de dissociation de H_2^+ . En particulier, à la dissociation, on retrouve bien l'énergie du neutre plus celle de l'ion. Dans ce cas, les deux configurations Ψ^{H^+H} et Ψ^{HH^+} sont dégénérées et leurs énergies sont calculées avec la densité électronique correspondant à une unité chargée et une unité neutre et non deux unités à moitié chargées. De plus, le terme de répulsion artificiel a disparu, tout comme la barrière autour de 3 Å.

La courbe dissociation de la structure *sandwich eclipsed* du dimère cationique de benzène (cf. figure 2.2) présente un comportement similaire : sans correction, la courbe ne converge pas, à l'infini, vers la somme des énergies des fragments et une répulsion fictive proportionnelle à $1/R$ apparaît là encore. L'énergie de liaison est très mal décrite pour la structure la plus stable, fortement surestimée (29.53 kcal/mol) en comparaison des énergies obtenues avec des niveaux de théorie plus élevés en CCSD(T)^[141] (18.34 kcal/mol). Ces dernières sont proches des énergies de liaison mesurées expérimentalement (17.0 kcal/mol^[210], 17.6 kcal/mol^[211], 20.6 kcal/mol^[212]). L'erreur d'auto-interaction fait de cette structure *sandwich* un état métastable.

Les erreurs au niveau du minimum sont moins importantes pour H_2^+ car la structure optimisée correspond à une faible distance interatomique (0.8 Å) alors que dans le dimère de benzène la distance intermoléculaire est de 2.8 Å. La méthode DFTB-CI corrige les principaux artefacts liés à l'erreur d'auto-interaction et l'énergie de liaison est alors en accord avec les résultats *ab initio* et expérimentaux.

Ce modèle corrige également les erreurs sur les différentes structures du dimère cationique d'eau^[206]. L'erreur d'auto-interaction favorise les structures de type $[\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}]^+$ alors que le modèle DFTB-VBCI favorise les structures de type $[\text{H}_3\text{O} - \text{OH}]^+$ en accord

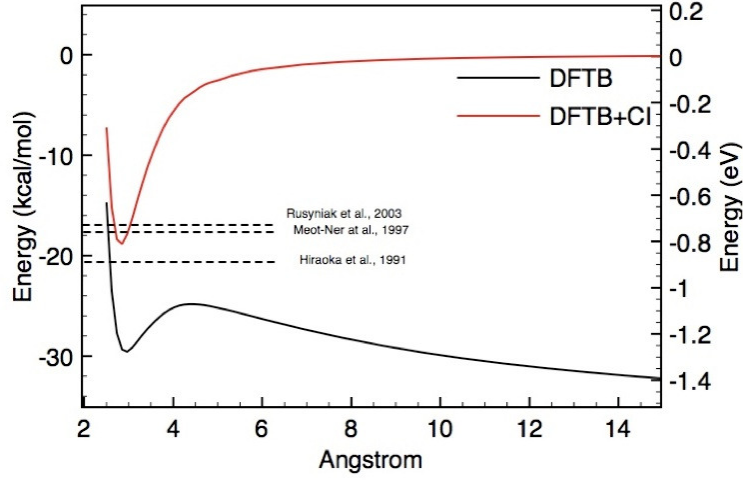


FIGURE 2.2 – Courbes d'énergie potentielle lors de la dissociation de $(C_6H_6)_2^+$

avec les calculs de référence.

2.2.5 Energie de polarisation

En DFTB, la polarisation est partiellement prise en compte. Par exemple, au niveau moléculaire, la proximité d'une charge positive va entraîner une déformation du nuage électronique en déplaçant les électrons vers les atomes proches de cette charge. Ce n'est cependant pas le cas au niveau atomique et un atome seul à proximité d'une charge ou dans un champ électrique ne verra pas son nuage électronique se déformer. Cela provient, d'une part, de la taille de la base utilisée, trop petite pour permettre des déformations importantes du nuage électronique à proximité d'une charge et, d'autre part, de l'absence de terme de couplage entre les orbitales atomiques pouvant prendre en compte ce phénomène (on a toujours $H_{\mu\nu} = 0$ lorsque μ et ν appartiennent au même atome). Nous avons donc ajouté une correction semi-empirique à l'énergie telle que :

$$E_{\text{pol}} = -\frac{1}{2} \sum_A \alpha_A \mathbf{E}_A^2 \quad (2.54)$$

avec α_A la polarisabilité atomique de l'atome A et \mathbf{E}_A le champ électrique créé sur l'atome A :

$$\mathbf{E}_A = \sum_{B \neq A} g_{\text{damp}}^{AB}(R_{AB}) \Delta q_B \frac{\mathbf{R}_{AB}}{R_{AB}^3} \quad (2.55)$$

où $g_{\text{damp}}^{AB}(R_{AB})$ est une fonction de coupure sur le champ électrique qui permet d'éviter sa divergence lorsque R_{AB} tend vers zéro.

Cette contribution dépend des charges atomiques et doit donc être intégrée dans

les cycles d'auto-cohérence de la DFTB afin de préserver le principe variationnel. En développant l'équation 2.54, on fait apparaître une expression beaucoup plus pratique et de forme similaire au terme de second ordre de la DFTB (éq. 2.32) :

$$E_{\text{pol}} = -\frac{1}{2} \sum_A \sum_B \gamma_{AB}^{\text{pol}} \Delta q_A \Delta q_B \quad (2.56)$$

avec

$$\gamma_{AB}^{\text{pol}} = \sum_C \alpha_C g_{\text{damp}}^{AC}(R_{AC}) g_{\text{damp}}^{BC}(R_{BC}) \frac{\mathbf{R}_{AC} \cdot \mathbf{R}_{BC}}{R_{AC}^3 R_{BC}^3} \quad (2.57)$$

Ce terme dépend explicitement de la position de tous les atomes. Néanmoins, dans la suite, seules les contributions intermoléculaires seront prises en compte (polarisation des atomes d'une molécule par les charges des atomes appartenant aux autres molécules). Cette limitation est justifiée par l'utilisation d'une contrainte de charge au niveau de la molécule. De plus, dans le cas des PAH, les orbitales moléculaires n'ont pas la liberté de se polariser en dehors du plan moléculaire.

Enfin en dérivant l'équation 2.56 par rapport aux coefficients $c_{\mu i}$, on obtient la contribution de la polarisation à l'hamiltonien DFTB (éq. 2.38) :

$$H_{\mu\nu}^{\text{pol}} = -\frac{1}{2} S_{\mu\nu} \sum_C \Delta q_C \left(\gamma_{AC}^{\text{pol}} + \gamma_{BC}^{\text{pol}} \right) \quad (2.58)$$

Le seul paramètre de la composante de polarisation est le choix de la fonction de coupure. Il en existe un grand nombre et de formes très variées. Nous avons fait le choix d'une fonction similaire à celle utilisée dans le potentiel de Aziz^[213], généralement utilisé dans les agrégats de gaz rares, de la forme :

$$g_{\text{damp}}^{AB}(x) = \begin{cases} \exp \left[- \left(\frac{D_{AB}}{x} - 1 \right)^2 \right] & \text{si } D_{AB} < x \\ 1 & \text{si } D_{AB} \geq x \end{cases} \quad (2.59)$$

avec D_{AB} la distance en dessous de laquelle la fonction de coupure commence à faire effet, diminuant ainsi l'intensité du champ électrique. Cette distance de coupure varie en fonction de la nature des atomes A et B considérés, sa valeur est déterminée à partir de calculs de référence CASPT2 faits sur les dimères de benzène et de pyrène.

Sur la figure 2.3, l'ajout de ce terme de polarisation introduit une stabilisation dans le cas des dimères cationiques de benzène et de pyrène. Avec cette correction, l'énergie se comporte bien, à grande distance, comme l'énergie de polarisation en $1/R^4$.

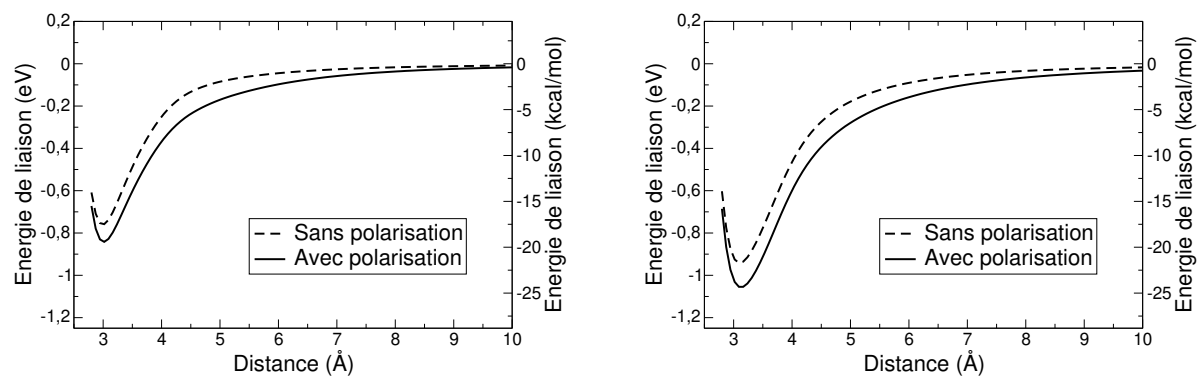


FIGURE 2.3 – Courbe de dissociation en structure *sandwich* en fonction de la distance intermoléculaire pour le dimère cationique de benzène (à gauche) et de pyrène (à droite)

Chapitre 3

Simulations numériques

L'étude théorique des aspects dynamiques d'un système nécessite la prise en compte des différentes structures, ou configurations géométriques, rencontrées par ce système au cours de son évolution. L'exploration de cet espace des configurations accessibles peut être réalisé à partir de différentes techniques. Ces méthodes sont regroupées en deux catégories : les méthodes déterministes, basées sur la connaissance des lois régissant l'évolution temporelle du système (telles que la dynamique moléculaire), et les méthodes stochastiques, basées sur la connaissance de la statistique ou de la probabilité du système de se trouver dans l'espace des phases (\mathbf{r}, \mathbf{p}) .

La première étape dans l'étude des systèmes atomiques consiste généralement à déterminer les structures les plus stables (i.e. d'énergies potentielles les plus faibles), c'est l'optimisation structurale. Dans le cas des agrégats, il existe un grand nombre de structures ayant des énergies sensiblement proches. Ces structures sont des isomères et ont des propriétés physico-chimiques généralement différentes. La mise en place d'algorithmes permettant une exploration correcte de l'ensemble des structures accessibles représente un enjeu dans l'étude de ces systèmes.

Dans la première partie de ce chapitre, nous allons présenter deux méthodes très utilisées dans l'exploration des surfaces d'énergie potentielle : la dynamique moléculaire (déterministe) et la méthode de Monte-Carlo (stochastique). Nous présenterons également une variante de cette dernière, la méthode Monte-Carlo d'échange de replica, ou PTMC (Parallel Tempering Monte-Carlo), dont l'utilité n'est plus à démontrer au sein de la communauté des agrégats que ce soit pour le calcul de propriétés statistiques ou pour la recherche de structures optimisées. Dans une seconde partie, nous verrons comment ces méthodes peuvent être utilisées pour la détermination des structures d'équilibre dans les systèmes complexes.

3.1 Exploration de la surface d'énergie potentielle

La surface d'énergie potentielle $E(\mathbf{R})$, ou PES (Potential Energy Surface), est une fonction donnant l'énergie du système en fonction des coordonnées nucléaires. Les différents modèles généralement utilisés pour calculer cette énergie ont été présentés dans le chapitre 2.

Les géométries accessibles par un système, à énergie constante (ensemble micro-canonique) ou à température constante (ensemble canonique), dépendent directement de la forme de cette surface. De nombreuses propriétés du système peuvent alors être obtenues à condition d'explorer correctement ces états accessibles au cours de la simulation. Le choix de la méthode d'exploration peut être guidé par la forme de la PES et par l'ensemble statistique que l'on souhaite étudier, et par le fait qu'on soit intéressé ou non par l'aspect temporel.

Des points remarquables existent sur cette surface, en particulier lorsque toutes les dérivées premières sont nulles. Dans ce cas, si toutes les dérivées secondes sont positives, cela correspond à un minimum local, c'est-à-dire une structure d'équilibre stable. Parmi ces minima locaux, celui de plus basse énergie est appelé le minimum global. Lorsqu'au moins une des dérivées secondes est négative, on a alors affaire à un état de transition (voir figure 3.1).

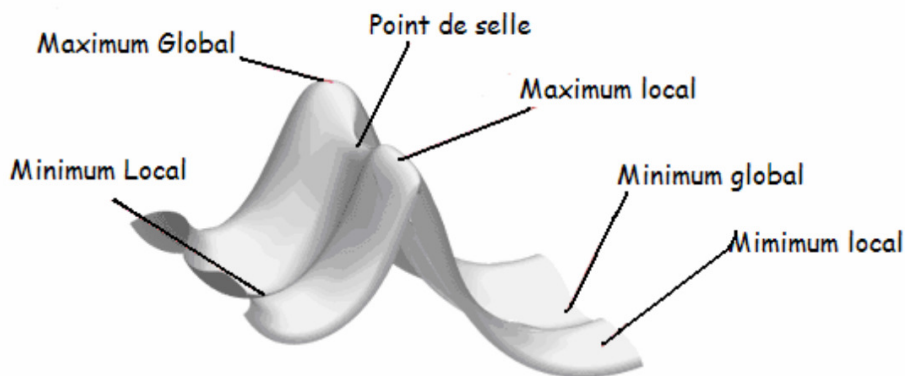


FIGURE 3.1 – Représentation des différents points remarquables d'une surface d'énergie potentielle

Nous allons présenter les équations de la dynamique moléculaire et du Monte-Carlo en se plaçant dans le système de coordonnées cartésiennes des atomes. Notons, cependant, qu'il peut être judicieux, dans certains cas, d'utiliser l'approximation des corps rigides. Cette approximation permet de passer de $3n - 6$ degrés de liberté, où n est le nombre d'atomes du système considéré, à $6N - 6$, où N est le nombre de molécules (3 degrés de

translation et 3 de rotation). Le formalisme complexe des quaternions ($\mathbf{q} = q_0, q_1, q_2, q_3$) a été utilisé, au cours de cette thèse, pour décrire l'orientation d'un corps solide car des problèmes de divergence apparaissent si l'on se contente du formalisme traditionnel des angles d'Euler (θ, ϕ, ψ) . Les quaternions font intervenir un degré de liberté supplémentaire (assimilable à une homothétie) qui peut être neutralisé par l'application d'une contrainte de normalisation du vecteur \mathbf{q} telle que $q_0^2 + q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 = 1$.

3.1.1 Dynamique moléculaire classique

La dynamique moléculaire classique consiste à simuler par des calculs numériques l'évolution d'un système de particules au cours du temps. Dans ce contexte, les particules sont définies comme des points matériels définis par leurs positions $\mathbf{R}_A(t)$. Le principe est de déterminer les forces \mathbf{F}_A exercées sur chacune des particules à une géométrie donnée puis de calculer les accélérations et les vitesses des particules à partir de ces forces par l'intermédiaire des lois de la mécanique newtonienne classique.

$$M_A \frac{d^2 \mathbf{R}_A}{dt^2} = - \frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_A} = \mathbf{F}_A \quad (3.1)$$

Généralement, dans les simulations de dynamique moléculaire, la résolution numérique des équations aux dérivées partielles passe par des méthodes dites des différences finies : le temps est discrétisé en intervalles réguliers δt et les calculs sont reproduits à chaque pas de temps. Il existe de nombreux algorithmes d'ordre plus ou moins élevé selon la précision recherchée : algorithmes de Verlet, algorithmes de Runge-Kutta, algorithmes prédicteur-correcteur. L'algorithme de Verlet est le plus souvent employé du fait de sa simplicité et de sa stabilité numérique. Il conserve de plus très bien les constantes du mouvement au cours du temps. Il est issu d'un développement de Taylor au second ordre de la position :

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_A(t + \delta t) &= \mathbf{R}_A(t) + \delta t \mathbf{v}_A(t) + \frac{\delta t^2}{2} \mathbf{a}_A(t) + \frac{\delta t^3}{6} \mathbf{j}_A(t) + O[(\delta t)^4] \\ \mathbf{R}_A(t - \delta t) &= \mathbf{R}_A(t) - \delta t \mathbf{v}_A(t) + \frac{\delta t^2}{2} \mathbf{a}_A(t) - \frac{\delta t^3}{6} \mathbf{j}_A(t) + O[(\delta t)^4] \end{aligned} \quad (3.2)$$

avec \mathbf{j}_A le jerk de la particule A (dérivée de l'accélération par rapport au temps). En sommant les deux équations précédentes, on obtient l'intégrateur de Verlet et on remarque l'annulation du terme d'ordre 3 :

$$\mathbf{R}_A(t + \delta t) = 2\mathbf{R}_A(t) - \mathbf{R}_A(t - \delta t) + \delta t^2 \mathbf{a}_A(t) + O[(\delta t)^4] \quad (3.3)$$

On peut voir que l'équation de propagation des positions ne fait pas intervenir les vitesses

de manière explicite, celles-ci sont alors calculées par différence finie :

$$\mathbf{v}_A(t) = \frac{\mathbf{R}_A(t + \delta t) - \mathbf{R}_A(t - \delta t)}{2\delta t} \quad (3.4)$$

C'est un avantage pour le stockage numérique des données (moins de mémoire nécessaire), néanmoins, un problème se pose dans le calcul de l'énergie cinétique à un instant t car on doit connaître la position à l'instant $t + \delta t$.

Une variante est également très souvent utilisée, l'algorithme de Verlet aux vitesses. Celui-ci permet de calculer simultanément les positions et les vitesses :

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_A(t + \delta t) &= \mathbf{R}_A(t) + \delta t \mathbf{v}_A(t) + \frac{\delta t^2}{2} \mathbf{a}_A(t) \\ \mathbf{v}_A(t + \delta t) &= \mathbf{v}_A(t) + \delta t \frac{\mathbf{a}_A(t) + \mathbf{a}_A(t + \delta t)}{2} \end{aligned} \quad (3.5)$$

Du fait de la conservation de l'énergie, l'ensemble naturel correspondant à cette dynamique est l'ensemble microcanonique (N, V, E) , le nombre de particules N , le volume V et l'énergie E du système sont conservés. Il est à noter qu'il est possible d'étendre la dynamique moléculaire à d'autres ensembles statistiques par l'introduction de contraintes dans l'hamiltonien du système. Par exemple, on se place dans l'ensemble canonique (N, V, T) lorsque l'on ajoute un thermostat au système permettant de contrôler la température T ^[214–216].

Au cours de l'évolution du système, il est possible de calculer une propriété pour laquelle on obtient une distribution en fin de simulation que l'on pourra éventuellement comparer aux expériences. Un intérêt de la dynamique moléculaire est de proposer une évolution temporelle réaliste, on peut alors accéder à certaines propriétés dépendant explicitement du temps. Par exemple, les spectres vibrationnels peuvent être calculés à partir de la fonction d'autocorrélation temporelle du moment dipolaire. Il est ainsi possible de prendre en compte les effets anharmoniques dans ces spectres^[217,218]. La température n'étant pas une variable d'état dans ce genre de simulations, on peut calculer une température cinétique moyenne à partir de la valeur moyenne de l'énergie cinétique.

Lorsque les forces sont dérivées d'un potentiel d'interaction empirique entre les particules, on parle de dynamique moléculaire classique. La dynamique moléculaire est dite *ab initio* lorsque ces forces sont calculées à partir des lois de la mécanique quantique (cf. chapitre 2). Dans ce cadre, on se place, en général, dans l'approximation de Born-Oppenheimer (les électrons suivent instantanément les noyaux et restent dans leur état fondamental), l'énergie potentielle $E(\{\mathbf{R}_A\})$ est obtenue par la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps. Techniquement, un point coûteux de la dynamique

moléculaire réside dans le calcul du gradient qui peut être obtenu soit de façon analytique (à partir du théorème d’Hellmann-Feynman lorsque cela est possible) soit numériquement par différences finies :

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{E(x + \delta x) - E(x - \delta x)}{2\delta x} \quad (3.6)$$

Selon les potentiels utilisés, il se peut que le gradient puisse être déterminé analytiquement. Cependant, dans certains cas, il peut être avantageux de le calculer numériquement. En effet, le calcul du gradient analytique dépend de la complexité du potentiel utilisé et peut s’avérer plus coûteux que le calcul du gradient numérique dont le coût est toujours proportionnel au nombre de degrés de liberté ($2 \cdot 3n$).

A chaque pas d’une simulation de dynamique moléculaire *ab initio* dans l’approximation Born-Oppenheimer, une minimisation de l’énergie électronique doit être effectuée (cf. chapitre 2). Cette dernière est généralement très coûteuse en temps de calcul. Cette étape de minimisation n’est en fait pas nécessaire si l’on peut estimer l’évolution de la fonction d’onde électronique. Une méthode alternative a ainsi été proposée par Car et Parrinello^[91]. Elle consiste à propager la fonction d’onde des électrons comme de nouveaux degrés de liberté en introduisant un couplage entre les équations du mouvement des noyaux et celles des électrons. Il convient néanmoins d’être prudent dans son utilisation car la dynamique ne correspond plus exactement à l’approximation Born-Oppenheimer et l’énergie électronique obtenue est toujours légèrement supérieure.

3.1.2 Simulations Monte-Carlo

Les méthodes Monte-Carlo permettent l’échantillonnage d’une surface d’énergie potentielle en effectuant des déplacements aléatoires afin de reproduire correctement la distribution de probabilité des configurations accessibles de l’espace des phases par un système en fonction de variables d’état telles que l’énergie E , la température T ou le nombre de particules N . L’un des avantages principaux de la méthode est qu’elle ne nécessite pas le calcul des gradients, elle permet ainsi d’esquiver un inconvénient important des algorithmes de dynamique moléculaire.

La méthode Monte-Carlo a été développée par N. Metropolis, S. Ulam et J. von Neumann^[219] à la fin des années 1940 pour le calcul d’intégrales multidimensionnelles. Reposant sur des tirages aléatoires, son nom fait référence aux jeux de hasard se produisant à Monte-Carlo.

Principe général de la méthode

On cherche à calculer l'intégrale I d'une fonction $f(\mathbf{x})$ avec \mathbf{x} de dimension d et Ω son espace d'intégration défini par :

$$I = \int_{\Omega} f(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (3.7)$$

L'intégration numérique par discrétisation régulière de l'espace (N_{grille} points par dimension) devient difficile à réaliser lorsque le nombre de degrés de liberté est supérieur à 3. En effet, à précision constante, le coût numérique des méthodes traditionnelles utilisant des grilles dans le calcul d'intégrales croît rapidement avec le nombre de dimensions (N_{grille}^d) et l'erreur commise est proportionnelle à $N_{\text{grille}}^{-4/d}$. Il est alors possible d'utiliser des approches stochastiques où l'on explore l'espace des configurations de manière aléatoire, le calcul de l'intégrale est estimé sous la forme d'une valeur moyenne :

$$I_N = \frac{V}{N} \sum_i^N f(\mathbf{x}_i) = \Omega \langle f \rangle \quad (3.8)$$

où V est le volume de l'espace d'intégration et N est le nombre de points tirés aléatoirement. Dans la limite des grands nombres ($N \rightarrow \infty$), le calcul de l'intégrale est exact : $I = \lim_{N \rightarrow \infty} I_N$. De plus, d'après le théorème central limite, on obtient une distribution gaussienne du résultat de l'intégrale et l'erreur statistique commise est indépendante de la dimensionnalité du problème à résoudre. En posant :

$$\Delta I_N = V \sqrt{\frac{\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2}{N}} \quad (3.9)$$

la probabilité que I soit dans l'intervalle $I_N \pm \Delta I_N$ est d'environ 68% et la probabilité d'être dans l'intervalle $2\Delta I_N$ est d'environ 95%.

Dans la pratique, une exploration complètement aléatoire est inefficace si $f(\mathbf{x})$ est localisée dans une région précise de l'espace. Il est alors intéressant de contraindre l'exploration de l'espace en introduisant une distribution $\rho(\mathbf{x})$ pour visiter préférentiellement les régions où la fonction a le maximum d'influence dans l'intégrale. L'intégrale I peut alors être réécrite :

$$I = \int_{\Omega} \frac{f(\mathbf{x})}{\rho(\mathbf{x})} \rho(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (3.10)$$

et elle est alors estimée comme la valeur moyenne de f/ρ des points explorés :

$$I_N = \frac{V_{\rho}}{N} \sum_i^N \frac{f(\mathbf{x}_i)}{\rho(\mathbf{x}_i)} \quad (3.11)$$

avec V_ρ le volume de l'espace d'intégration pondéré par la distribution $\rho(\mathbf{x})$. Afin d'explorer la surface le plus efficacement possible dans le calcul de la valeur moyenne, le meilleur choix pour la distribution des points est $\rho(\mathbf{x}) = f(\mathbf{x})$.

Dans les systèmes physiques, le calcul des valeurs moyennes nécessite souvent de prendre en compte une pondération des différentes configurations possibles. Par définition, le calcul d'une valeur moyenne d'une observable A est l'intégrale de A sur tout l'espace pondéré par $\rho(\mathbf{x})$ divisée par le volume de cet espace pondéré et s'écrit :

$$\langle A \rangle = \frac{\int A(\mathbf{x})\rho(\mathbf{x})d\mathbf{x}}{\int \rho(\mathbf{x})d\mathbf{x}} \quad (3.12)$$

A ce stade, le problème est alors de générer une distribution de configurations suivant la loi $\rho(\mathbf{x})$. La solution utilisée par les méthodes Monte-Carlo est de générer ces points par une chaîne de Markov, c'est-à-dire une suite séquentielle de configurations où chaque configuration appartient à l'espace des états et ne dépend que du point précédent. Les propriétés des processus de Markov ont pour conséquences :

$$\sum_{\mathbf{x}_{i+1}} p(\mathbf{x}_i \rightarrow \mathbf{x}_{i+1}) = 1 \quad (3.13)$$

$$\sum_{\mathbf{x}_i} \rho(\mathbf{x}_i)p(\mathbf{x}_i \rightarrow \mathbf{x}_{i+1}) = \rho(\mathbf{x}_{i+1}) \quad (3.14)$$

avec la probabilité de transition $p(\mathbf{x}_i \rightarrow \mathbf{x}_j)$ de la configuration i vers la configuration j . Afin d'assurer la validité de l'équation 3.14, la condition de réversibilité microscopique, ou microréversibilité, est suffisante (les mouvements dans un sens sont exactement compensés par les mouvements inverses). Cette condition est vérifiée par l'équation bilan détaillé :

$$\rho(\mathbf{x}_i)p(\mathbf{x}_i \rightarrow \mathbf{x}_j) = \rho(\mathbf{x}_j)p(\mathbf{x}_j \rightarrow \mathbf{x}_i) \quad (3.15)$$

La probabilité de transition $p(\mathbf{x}_i \rightarrow \mathbf{x}_j)$ peut être définie comme le produit de la probabilité de tenter une transition $\gamma(\mathbf{x}_i \rightarrow \mathbf{x}_j)$ avec la probabilité d'accepter cette même transition $\alpha(\mathbf{x}_i \rightarrow \mathbf{x}_j)$. Dans le cas de mouvements symétriques, on a $\gamma(\mathbf{x}_i \rightarrow \mathbf{x}_j) = \gamma(\mathbf{x}_j \rightarrow \mathbf{x}_i)$ et la probabilité d'accepter un déplacement doit donc satisfaire la condition du bilan détaillé :

$$\frac{\alpha(\mathbf{x}_i \rightarrow \mathbf{x}_{i+1})}{\alpha(\mathbf{x}_{i+1} \rightarrow \mathbf{x}_i)} = \frac{\rho(\mathbf{x}_{i+1})}{\rho(\mathbf{x}_i)} \quad (3.16)$$

Algorithme de Metropolis

La solution de cette équation proposée par Metropolis *et al.*^[220] a été longtemps la plus couramment utilisée dans ce type de simulations numériques^[220,221]. Cependant, il est important de noter qu'il existe un grand nombre d'autres solutions vérifiant cette équation, par exemple, la solution proposée par Barker (1965) :

$$\alpha(\mathbf{x}_i \rightarrow \mathbf{x}_{i+1}) = \frac{\rho(\mathbf{x}_{i+1})}{\rho(\mathbf{x}_i) + \rho(\mathbf{x}_{i+1})} \quad (3.17)$$

La solution de Metropolis consiste à choisir la stratégie suivante dans la définition de la probabilité d'accepter un déplacement :

$$\alpha(\mathbf{x}_i \rightarrow \mathbf{x}_{i+1}) = \begin{cases} 1 & \text{si } \rho(\mathbf{x}_{i+1}) \geq \rho(\mathbf{x}_i) \\ \frac{\rho(\mathbf{x}_{i+1})}{\rho(\mathbf{x}_i)} & \text{si } \rho(\mathbf{x}_{i+1}) < \rho(\mathbf{x}_i) \end{cases} \quad (3.18)$$

Ces équations vérifient bien la condition du bilan détaillé (éq. 3.16).

En thermodynamique de l'équilibre, la distribution des états d'un système de particules à température finie T est définie par la distribution de Boltzmann, aussi appelée distribution de Gibbs et s'exprime comme $\rho(\mathbf{x}) = \exp[-\beta E(\mathbf{x})]$, $\rho(\mathbf{x})$ est appelé facteur de Boltzmann avec $\beta = 1/k_B T$. La probabilité normalisée d'être dans un état donné est $p(\mathbf{x}) = \exp[-\beta E(\mathbf{x})] / Z(\beta)$ avec $Z(\beta) = \int \exp[-\beta E(\mathbf{x})] d\mathbf{x}$ appelée la fonction de partition qui peut être vue comme une fonction de normalisation. Cette fonction, très complexe à calculer, est la quantité fondamentale qui permet d'engendrer toutes les propriétés statistiques d'un système. On peut alors réécrire la solution de Metropolis définissant la probabilité d'accepter un déplacement pour cette distribution boltzmannienne ainsi :

$$p(\mathbf{x}_i \rightarrow \mathbf{x}_{i+1}) = \begin{cases} 1 & \text{si } E(\mathbf{x}_{i+1}) \leq E(\mathbf{x}_i) \\ \exp[-\beta (E(\mathbf{x}_{i+1}) - E(\mathbf{x}_i))] & \text{si } E(\mathbf{x}_{i+1}) > E(\mathbf{x}_i) \end{cases} \quad (3.19)$$

L'utilisation d'une chaîne de Markov dans l'algorithme permet, pour le calcul des moyennes, de s'affranchir du calcul de la fonction de partition. La distribution de Boltzmann est une distribution classique des noyaux. Sa validité dépend donc du système. Généralement, la température doit être suffisamment élevée et la pression assez faible pour que les effets quantiques puissent être négligés.

En résumé, les étapes générales de l'algorithme sont les suivantes :

- On part d'une géométrie initiale (\mathbf{x}_i) dont on calcule l'énergie potentielle $E(\mathbf{x}_i)$.
- On effectue un faible déplacement aléatoire des atomes (ou des molécules) $\mathbf{x}_{i+1} = \mathbf{x}_i + \delta\mathbf{x}$. L'énergie $E(\mathbf{x}_{i+1})$ de cette nouvelle géométrie est calculée.

- On calcule une probabilité d’accepter le déplacement (éq. 3.19).
- On tire un nombre aléatoire que l’on compare à la probabilité de déplacement. Si le déplacement est accepté, on prend en compte ce nouvel état dans la statistique. Si le déplacement est refusé, on repart de la géométrie ($\mathbf{x}_{i+1} = \mathbf{x}_i$) que l’on compte à nouveau dans la statistique.
- On met à jour la géométrie ($\mathbf{x}_i = \mathbf{x}_{i+1}$) et on réitère les étapes précédentes pendant un nombre prédéfini de pas Monte-Carlo.

Effacité de la méthode

L’énergie potentielle est une fonction continue, c’est-à-dire que plus le déplacement est faible, plus la différence d’énergie sera faible. La probabilité d’accepter un déplacement est donc d’autant plus importante que le déplacement est petit. Toutefois, lorsque les déplacements sont trop petits, le nombre de points nécessaires pour obtenir un échantillon représentatif de la PES doit être très élevé. Au contraire, si les déplacements sont trop importants, ils seront souvent refusés et on effectue alors un grand nombre de calculs sans que la structure n’évolue. L’idéal est d’essayer d’obtenir un taux d’acceptation des déplacements d’environ 50%. Pour ce faire, on utilise un paramètre d’échelle du déplacement qui est déterminé empiriquement au préalable ou qui se régule automatiquement en cours de simulation. Le tirage aléatoire du déplacement est effectué suivant une distribution gaussienne et le paramètre d’échelle est sa largeur à mi-hauteur. Dans l’approximation des corps rigides, les centres de masses des molécules sont déplacés de la même manière que dans le cas d’atomes. Les rotations sont quant à elles générées par le tirage aléatoire d’un vecteur sur une sphère unitaire puis d’un angle de rotation autour de cet axe suivant une distribution gaussienne.

L’hypothèse ergodique, concept de physique statistique initialement introduit par Boltzmann dans sa théorie cinétique des gaz, stipule que la valeur moyenne d’une observable dans un ensemble statistique est égale à la moyenne d’un grand nombre de mesures faites dans le temps. Savoir si les simulations numériques vérifient en effet cette hypothèse est un problème important et très difficile à résoudre.

En théorie, le nombre de points doit être infini afin d’obtenir un échantillonnage parfait de la surface que l’on explore. En pratique, ce nombre est fortement contraint par les limites de la puissance de calcul informatique. Plusieurs simulations portant sur un même système doivent être générées (avec des nombres aléatoires différents et/ou en partant de points initiaux différents). Les résultats obtenus sur les différentes répliques sont confrontés et lorsqu’ils sont relativement similaires, on peut alors estimer que les zones accessibles de la surface d’énergie potentielle ont bien été sondées. L’hypothèse ergodique

est alors vérifiée.

A basse température, le facteur d'échelle étant faible, les déplacements sont lents et c'est principalement le fond des puits qui est exploré (zones contenant les états accessibles à ces températures). Néanmoins, lorsque plusieurs bassins d'énergie similaire sont séparés par d'importantes barrières ou de grandes distances, la simulation ne permet pas de passer d'un bassin à un autre dans un temps de simulation raisonnable. La statistique n'est alors plus représentative et des zones qui devraient être accessibles à une certaine température ne sont pas explorées. L'hypothèse ergodique n'est plus vérifiée.

A haute température, le facteur d'échelle est élevé. Le franchissement des barrières s'effectue plus facilement et les "hautes" énergies font alors partie des états accessibles de l'ensemble statistique. A de telles températures, le nombre d'états contenus dans les puits est faible devant le nombre d'états accessibles, ils sont donc peu explorés et contribuent peu à la statistique.

3.1.3 Algorithme Monte-Carlo avec échange de températures

De nombreuses méthodes permettent d'améliorer l'ergodicité d'une simulation. C'est le cas du Monte-Carlo d'échange de températures, ou *Parallel Tempering Monte-Carlo* ^[222,223] (PTMC). Cette méthode consiste à lancer en parallèle plusieurs simulations Monte-Carlo à M températures différentes et à effectuer de temps en temps un échange des trajectoires entre deux températures. Cette variante permet, aux basses températures, le franchissement de barrières de manière plus efficace et améliore ainsi grandement l'ergodicité des simulations (cf. figure 3.2). L'indépendance des trajectoires (en dehors du moment de l'échange) présente l'avantage de pouvoir très facilement paralléliser ce type d'algorithmes. La géométrie au pas Monte-Carlo i d'une simulation à une température T_k sera notée \mathbf{x}_i^k .

Il existe plusieurs façons de réaliser l'échange entre les températures dans un algorithme PTMC. Dans la méthode traditionnelle, seuls des échanges de trajectoires entre un couple de températures (T_k, T_l) voisines $l = k + 1$ sont réalisés régulièrement avec k un entier tiré aléatoirement. La probabilité de réaliser cet échange est :

$$p(\mathbf{x}_i^k \rightleftharpoons \mathbf{x}_i^l) = \min \{1, \exp(\Delta\beta\Delta E)\} \quad (3.20)$$

avec $\Delta\beta = \beta_k - \beta_l$ et $\Delta E = E(\mathbf{x}_i^k) - E(\mathbf{x}_i^l)$.

Du point de vue d'une trajectoire, la température utilisée pour le calcul de la probabilité d'acceptation d'un mouvement de la chaîne de Markov varie au cours de la simulation. Ce comportement peut rappeler le principe d'une dynamique de type recuit simulé fai-

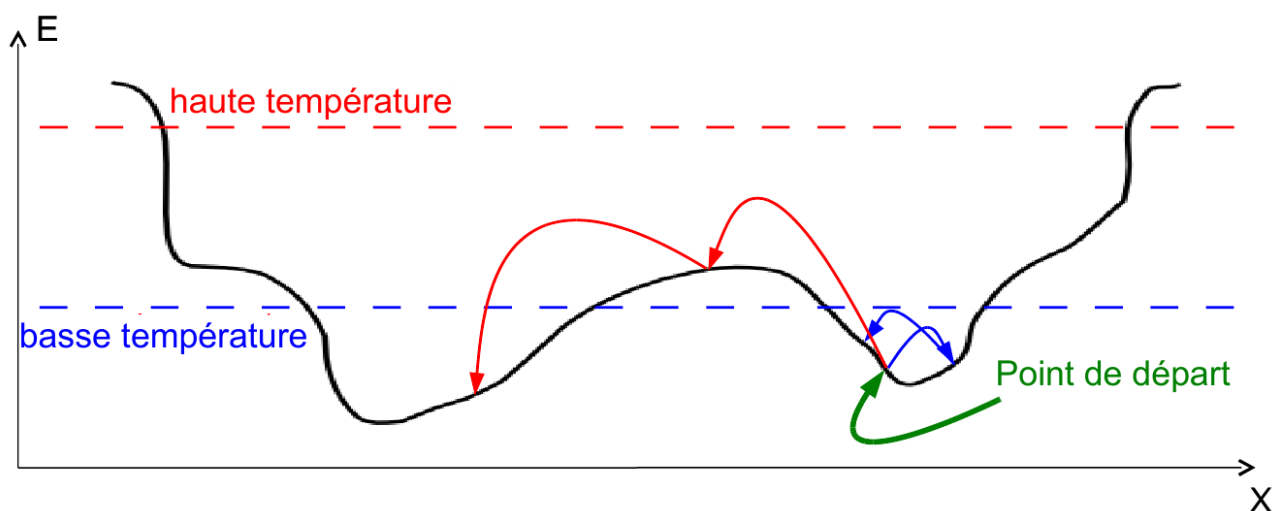


FIGURE 3.2 – Principe Monte-Carlo avec échange de températures

sant varier la température au cours de la simulation afin de franchir les barrières d'énergie potentielle. Un temps de relaxation (ou de thermalisation) de la trajectoire à sa nouvelle température est nécessaire, il faut donc éviter d'effectuer des échanges trop fréquents. Le choix du nombre de températures et de leurs valeurs est un autre paramètre important de ces simulations. Si les écarts entre les températures sont trop importants, la probabilité d'effectuer un échange entre celles-ci devient très faible. La densité d'états est un bon indicateur de la validité de la grille de températures utilisée. La probabilité d'échange entre deux températures données, au cours d'une simulation, est d'autant plus grande que le recouvrement entre les densités d'états associées est important. Un exemple de densités d'états obtenues à différentes températures pour une même simulation est représenté sur la figure 3.3.

Une variante de cette méthode traditionnelle, la méthode *All Exchange Parallel Tempering*^[224] (ou AEPT), consiste à laisser la possibilité d'un échange de trajectoires entre toutes les M températures et non plus uniquement entre températures voisines. Cette technique permet de diminuer le temps nécessaire pour changer de bassins d'exploration aux basses températures, notamment si le nombre de températures M est important ($M > 10$). Chaque couple de températures $(k, l > k)$ est caractérisé par un entier $n \geq 1$ et une probabilité d'échange $p_n = p(\mathbf{x}_i^k \rightleftharpoons \mathbf{x}_i^l)$. On doit, en outre, considérer la possibilité qu'il n'y ait pas d'échange. Celle-ci est caractérisée par l'entier $n = 0$ et sa probabilité est p_0 . A ce stade, le nombre d'échanges possibles est de $1 + M(M - 1)/2$. On tire alors aléatoirement l'un des échanges possibles avec comme probabilité normalisée :

$$\bar{p}_l = \frac{p_l}{\sum_n p_n} \quad (3.21)$$

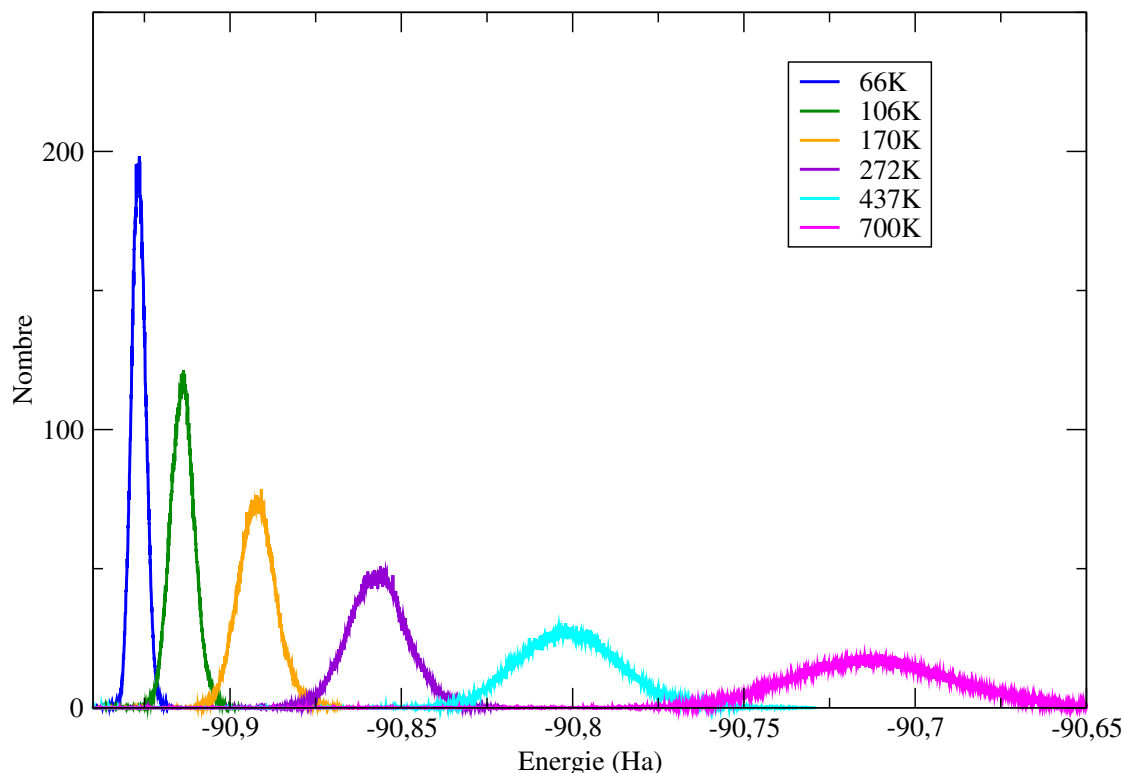


FIGURE 3.3 – Densités d'états obtenues à différentes températures au cours d'une simulation de dimère cationique de coronène

La valeur de la probabilité de non-échange p_0 est fixée par l'utilisateur. Lorsqu'elle est élevée, la probabilité qu'il y ait un échange est faible. Au contraire, lorsqu'elle diminue, la probabilité d'échanger deux températures augmente jusqu'à intégrer éventuellement des échanges non-physiques. Ce paramètre permet en fait d'éviter de donner trop de poids à des probabilités "physiquement" faibles. En pratique, la probabilité de non-échange est généralement fixée à $p_0 = 1$.

La grille de températures est également un paramètre influent de cet algorithme. En effet, si deux températures sont trop proches, le poids statistique de l'échange entre celles-ci dominera tout au long de la simulation. Il faut être attentif quant au choix des températures de la simulation et tenter d'approcher au maximum d'une grille favorisant un échange équiprobable entre proches voisins. Lorsque l'on ne connaît pas les caractéristiques du système étudié, une suite géométrique comme grille de températures

est généralement un choix judicieux. La figure 3.4 représente les trajectoires au cours d'une simulation AEPT, les lignes verticales schématisent les échanges entre les températures.

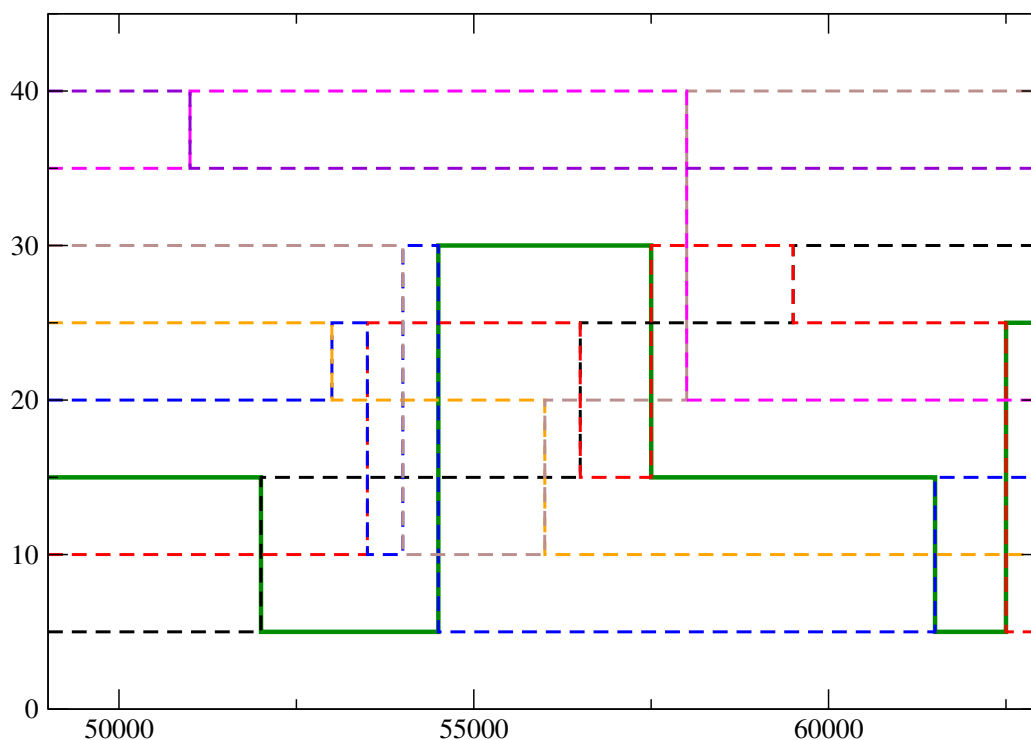


FIGURE 3.4 – Suivi des trajectoires lors d'une simulation AEPT. Les échanges entre différentes températures sont représentés par des segments verticaux.

3.2 Optimisation structurale

Généralement, le premier problème rencontré dans l'étude théorique des systèmes atomiques ou moléculaires de grande dimensionalité est lié à la minimisation de l'énergie potentielle $E(\{\mathbf{R}_A\})$. On cherche à déterminer, dans un premier temps, les points stationnaires (points où la dérivée première est nulle). Ces points particuliers sont soit des structures d'équilibre stable (toutes les dérivées secondes sont positives), soit des structures d'équilibre instable (au moins une des dérivées secondes est négative). Malgré la puissance des calculateurs actuels, le coût numérique dans l'évaluation d'un point de cette

surface, la dimensionalité du problème et la complexité de ces surfaces rendent difficile la détermination de ces structures d'intérêt.

3.2.1 Optimisation locale

De nombreuses techniques d'optimisation permettent de déterminer le point stationnaire le plus proche du point de départ. Il s'agit de méthodes dites d'optimisation locale. L'approche la plus simple est la technique du gradient simple. Elle consiste à calculer, à chaque itération, le gradient (numérique ou analytique) de l'énergie puis à effectuer un déplacement dans sa direction :

$$\mathbf{x}_{t+1} = \mathbf{x}_t - \alpha_t \nabla E(\mathbf{x}) \quad (3.22)$$

Généralement, le coefficient α_t varie au cours de la simulation, on parle de méthode à pas adaptatif. Il existe différentes façons d'estimer ce coefficient. L'une d'elles consiste soit à doubler la valeur de α_t si, à l'itération précédente, l'énergie a diminué, soit à la diviser par deux si l'énergie a augmenté au cours de l'itération précédente. Les différentes techniques basées sur cette approche donnent sensiblement les mêmes résultats en termes de vitesse de convergence.

Une amélioration de la méthode du gradient simple permet de diminuer de manière significative le temps de convergence : c'est la méthode du gradient conjugué. Elle est basée sur un développement de la surface au second ordre sans nécessiter le calcul explicite de la dérivée seconde de la fonction. A partir d'une position initiale \mathbf{x}_0 , la première itération reste similaire au cas du gradient simple avec $d\mathbf{k}_0 = -\nabla E(\mathbf{x}_0)$. Les déplacements suivants sont calculés de façon itérative selon le schéma :

$$\begin{aligned} \mathbf{x}_{t+1} &= \mathbf{x}_t + \alpha_t d\mathbf{k}_t \\ d\mathbf{k}_{t+1} &= -\nabla E(\mathbf{x}) + \beta_{t+1} d\mathbf{k}_t \end{aligned} \quad (3.23)$$

Les méthodes de gradient conjugué diffèrent principalement dans le choix de l'approche utilisée pour calculer les coefficients α_t (par des méthodes de recherche linéaires quelconques) et β_{t+1} (méthodes Fletcher-Reeves, Polack-Ribière, Hestenes-Stiefel, ...). Chacune de ces méthodes a ses particularités et son efficacité varie sensiblement avec la forme de la fonction à optimiser. Par exemple, dans l'approche de Fletcher-Reeves, le paramètre β_{t+1} est obtenu par la formule :

$$\beta_{t+1} = \frac{\nabla f(\mathbf{x}_{t+1})^T \nabla f(\mathbf{x}_{t+1})}{\nabla f(\mathbf{x})^T \nabla f(\mathbf{x})} \quad (3.24)$$

Les techniques de gradient conjugué donnent généralement des résultats bien meilleurs (nombre d'itérations nécessaires pour trouver le minimum de la fonction) que les méthodes de gradient simple, surtout lorsque la fonction est quadratique ou lorsque l'approximation quadratique reste valable. Toutefois, ces méthodes de gradient conjugué peinent souvent à trouver le minimum en fin de simulation (lorsque les gradients entre les différentes itérations sont très éloignés).

3.2.2 Optimisation globale

Les fonctions fortement multidimensionnelles sont généralement constituées d'un très grand nombre de points stationnaires et un de ces points nous intéresse tout particulièrement : le minimum le plus bas aussi appelé minimum global. Les méthodes d'optimisation locale ne permettent pas de franchir les barrières de potentiel entre minima locaux. Des méthodes d'optimisation globale sont donc nécessaires afin d'effectuer une exploration plus vaste de la surface. C'est dans ce cadre que les méthodes d'exploration comme la dynamique moléculaire ou les algorithmes de Monte-Carlo se révèlent particulièrement attractives.

La combinaison de ces méthodes d'exploration globale avec une méthode d'optimisation locale peut se faire par exemple par la méthode des trempes régulières. On effectue de temps en temps une optimisation locale avec comme condition initiale un point de la trajectoire des simulations de dynamique moléculaire (ou de Monte-Carlo). C'est une méthode relativement efficace si le temps entre deux optimisations locales est suffisant pour éviter de retomber dans le même puits.

Une seconde approche très populaire est la méthode du recuit simulé. Elle consiste à réaliser une simulation de dynamique moléculaire (ou de Monte-Carlo) dans l'ensemble canonique en diminuant lentement la température du thermostat afin de trouver une structure stable. Le système est ensuite réchauffé de manière à sortir du bassin que l'on vient d'explorer puis refroidi de nouveau dans le but de déterminer un nouvel isomère. On reproduit ce mécanisme un grand nombre de fois et ces structures sont enfin optimisées localement en espérant que l'une d'entre elles soit le minimum global.

Il existe un très grand nombre d'autres méthodes permettant ce type d'exploration, chacune a ses avantages et ses inconvénients. On peut citer les méthodes à déformation de surface (Bassin Hopping, métadynamique, ...) et les algorithmes génétiques qui sont également parmi les plus utilisés.

Le problème d'ergodicité est également récurrent dans toutes ces méthodes d'optimisation globale. En principe, on ne peut être assuré d'avoir trouvé le minimum global qu'au bout d'un temps de simulation infini (nombre d'itérations infini). Il est important

de favoriser une méthode ayant le moins de problèmes d'ergodicité afin de minimiser le risque de ne pas obtenir la structure la plus stable. Afin d'éviter ce type de problèmes, il est fortement conseillé d'utiliser plusieurs approches de recherche combinant optimisation globale et locale et d'effectuer en parallèle différentes simulations sur le même système.

Dans le contexte des agrégats moléculaires où la surface d'énergie potentielle a de nombreux degrés de liberté et contient un grand nombre d'isomères, l'algorithme PTMC couplé à des trempes régulières s'avère un très bon choix et a souvent été utilisé dans le cadre de la recherche de structures stables dans ce type de systèmes. De plus, nous verrons que pour les agrégats les plus gros, un modèle paramétré, moins gourmand d'un point de vue numérique que les approches décrites au chapitre 2, a été développé pour le calcul de l'énergie potentielle. Une stratégie multi-méthodes a été utilisée au cours de ce travail, c'est une combinaison d'algorithmes d'exploration globale de la PES définie par ce modèle paramétré et d'optimisation locale à partir des modèles DFTB et DFTB-VBCI. Elles sont généralement assez efficaces mais dépendent fortement de la qualité de la surface approximée. Cette approche est détaillée dans la section 4.4.

Chapitre 4

Propriétés structurales et énergétiques à l'état fondamental

Dans ce chapitre, nous cherchons à déterminer les géométries ou les structures particulières des agrégats neutres et cationiques de PAH telles que la structure la plus stable (minimum global) et les structures métastables (minima locaux). Il est possible, à partir de ces structures, de dériver un certain nombre de propriétés comme les énergies de liaison ou encore les potentiels d'ionisation.

Après une discussion sur l'état fondamental du monomère et de ses spécificités (effet Jahn-Teller dans le cas du benzène (C_6H_6) et du coronène ($C_{24}H_{12}$) cationique), nous considérerons les agrégats de PAH en nous limitant à l'espace des structures formant une pile de molécules superposées. Ces structures mono-dimensionnelles sont intéressantes afin de mieux comprendre les interactions se produisant au sein de ces agrégats. Enfin, nous nous intéresserons aux propriétés structurales des agrégats libres de pyrène ($C_{16}H_{10}$), c'est-à-dire en phase gaz (sans contrainte géométrique). Ici, l'utilisation de l'algorithme PTMC (cf. chapitre 3) combiné à la méthode DFTB-VBCI (cf. chapitre 2) permettra une exploration globale de la surface d'énergie potentielle de ces systèmes jusqu'à la dizaine de molécules.

4.1 Les monomères

L'étude des molécules seules, les monomères, est une première étape essentielle pour l'étude des agrégats. Elle permet, d'une part, de connaître et de déterminer les propriétés des briques élémentaires constituant les agrégats et, d'autre part, de valider la méthode utilisée (DFTB) en confrontant les résultats à des calculs de plus haut niveau de théorie, nombreux sur les monomères.

4.1.1 Les neutres

Les PAH ne présentent pas nécessairement de symétries particulières en dehors du plan moléculaire (groupe de symétrie C_s). Cependant, certains PAH souvent étudiés appartiennent à des groupes de symétrie plus élevés : les groupes D_{6h} (benzène, coronène, ...), D_{2h} (naphthalène, pyrène, ...), C_{2v} (phénanthrène, ...), etc.

La symétrie D_{6h} du benzène, ainsi que du coronène neutre, implique des dégénérescences d'énergies orbitales spécifiques aux groupes cycliques (dégénérescences d'ordre 2) qui affectent, en particulier, les deux plus hautes orbitales moléculaires occupées (HOMO). La dégénérescence de la HOMO est responsable de l'effet Jahn-Teller pour les cations dans ces molécules et sera discuté plus précisément dans la suite. Le pyrène, quant à lui, appartient au groupe de symétrie D_{2h} ayant une HOMO non-dégénérée.

La géométrie optimisée et les orbitales les plus hautes énergétiquement de ces molécules sont représentées sur les figures 4.1 (benzène), 4.2 (pyrène) et 4.3 (coronène). Les représentations de ces orbitales ont été générées à partir de résultats obtenus par la DFTB. Notons qu'en principe, il n'est pas possible de visualiser directement la densité électronique à partir de la DFTB qui repose sur un modèle matriciel paramétré et ne fait pas explicitement appel à une base de fonctions analytiques. Un outil de visualisation des orbitales moléculaires a été développé, au cours de cette thèse, combinant les coefficients obtenus avec la DFTB et des orbitales atomiques déterminées par un calcul indépendant (développement sur une base de gaussiennes). Ces orbitales sont donc des représentations essentiellement qualitatives.

D'une manière générale, les structures des PAH neutres obtenues par la méthode DFTB sont très proches de celles obtenues par des calculs de haut niveau de théorie. A titre d'exemple, le tableau 4.1 récapitule les distances interatomiques obtenues dans le cas du benzène neutre par différentes méthodes. On note une légère surestimation des distances déterminées par la méthode DFTB, celle-ci est toujours présente et est du même ordre de grandeur dans les cas du pyrène et du coronène^[71,225].

	SCC-DFTB	CASPT2	CCSD(T)
CC	1.393	1.386 ^a	1.391 ^b
CH	1.102	1.081 ^a	1.080 ^b

TABLE 4.1 – Distances interatomiques du monomère de benzène. ^aValeurs théoriques calculées en CASPT2 (le détail du calcul est précisé dans l'article présenté au chapitre 5). ^bValeurs théoriques calculées en CCSD(T) extraites de Gauss et Stanton^[226] et Pieniazek *et al.*^[141].

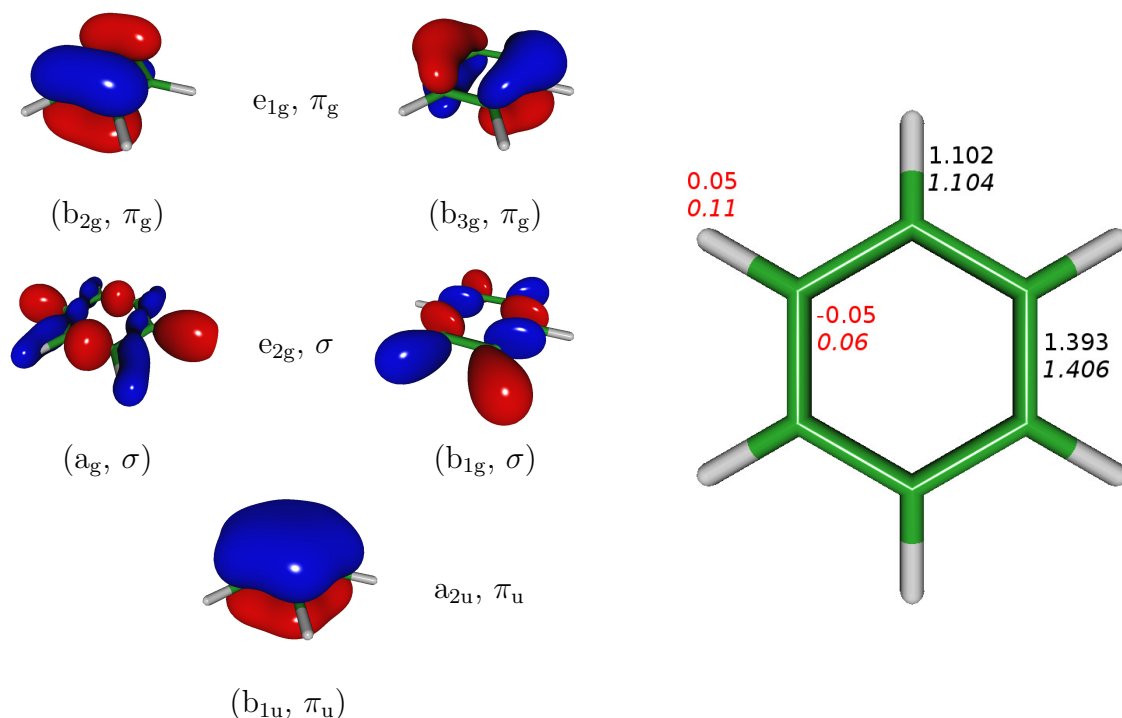


FIGURE 4.1 – A gauche : Représentation des 5 orbitales moléculaires occupées les plus hautes du benzène neutre calculées en DFTB (énergies croissantes de bas en haut). Les noms des symétries des orbitales sont donnés pour la géométrie du neutre (D_{6h}) et du cation (D_{2h} , entre parenthèses). A droite : Distances inter-atomiques (noir) et charges atomiques de Mulliken (rouge) du benzène optimisé neutre et cationique (italique).

4.1.2 Les cations

Problème de l'effet Jahn-Teller

Le déterminant fondamental d'un monomère cationique est, en général, obtenu en retirant un électron de la HOMO de la molécule neutre. Lorsque cette orbitale est dégénérée, l'état fondamental du cation est, en conséquence, également dégénéré pour cette géométrie. En raison de la symétrie de la molécule, aucun couplage n'est possible entre ces différentes configurations dégénérées : c'est un point d'intersection conique. La prise en compte de la relaxation géométrique déforme la structure de la molécule, ce phénomène est l'effet Jahn-Teller. La symétrie est brisée et lève la dégénérescence des états de l'ion.

Pour le benzène neutre de symétrie D_{6h} , l'état fondamental est un état ${}^1A_{1g}$. Pour le cation à cette structure, on obtient un état dégénéré ${}^2E_{1g}$. La déformation Jahn-Teller brise la symétrie D_{6h} et conduit à deux états différents de symétrie D_{2h} : les états ${}^2B_{2g}$ et ${}^2B_{3g}$.

Dans la symétrie D_{6h} (ou à une géométrie proche), cet effet peut faire apparaître des problèmes de convergence au niveau de la résolution auto-cohérente des équations SCC-

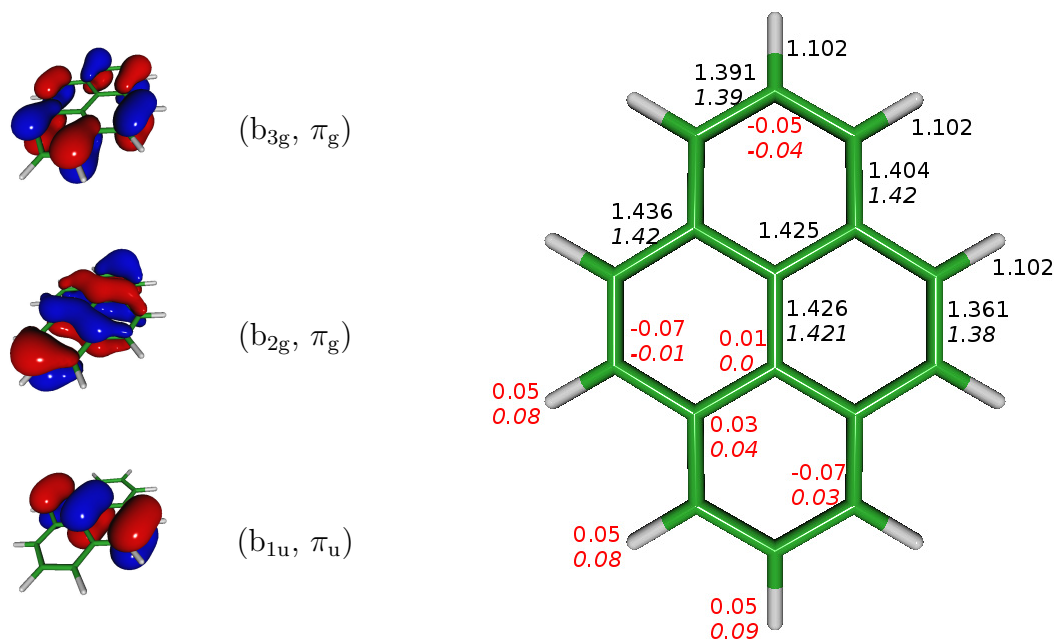


FIGURE 4.2 – À gauche : Représentation des 3 orbitales moléculaires occupées les plus hautes du pyrène neutre calculées en DFTB (énergies croissantes de bas en haut). Les noms des symétries des orbitales sont donnés pour la géométrie du neutre (D_{2h}). À droite : Distances inter-atomiques (noir) et charges atomiques de Mulliken (rouge) du pyrène optimisé neutre et cationique (italique).

DFTB. En effet, l'orbitale moléculaire la plus haute, occupée par un seul électron (SOMO pour *Singly Occupied Molecular Orbital*), se stabilise au cours d'un cycle SCC croisant ainsi l'orbitale inférieure, occupée quant à elle par deux électrons. La génération du déterminant de Slater se faisant par énergies orbitales croissantes, la nature de la SOMO bascule en permanence, ce qui provoque de grandes fluctuations au niveau des charges atomiques, et ne permet pas d'assurer la convergence. Ce problème est évidemment lié à l'approximation mono-électronique dans le traitement d'un problème à deux états, la nature du déterminant de l'état fondamental changeant de part et d'autre de l'intersection conique. Plusieurs solutions ont été apportées dans le but de corriger ce problème :

(i) Afin de préserver la continuité de la densité électronique au cours de la convergence, une solution consiste à générer le déterminant de Slater, non plus par énergies orbitales croissantes, mais en s'assurant de la continuité en nombre d'occupation d'une orbitale (lorsqu'il y a croisement d'orbitales). Il faut pour cela suivre les OM d'un cycle à l'autre, par exemple en réalisant une projection sur les OM du cycle précédent ou en repartant de ces dernières pour résoudre l'équation séculaire par perturbation. Cet algorithme ne garantit pas nécessairement une convergence vers l'état fondamental.

(ii) Une seconde solution consiste à utiliser une fonction d'occupation fractionnaire

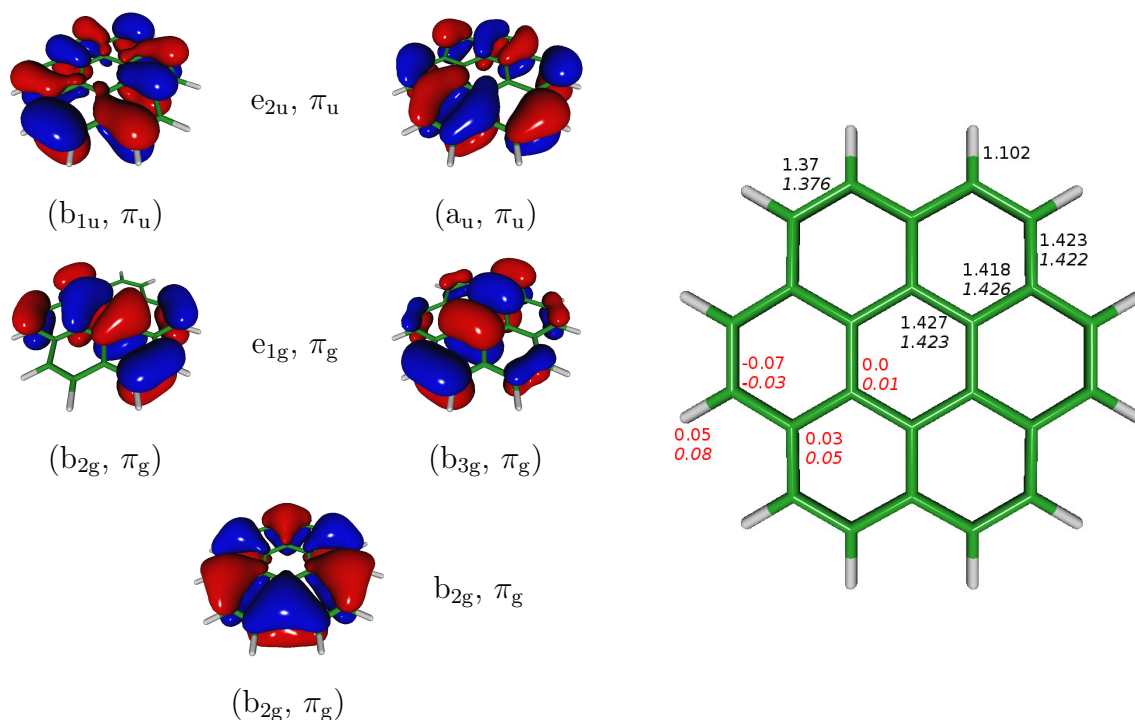


FIGURE 4.3 – A gauche : Représentation des 5 orbitales moléculaires occupées les plus hautes du coronène neutre calculées en DFTB (énergies croissantes de bas en haut). Les noms des symétries des orbitales sont donnés pour la géométrie du neutre (D_{6h}) et du cation (D_{2h} , entre parenthèses). A droite : Distances inter-atômiques (noir) et charges atomiques de Mulliken (rouge) du coronène optimisé neutre et cationique (italique).

comme la fonction de Fermi pour les orbitales :

$$n_i = \frac{g_i}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_F}{k_B T_F}\right) + 1} \quad (4.1)$$

avec g_i la dégénérescence de l'orbitale i et ε_i son énergie, T_F la température de Fermi et ε_F le niveau de Fermi correspondant à la moyenne énergétique entre la HOMO et l'orbitale virtuelle la plus basse (LUMO). En pratique, ceci résout le problème en occupant toutes les orbitales permettant ainsi, lorsqu'elles se croisent, de préserver une forme de continuité au niveau de la densité électronique.

(iii) Enfin, une solution moins contraignante est de forcer l'occupation des orbitales dégénérées avec $n_{\text{HOMO}} = n_{\text{HOMO}-1} = 1.5$. Cette solution permet d'intégrer les deux orbitales simultanément dans un hamiltonien mono-électronique avec la même occupation.

Les deux premières solutions engendrent de nombreux problèmes supplémentaires dans le cas des agrégats. Dans le cadre du modèle DFTB-VBCI, lorsque l'on brise la symétrie D_{6h} , il est nécessaire de prendre en compte plusieurs configurations pour une descrip-

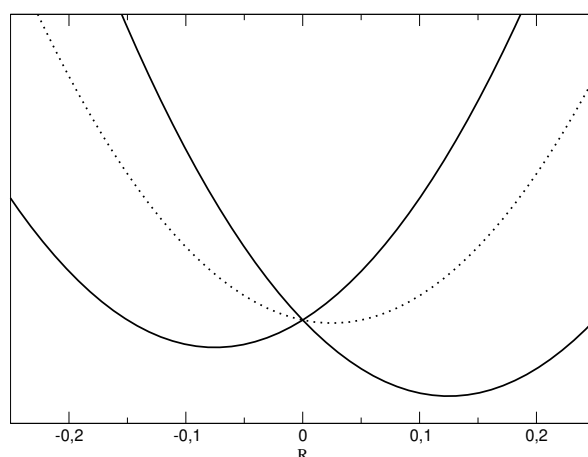


FIGURE 4.4 – Déformation Jahn-Teller...

tion correcte de l'état fondamental (les intégrales de saut et de recouvrement entre les différentes configurations ne sont pas identiques). Or, un calcul auto-cohérent de ces configurations n'est pas possible lorsque celles-ci sont de même symétrie. En effet, les orbitales se mélangent via la procédure SCC et le résultat converge systématiquement vers la configuration la plus basse. C'est donc la solution (iii) qui sera utilisée dans la suite. Cette solution nous offre la possibilité de prendre en compte les deux configurations dégénérées ou quasi-dégénérées dans la base de l'IC (malgré les effets de moyenne) en évitant les problèmes de convergence.

Structures et énergies

Les distances inter-atomiques et les charges atomiques de Mulliken pour les structures optimisées des monomères cationiques sont représentées sur les figures 4.1 (benzène), 4.2 (pyrène) et 4.3 (coronène). La structure des cations est faiblement modifiée par rapport à celle des neutres. Les distances inter-atomiques sont légèrement plus grandes, on passe ainsi de 1.393 Å à 1.406 Å entre atomes de Carbone et de 1.102 Å à 1.104 Å pour les liaisons CH. L'amplitude des variations des distances est de plus en plus faible lorsque la taille de la molécule augmente, avec une amplitude maximale de 0.008 Å, dans le cas du coronène.

Un effet comparable est observé au niveau de la localisation de charge. Les variations de charges atomiques, entre le neutre et le cation, affecte principalement les atomes externes (pourtour de la molécule) passant ainsi, dans le benzène, de -0.05 à 0.06 pour le

Carbone et de 0.05 à 0.11 pour l'Hydrogène. Cependant, en raison de l'augmentation du nombre d'atomes avec la taille des molécules, on observe que plus la molécule est grande, moins cette variation est importante, la charge se répartissant sur un plus grand nombre d'atomes. A titre de comparaison, dans le cas du coronène, on passe de -0.07 à -0.03 pour les atomes de Carbone externes et de 0.05 à 0.08 pour les atomes d'Hydrogène.

Le potentiel d'ionisation (IP) correspond au minimum d'énergie nécessaire pour arracher un électron. On distingue le potentiel d'ionisation vertical, différence d'énergie potentielle à la structure d'équilibre du neutre, correspondant à l'approximation Franck-Condon, et le potentiel d'ionisation adiabatique, différence d'énergie entre les structures relaxées sur chacune des deux surfaces, correspondant à l'énergie minimale qu'il faut fournir au système pour le ioniser. Ils sont donc définis comme suit :

$$\text{IP}_{\text{vert}} = E^0(\mathbf{R}^0) - E^+(\mathbf{R}^0) \quad (4.2)$$

$$\text{IP}_{\text{adia}} = E^0(\mathbf{R}^0) - E^+(\mathbf{R}^+) \quad (4.3)$$

avec $E^+(\mathbf{R})$ et $E^0(\mathbf{R})$ les énergies respectives du cation et du neutre à la géométrie \mathbf{R} , avec \mathbf{R}^0 la structure la plus stable du neutre et \mathbf{R}^+ celle du cation.

Les IP ainsi calculés sont représentés sur la figure 4.5 et résumés dans le tableau 4.2. On observe une diminution de ceux-ci avec la taille des molécules. La différence entre IP adiabatiques et verticaux traduit l'effet de la relaxation des cations (partant de la géométrie des neutres). Dans les cas étudiés, celle-ci est très faible et l'IP vertical est presque confondu avec l'IP adiabatique. On note également que cette différence diminue très légèrement avec la taille des PAH. Ce phénomène est dû à une plus faible relaxation géométrique des molécules lorsqu'elles sont grandes car l'électron retiré est délocalisé sur l'ensemble de la molécule et l'ionisation a moins d'impact géométrique que dans les petites molécules.

	SCC-DFTB			B3LYP/6-31+G* ^a			Exp. ^b
	Vert.	Adia.	Δ	Vert.	Adia	Δ	
Benzène	10.19	10.15	0.04	9.19	9.05	0.14	9.24
Pyrène	8.03	7.97	0.06	7.14	7.07	0.07	7.42
Coronène	7.83	7.82	0.01	7.08	7.02	0.06	7.29

TABLE 4.2 – Potentiels d'ionisation verticaux, adiabatiques et différences entre les IP (Δ) en eV des monomères de benzène, pyrène et coronène. ^a Valeurs théoriques extraites de la banque de données PAH^[71]. ^b Valeurs expérimentales extraites de la banque de données NIST^[227].

Les IP obtenus avec la DFTB sont globalement surestimés par rapport aux valeurs

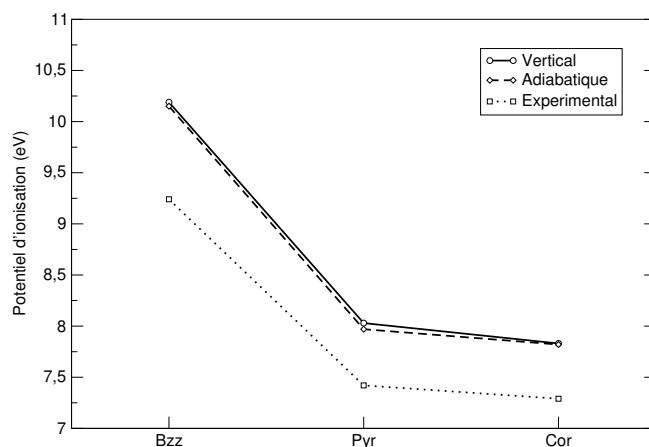


FIGURE 4.5 – Potentiels d’ionisation verticaux (trait plein) et adiabatiques (tirets) en eV des monomères de benzène, pyrène et coronène. Les données expérimentales sont extraites de la banque de données NIST^[227].

théoriques de la DFT et par rapport aux valeurs expérimentales. Ce phénomène déjà observé pour les PAH au cours de précédents travaux^[78]. Les nombreuses approximations liées à la DFTB sont autant de causes probables pouvant provoquer cette erreur (utilisation d’une base minimale d’orbitales atomiques, pas de couplage entre orbitales sur site, ...).

Il est possible de prendre en compte l’effet Jahn-Teller avec la solution (i) décrite plus tôt (cf. 4.1.2). A la géométrie du neutre et malgré sa symétrie D_{6h} , le calcul à partir de cette solution donne deux états dégénérés de symétrie électronique D_{2h} . Ceci est, en principe, physiquement faux car l’hamiltonien doit commuter avec les opérateurs de symétrie des noyaux de symétrie D_{6h} . Cependant, leurs énergies restent dégénérées et sont un peu plus élevées que lorsque l’on converge vers la densité moyenne, l’IP vertical est alors légèrement plus grand (10.23 eV au lieu de 10.19 eV pour le benzène).

La relaxation de l’état ${}^2B_{2g}$ mène à la structure dite *acute* correspondant au minimum global du benzène cationique avec une stabilisation de -0.129 eV par rapport à la structure du neutre. La relaxation sur l’état ${}^2B_{3g}$, conduisant à une structure dite *obtuse*, est un état métastable du benzène cationique de stabilisation de -0.119 eV. Ce résultat est en bon accord avec les calculs EOM-IP-CCSD(T) réalisés par Pieniazek *et al.*^[141] prédisant une stabilisation de -0.178 eV pour la structure *acute* et de -0.176 eV pour la structure *obtuse* par rapport à la géométrie du neutre. La figure 4.6 présente ces deux structures et

un très bon accord sur les angles et les distances inter-atomiques est également observé.

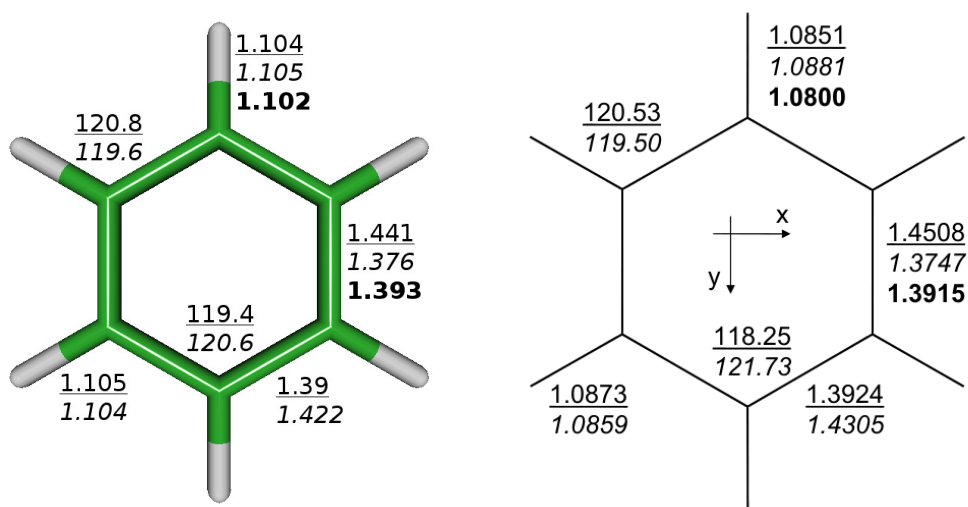


FIGURE 4.6 – Structure relaxée du benzène cationique (structure *acute* dans l'état ${}^2B_{2g}$ en souligné et structure *obtuse* dans l'état ${}^2B_{3g}$ en italique) et du benzène neutre en gras. Comparaison avec les structures obtenues en EOM-IP-CCSD(T)^[141] à droite.

L'énergie de chacun de ces états est plus basse que dans le cas du calcul imposant la dégénérescence des orbitales, l'IP adiabatique diminue (passant de 10.15 eV à 10.10 eV pour le benzène) alors que l'IP vertical augmente. La différence entre les IP est en conséquence plus importante (~ 0.13 eV) et correspond à une relaxation plus forte brisant la symétrie D_{6h} pour une symétrie D_{2h} . En toute rigueur, une interaction de configuration devrait être réalisée entre ces deux états ce qui ne peut être fait car le terme de couplage dans l'IC n'est pas connu.

4.2 Spécificité du modèle utilisé pour les agrégats de PAH

4.2.1 Choix des charges atomiques

Comme nous l'avons vu au chapitre 2 (section 2.2.2), plusieurs définitions de charges sont possibles en DFTB. Rapacioli *et al.*^[128] ont montré que, dans les dimères neutres, l'utilisation des charges CM3 permet d'obtenir des structures cohérentes avec les calculs de référence et les résultats expérimentaux. Cependant, l'utilisation de ces charges devient de moins en moins cruciale à mesure que la taille des PAH augmente. La correction apportée par les charges CM3 dans le cas du pyrène ou du coronène est en effet minime. Leur impact sur la structure des agrégats en phase gaz sera discuté dans la partie traitant des

dimères (cf. 4.4.1). Le modèle DFTB-VBCI ayant en outre été validé avec l'utilisation des charges de Mulliken, le choix de ces charges s'est imposé, par nécessité de cohérence entre les calculs réalisés sur les cations (DFTB-VBCI) et sur les neutres (DFTB).

4.2.2 Choix de la base dans l'interaction de configuration

En pratique, dans un dimère cationique de benzène $[(C_6H_6)_2]^+$, quatre configurations électroniques doivent être au minimum considérées pour décrire la localisation de la charge sur les deux molécules. La configuration $[(C_6H_6)^+ - (C_6H_6)]$ est d'abord calculée de manière auto-cohérente à l'aide de la DFTB sous contrainte de charge en considérant une occupation de 1.5 électron pour chacune des deux HOMO. A partir des orbitales ainsi obtenues, deux déterminants de Slater peuvent être générés comme indiqué sur la figure 4.7.

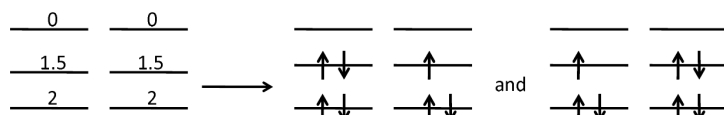


FIGURE 4.7 – Construction des deux déterminants de Slater (à droite) à partir des orbitales moléculaires obtenues avec une occupation forcée à 1.5 pour la HOMO dégénérée (à gauche).

La matrice d'interaction de configuration à diagonaliser est alors une matrice 4×4 dans le cas du dimère de benzène, se généralisant à une matrice $2N \times 2N$ pour un agrégat composé de N molécules. Les couplages entre les configurations portant la charge sur la même molécule sont nulles en raison de l'orthogonalité des OM. En revanche, lorsque la charge n'est pas localisée sur la même molécule, les termes de couplage ne sont généralement pas égaux entre eux, la déformation Jahn-Teller peut alors réapparaître au niveau de l'IC.

4.3 Les empilements de PAH

On étudie à présent le cas des piles de PAH : les molécules sont superposées suivant un axe perpendiculaire aux plans des molécules (cf. figure 4.8). Ce système simple permet d'étudier la compétition entre délocalisation de charge et relaxation géométrique dans un modèle mono-dimensionnel. De plus, les petits agrégats de PAH neutres forment préférentiellement des piles^[140] (jusqu'à 6 molécules dans les agrégats neutres de pyrène et jusqu'à 8 molécules pour le coronène) et les systèmes cationiques empilés sont susceptibles d'être formés dans ces géométries suite à l'ionisation des agrégats neutres. Il

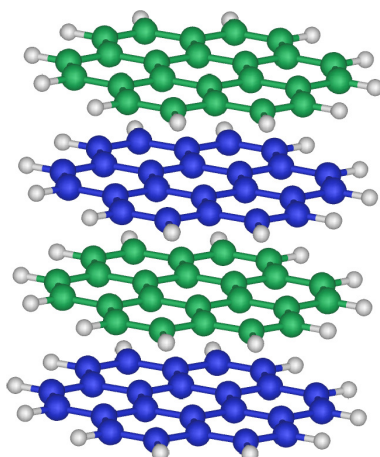


FIGURE 4.8 – Exemple de structure en pile pour 4 molécules de coronène.

s'agit également d'un bon prototype pour l'étude du transfert de charge dans les fils moléculaires. La discussion porte, dans un premier temps, sur les piles de coronène puis, dans un second temps, une brève comparaison avec le pyrène sera effectuée afin d'établir l'influence de la taille des PAH sur les propriétés des piles.

Ces systèmes mono-dimensionnels (uniaxial) sont étudiés dans l'approximation des molécules rigides où seules les distances intermoléculaires sont relaxées. Les molécules sont à la structure optimisée du monomère neutre et non du cation car, comme nous le verrons, les molécules ne portent jamais plus d'une demi-charge. De plus, dans les grands agrégats, les molécules sont majoritairement neutres. Le choix de la géométrie du neutre permet donc de minimiser les effets dus à la relaxation intramoléculaire.

4.3.1 Cas du coronène

Dans une pile neutre de coronène, les distances intermoléculaires entre proches voisins varient très peu, allant de 3.32 Å au cœur de la pile à 3.34 Å pour les molécules des extrémités. Ces distances sont plus petites que la distance intermoléculaire obtenue pour le dimère neutre (3.35 Å).

La figure 4.9 représente l'énergie d'évaporation (ou de dissociation) d'un monomère, définie comme l'énergie qu'il faut fournir pour retirer une molécule de la pile et notée E_d , ainsi que l'énergie de liaison E_b , en fonction du nombre d'unités dans la pile. Dans le cas des agrégats neutres, elles sont exprimées comme suit :

$$E_d(N) = E_{N-1} + E_1 - E_N \quad (4.4)$$

$$E_b(N) = NE_1 - E_N \quad (4.5)$$

avec E_N l'énergie relaxée d'un agrégat neutre de N molécules. L'énergie d'évaporation

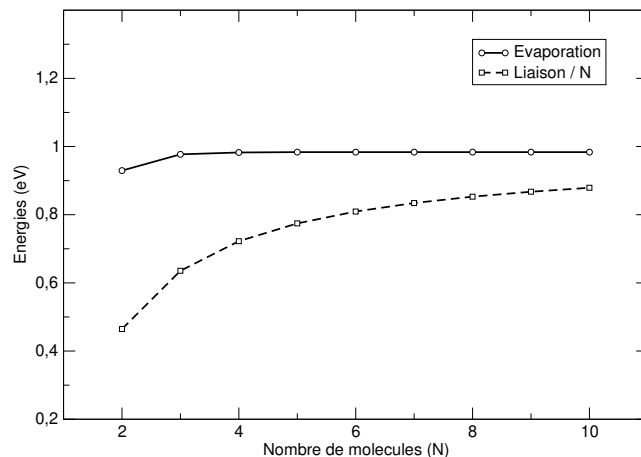


FIGURE 4.9 – Energies d'évaporation d'un monomère (trait plein) et de liaison par molécule (tirets) en fonction du nombre de molécules dans la pile neutre.

tend rapidement vers une constante pour $N \geq 3$ ($E_d \simeq 983.5$ meV). En effet, les contributions à l'énergie (répulsion, polarisation, dispersion et Coulomb) deviennent très faibles au-delà de 6.5 Å, ce qui correspond aux seconds voisins dans une pile (i.e. si on retire la molécule la moins liée à l'extrémité de la pile, on retire principalement son interaction avec ses 2 plus proches voisins, ce qui est presque constant au-delà de 3 unités par pile). L'énergie de liaison rapportée au nombre de molécules tend vers cette même constante.

Partant des géométries obtenues pour les piles neutres, la relaxation des distances intermoléculaires dans le cas des cations entraîne une forte diminution des distances au centre de la pile (de 3.18 Å dans le dimère à 3.22 Å dans le décimère). Parallèlement, pour les agrégats de plus de 4-5 molécules, les distances aux extrémités diffèrent peu de celles observées dans les neutres (~ 3.33 Å). La figure 4.10 représente la distribution des distances intermoléculaires entre plus proches voisins en fonction du nombre d'unités de la pile.

Pour des piles avec distances intermoléculaires constantes, il a déjà été montré que la distribution de charge est maximale au centre de la pile et que les molécules aux extrémités restent pratiquement neutres^[1]. La relaxation intermoléculaire dans une pile de PAH superposés tend à concentrer encore plus fortement la charge sur les molécules centrales (ceci est cohérent avec des distances intermoléculaires proches de celles du dimère chargé au centre de la pile et proches du dimère neutre à ses extrémités). La figure 4.11

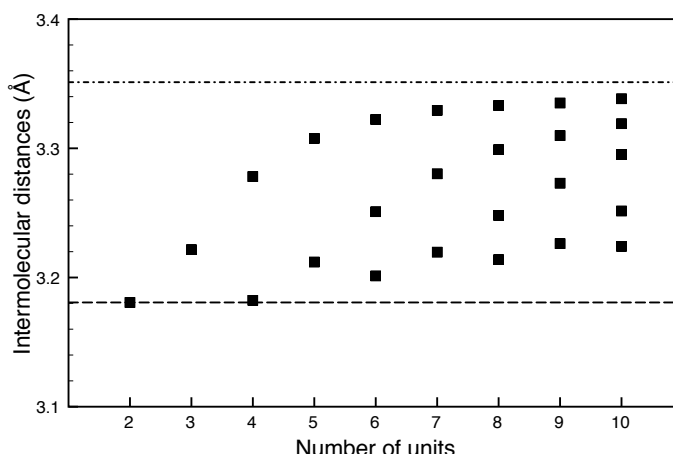


FIGURE 4.10 – Distributions des distances intermoléculaires entre plus proches voisins dans des piles de coronène relaxées. Les courbes horizontales indiquent la distance intermoléculaire dans le dimère neutre (tirets-points) et cationique (tirets).

(à gauche) montre, de l'octamère au décimère, l'influence de la relaxation des distances intermoléculaires sur la localisation de la charge dans l'agrégat. L'extension de la charge sur un nombre limité de fragments peut être quantifiée à l'aide d'un critère de localisation de la charge :

$$\lambda_N = \exp \left[- \sum_{i=1}^N q_i \ln q_i \right] \quad (4.6)$$

Si la charge est complètement délocalisée sur les différents fragments (ou équirépartie), on a $\lambda_N = N$. Si, à l'inverse, la charge est complètement localisée sur une seule molécule alors $\lambda_N = 1$. Ce critère met en évidence le phénomène de concentration de la charge avec la relaxation géométrique en partant de la structure d'une pile neutre.

Plusieurs facteurs sont à l'origine de ces effets de localisation de charge et de la diminution des distances intermoléculaires sur un nombre limité de molécules au cœur de la pile. Qualitativement, la matrice d'IC à diagonaliser se rapproche d'une matrice tridiagonale (en ne gardant que les termes de saut t entre premiers voisins et avec des éléments diagonaux égaux ε) ayant pour propriété d'avoir des valeurs propres E_k et des vecteurs propres \mathbf{x}_k distribués suivant une enveloppe sinusoïdale tels que

$$E_k = \varepsilon - 2t \cos \left(\frac{k\pi}{n+1} \right) \quad (4.7)$$

$$\mathbf{x}_k = \left\{ \sin \left(\frac{k\pi}{n+1} \right), \dots, \sin \left(\frac{jk\pi}{n+1} \right), \dots, \sin \left(\frac{nk\pi}{n+1} \right) \right\} \quad (4.8)$$

avec n la dimension de la matrice et j la $j^{\text{ème}}$ composante du vecteur propre. La distri-

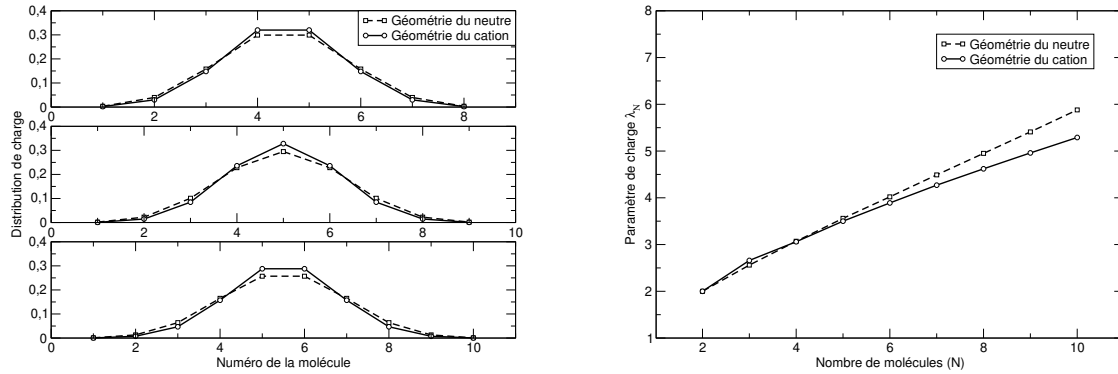


FIGURE 4.11 – A gauche : Distribution de la charge dans une pile de coronène de 8 (haut), 9 (milieu) et 10 (bas) molécules. A droite : Critère de localisation de la charge en fonction du nombre d'unités dans une pile de coronène cationique avec et sans relaxation.

bution de charge dans l'état fondamental correspond alors au carré des composantes du vecteur propre associé à la valeur propre la plus basse et a la forme d'un sinus carré. La charge est donc principalement localisée sur les molécules centrales ayant des poids plus importants. Cette localisation est amplifiée, d'une part, par les effets de polarisation atomique intermoléculaire entraînant une diminution des énergies pour les configurations dans lesquelles la charge est au centre de la pile et, d'autre part, par une réduction des distances intermoléculaires occasionnant une augmentation des termes de saut dans la matrice d'IC et donc une stabilisation par résonance de charge plus importante.

Au niveau énergétique, on définit, dans le cas des agrégats chargés, les énergies d'évaporation d'une molécule (neutre E_d^0 ou chargée E_d^+) et l'énergie de liaison E_b telles que :

$$\begin{aligned}
 E_d^0(N) &= E_N^+ - E_{N-1}^+ - E_1^0 \\
 E_d^+(N) &= E_N^+ - E_{N-1}^0 - E_1^+ \\
 E_b(N) &= E_N^+ - (N-1)E_1^0 - E_1^+
 \end{aligned}
 \tag{4.9}$$

où E_N^+ est l'énergie d'un agrégat cationique de N molécules et E_N^0 est l'énergie d'un agrégat neutre de N molécules. Sur la figure 4.12, l'énergie d'évaporation d'un monomère neutre est plus élevée que dans le cas des piles neutres du fait de la stabilisation importante de l'agrégat par résonance de charge et de l'énergie de polarisation. La convergence de l'énergie d'évaporation avec l'augmentation du nombre d'unités dans l'agrégat est plus lente que dans la pile neutre car la charge est délocalisée sur plus de 4-5 molécules. Pour un grand nombre de molécules, cette énergie tend vers la même limite que pour les piles

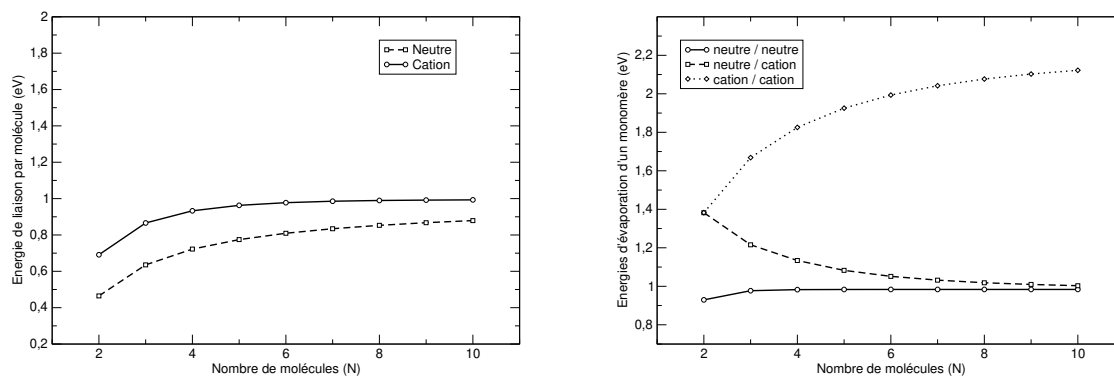


FIGURE 4.12 – Evolution, avec le nombre de molécules, de l'énergie de liaison (à gauche) et de dissociation (à droite) du monomère neutre et cationique dans une pile de coronène

neutres, cet effet peut être vu comme l'évaporation d'une molécule qui se trouve sur le bord de la pile et qui porte donc très peu de charge modifiant ainsi, à la marge, la stabilité du reste du système.

Les IP verticaux et adiabatiques (éq. 4.2) sont représentés sur la figure 4.13. L'énergie

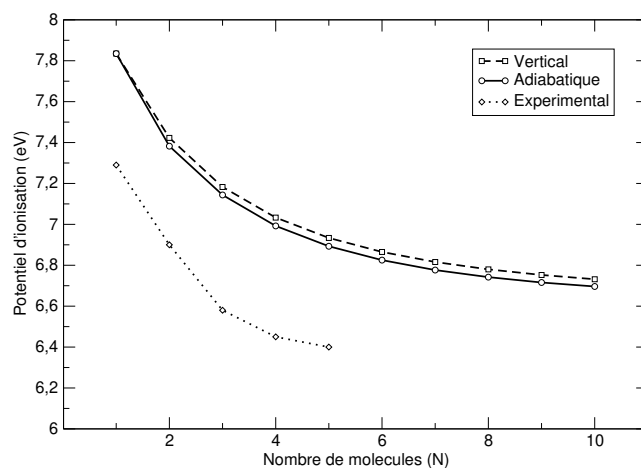


FIGURE 4.13 – Potentiels d'ionisation vertical et adiabatique en fonction du nombre de molécules dans une pile de coronène. Données expérimentales obtenues dans le cadre de l'ANR GASPARIM (cf. 1.3.2).

nécessaire pour arracher un électron décroît avec le nombre d'unités et tend vers une constante (limite presque atteinte pour des agrégats au-delà de 8 unités). L'écart entre IP vertical et adiabatique est presque constant quel que soit le nombre de molécules dans

l'agrégat, démontrant encore une fois la stabilisation des effets de relaxation avec la taille des agrégats. Dans les faits, quelle que soit la taille de l'agrégat, seul le cœur de 3-4 molécules (où la charge est localisée) se relaxe.

Une campagne de mesure à SOLEIL, dans le cadre de l'ANR GASPARIM, a permis de déterminer expérimentalement l'IP des agrégats de coronène en phase gaz jusqu'au pentamère. Il a été montré que, pour les petits agrégats de coronène, les structures théoriques les plus stables sont formées d'une pile^[140], il est donc possible de comparer qualitativement nos résultats aux IP expérimentaux. La figure 4.13 montre que l'erreur déjà observée sur les monomères (cf. 4.1.2) contamine les IP des agrégats provoquant un déplacement en énergie proche de celui du monomère soit environ 0.5 eV.

4.3.2 Cas du pyrène

Les propriétés des piles de pyrène montrent des tendances similaires à celles du coronène (cf. figure 4.14). Au niveau énergétique, on remarque que l'énergie d'évaporation d'un monomère dans les piles neutres de pyrène est presque 1.7 fois plus petite que dans les piles de coronène. Cet effet est directement lié au nombre d'atomes par molécule (26 pour le pyrène et 36 pour le coronène). En effet, la liaison intermoléculaire dans les agrégats neutres est dominée par les énergies de dispersion et par la répulsion de Pauli. En première approximation, ces contributions sont directement proportionnelles au nombre de liaisons interatomiques entre les différentes molécules (soit $36^2/26^2 \simeq 1.9$). Ces plus faibles contributions entraînent des distances intermoléculaires plus grandes, avec 3.37 Å pour le dimère à 3.35 Å pour les molécules au cœur du décimère (respectivement, 3.32 Å et 3.34 Å pour le coronène).

En revanche, c'est l'effet contraire qui est observé dans les piles cationiques de pyrène. Les distances intermoléculaires sont de 3.13 Å pour le dimère (3.18 Å pour le coronène) et varient dans le décimère de 3.18 Å entre les molécules centrales à 3.36 Å entre deux molécules à l'extrémité de la pile (de 3.22 Å à 3.33 Å pour le coronène). Le terme de saut dans la matrice d'IC fait intervenir un seul électron entre les HOMO des fragments, il est donc du même ordre que dans le cas du coronène. Par exemple dans le dimère, en négligeant les termes de polarisation qui contribuent de manière symétrique aux termes diagonaux, la résonance de charge stabilise l'agrégat de la même façon dans le coronène et dans le pyrène à distance équivalente. L'énergie de liaison des piles de pyrène étant plus faibles que celle du coronène, les distances intermoléculaires subissent plus fortement l'influence du terme de saut, leur diminution est donc plus importante. La relaxation géométrique est donc plus grande dans les piles de pyrène, la différence entre IP adiabata-

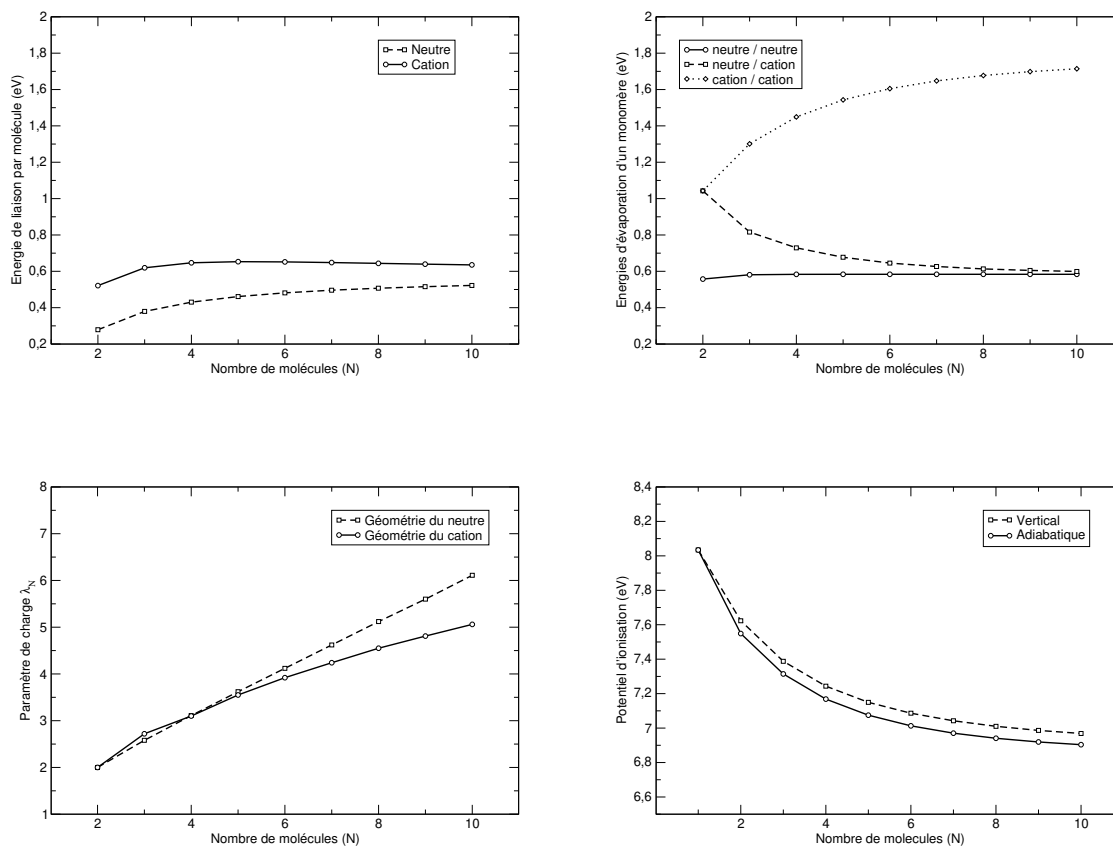


FIGURE 4.14 – Cas d’un empilement superposé de pyrène. En haut à gauche : énergies de liaison par molécule en eV dans une pile neutre et cationique. En haut à droite : énergie d’évaporation du monomère neutre et cationique sur une pile. En bas à gauche : critère de localisation de charge (éq. 4.6) pour les piles cationiques aux géométries neutres et relaxées. En bas à droite : potentiels d’ionisation vertical et adiabatique en fonction du nombre de molécules dans la pile.

tique et vertical est plus importante (passant de 0.1 eV pour le pyrène à 0.05 eV pour le coronène).

4.4 Les agrégats en phase gaz

La détermination des structures d’intérêt en phase gaz (comme les structures d’équilibre ou des états de transition) est bien plus complexe que dans le cas des empilements. L’utilisation d’algorithmes d’exploration globale (définis dans le chapitre 3) devient indispensable pour traiter ces systèmes de grande dimensionnalité. Il est par ailleurs nécessaire d’explorer correctement la surface d’énergie potentielle pour ne pas passer à côté de structures particulières. Un temps de calcul important pour les agrégats les plus gros ($N \gtrsim 5$)

nous a mené à développer un modèle paramétré combiné à une interaction de configuration. Ce modèle, présenté dans la suite, permet d'effectuer une première exploration globale sur une surface d'énergie potentielle approximée; un grand nombre de structures sont sélectionnées, dans le même temps, suivant des critères géométriques simples. Une exploration plus locale est ensuite réalisée avec le modèle DFTB-VBCI, décrit dans le chapitre 2. Cette procédure permet de réduire de manière significative les temps de calcul tout en préservant la qualité des résultats.

4.4.1 Les dimères

Dans cette partie, un intérêt particulier est porté aux dimères neutres et cationiques de benzène, pyrène et coronène. Une bonne partie des études *ab initio* et expérimentales servant de référence ont été réalisées sur de petits agrégats. Cette étape permet donc une évaluation de la qualité des modèles utilisés : pour la méthode DFTB, avec sa correction de dispersion dans les agrégats neutres ainsi que pour l'extension DFTB-VBCI dans les agrégats cationiques. Les structures les plus stables ont été obtenues par la méthode PTMC puis optimisées localement avec l'algorithme du gradient conjugué.

Les neutres

Concernant le benzène, des études antérieures montrent que de nombreux isomères existent dans une gamme d'énergie très faible de l'ordre de ~ 10 meV^[122-128]. Ces études montrent que la structure la plus stable est en forme de T, plus précisément la structure *Cs-over-bond*, quasiment dégénérée avec une structure *sandwich parallel displaced* (structure *sandwich* avec un léger déplacement dans le plan d'une molécule par rapport à l'autre). La structure superposée *sandwich eclipsed* correspond, quant à elle, à un point selle, tout comme la structure *sandwich twisted*. Toutes deux mènent à des structures de type *sandwich parallel displaced* au cours de leur relaxation.

Les différentes structures optimisées en DFTB sont représentées sur la figure 4.15. Il existe de nombreux isomères stables pour chacune de ces structures, seule la plus basse est représentée. En utilisant les charges de Mulliken, la structure la plus stable (a), avec une énergie de liaison de $E_b \simeq 0.162$ eV (soit ~ 3.75 kcal/mol), est une structure plane où les deux molécules de benzène se retrouvent côte à côte. Ce résultat n'est pas en accord avec les différentes études de référence. L'utilisation des charges CM3 permet d'améliorer les contributions électrostatiques de l'énergie qui sont alors du même ordre de grandeur que les interactions de Van der Waals^[128]. La stabilité des différentes familles du dimère de benzène est ainsi correctement décrite avec les charges CM3. Les structures de type *T-shaped* (c) sont, comme attendu, les plus stables. L'inversion énergétique de ces struc-

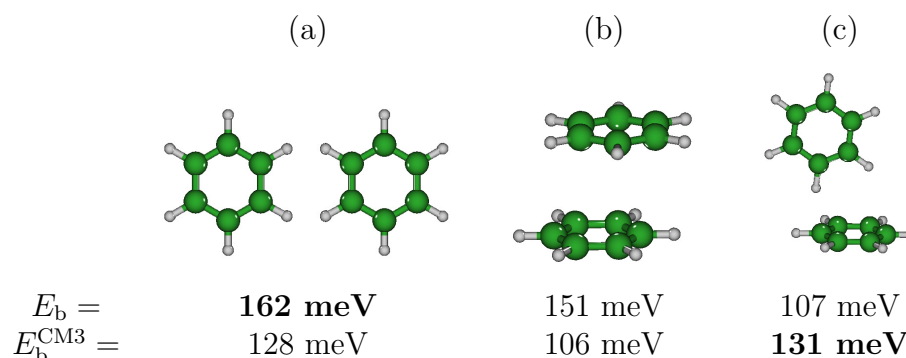


FIGURE 4.15 – Structures d'équilibre optimisées pour le dimère de benzène neutre. Les énergies de liaison obtenues avec les charges de Mulliken sont notées E_b et avec les charges CM3 E_b^{CM3} .

tures pose un problème évident si l'on souhaite, par exemple, déterminer des propriétés thermodynamiques sur les neutres ou encore dans le calcul du potentiel d'ionisation vertical faisant intervenir la structure des neutres. Il est donc préférable d'utiliser les charges CM3 pour décrire les agrégats neutres de benzène.

Les dimères de pyrène et de coronène ont été beaucoup moins étudiés dans la littérature^[110,128,131–136]. Toutefois, des calculs DFT-D (DFT avec correction empirique de la dispersion) et SAPT(DFT) (*Symmetry Adapted Perturbation Theory*) ont été réalisés dans le cas du pyrène^[128,136] et ont montré que la structure la plus stable est de type *sandwich*. Plus précisément, les deux molécules de pyrène sont superposées avec un angle de rotation des plans moléculaires d'environ 67° où l'axe de rotation passe par deux atomes de Carbone superposés du centre des deux molécules. On note la présence de nombreux isomères du même type. Les structures *T-shaped* ne sont plus compétitives avec les structures *sandwich* en raison d'une forte contribution de la dispersion. De même pour le dimère de coronène, de très rares études ont montré que les structures les plus stables sont de type *sandwich* avec un minimum global correspondant à une structure *sandwich parallel displaced*^[118,128,137]. Néanmoins, ce système manque de calculs de référence.

Les minima globaux obtenus en DFTB sont représentés sur la figure 4.16 pour le pyrène. En utilisant les charges de Mulliken, la structure la plus stable (a) obtenue correspond à une rotation des molécules dans le plan moléculaire avec un angle d'environ 40° et son axe de rotation passe par les centres de masse. On note également la présence de nombreux autres isomères de type *sandwich*. L'utilisation des charges CM3 ne change pas le type de la structure la plus stable, c'est toujours une structure *sandwich twisted* (b), mais elle présente un léger déplacement du centre de rotation ainsi qu'une rotation plus importante (67°). Les structures *T-shaped* (c) sont largement moins favorisées que dans le cas du dimère de benzène, peu importe le choix de la définition de charges. L'énergie

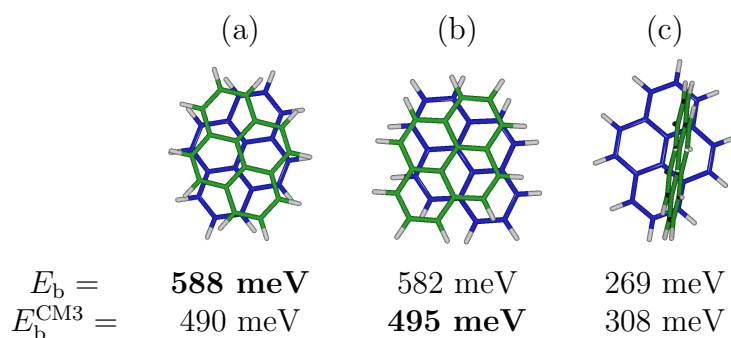


FIGURE 4.16 – Structures d'équilibre optimisées pour le dimère neutre de pyrène. Les énergies de liaison obtenues avec les charges de Mulliken sont notées E_b et avec les charges CM3 E_b^{CM3} .

de liaison des structures de type *sandwich* est plus élevée (~ 0.1 eV) avec les charges de Mulliken qu'avec les charges CM3; dans le cas des structures *T-shaped*, elle est cette fois légèrement plus faible (~ -0.04 eV). La différence d'énergie entre structures *sandwich* et *T-shaped* est ainsi de l'ordre de 0.32 eV lorsqu'on utilise les charges de Mulliken contre 0.19 eV avec les charges CM3. L'utilisation des charges de Mulliken aura donc tendance à favoriser légèrement les structures *sandwich* par rapport aux structures *T-shaped*.

Dans le cas du coronène, la structure la plus stable, obtenue avec les charges de Mulliken et les charges CM3, est de type *sandwich twisted*. L'énergie de liaison est toujours surestimée par l'utilisation des charges de Mulliken par rapport aux charges CM3 (de l'ordre de 0.13 eV).

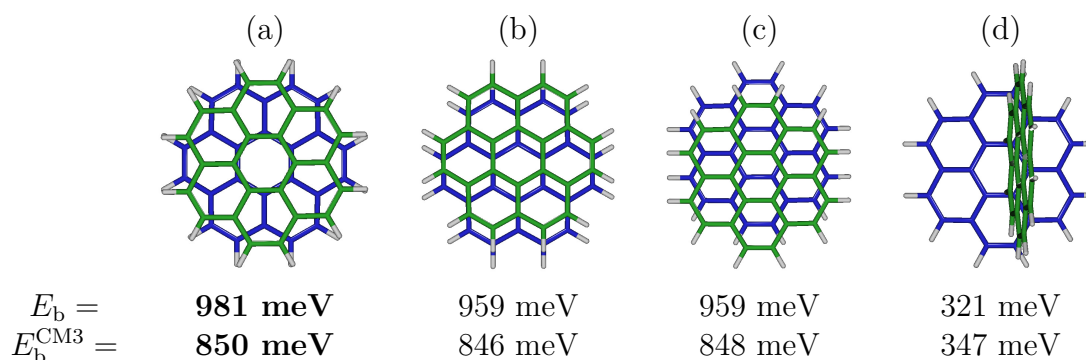


FIGURE 4.17 – Structures d'équilibre optimisées pour le dimère neutre de coronène. Les énergies de liaison obtenues avec les charges de Mulliken sont notées E_b et avec les charges CM3 E_b^{CM3} .

Dans les molécules plus grandes, l'augmentation du nombre d'atomes mis en jeu dans les interactions de dispersion (proportionnelles à N^2 , avec N le nombre d'atomes par molécule) est responsable d'une plus grande stabilisation des structures de type *sandwich*. Le terme électrostatique est alors généralement faible devant l'énergie de dispersion. Il peut permettre toutefois de différencier les différentes structures *sandwich* entre elles ainsi

que d'entraîner un léger déplacement des minima. Dans les structures de type *T-shaped*, ces deux contributions (électrostatique et dispersion) deviennent beaucoup plus faibles en raison de l'augmentation des distances intermoléculaires (avec la taille des PAH). Ces structures sont alors fortement défavorisées au profit des structures *sandwich*. L'utilisation des charges de Mulliken devient donc moins problématique avec des PAH de plus grandes tailles, tels que le pyrène ou le coronène. Il convient toutefois de rester vigilant dans le traitement d'agrégats de plus grande taille car les erreurs sans conséquence sur la géométrie du dimère peuvent prendre de l'importance par effet cumulatif.

Les cations

Dans le cas des agrégats ionisés, la situation est bien différente. Les interactions gouvernant la structure de ces agrégats changent de nature. D'une part, l'organisation des molécules contenant une fraction de la charge est régie par la résonance de charge entre les différents fragments. Celle-ci favorise un terme de saut important en compétition avec la répulsion liée à l'orthogonalisation des orbitales (la plus faible possible : effets stériques). Les molécules neutres s'organisent autour du cœur chargé de manière à maximiser la contribution entre polarisation et dispersion. L'ajout de ces nouvelles contributions à l'énergie diminue l'impact d'une mauvaise description des interactions électrostatiques (provoquée par les charges de Mulliken) et ce, même dans les agrégats de benzène. Nous n'utilisons plus, pour les cations, que les charges de Mulliken, cependant l'utilisation des charges CM3 pourrait inverser l'ordre énergétique des différentes structures quasi-dégénérées.

Le dimère de benzène cationique a été largement étudié au cours des quarante dernières années, notamment d'un point de vue expérimental^[46,47,126,141–143,228–230]. La structure la plus stable a longtemps fait l'objet d'une controverse. D'abord suspectée d'être une structure *sandwich* eclipsé de symétrie D_{6h} , puis une structure *sandwich parallel displaced* quasi-dégénérée avec une structure *T-shaped*. Une expérience a plus récemment montré que les structures *T-shaped* sont moins favorables que les structures *sandwich* et une étude théorique de haut niveau de calcul montra l'existence de deux minima appelés *slipped sandwich* (ou *S-sandwich*) et *displaced sandwich*^[142,147] (ou *D-sandwich*).

En DFTB-VBCI, la structure *T-shaped* n'est plus compétitive par rapport aux structures *sandwich*. En effet, l'intégrale de saut est, en première approximation, proportionnelle au recouvrement des HOMO de chaque sous-système, elle est donc bien plus faible que dans les structures de type *sandwich* avec une augmentation de l'énergie de liaison de l'ordre de ~ 0.8 eV par rapport au neutre. Ceci implique que les structures les plus

stables sont des structures de type *sandwich*. Elles sont représentées sur la figure 4.18. La différence d'énergie entre les différents minima est faible (~ 0.03 eV, du même ordre

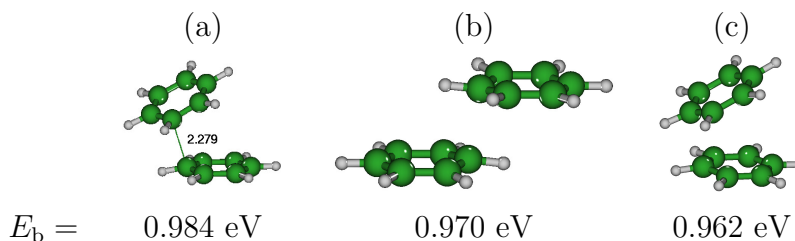


FIGURE 4.18 – Structures les plus stables dans le dimère cationique de benzène

de grandeur que dans les neutres). D'une manière générale, l'énergie de liaison est plus élevée dans le cas des cations que dans les agrégats neutres. Dans les structures *sandwich*, plus généralement, lorsque le centre d'inversion entre les fragments est préservé, la charge est répartie de manière égale entre les deux unités alors que dans les structures *T-shaped*, la charge se localise (à plus de 90%) sur un des fragments. Les distances inter-atomiques entre les deux molécules deviennent globalement plus faibles dans les dimères cationiques que dans les dimères neutres, la distance d'équilibre pour la structure *sandwich eclipsed* du benzène passant de 3.46 Å dans le neutre à 2.81 Å dans le cation.

Le dimère de pyrène cationique a été beaucoup moins étudié que le dimère de benzène^[145]. Les structures les plus stables obtenues pour cet agrégat sont représentées sur la figure 4.19. La structure la plus stable (a) est de type *sandwich twisted* avec un angle d'environ 57° entre les grands axes des molécules. On note l'apparition d'une légère courbure des molécules et une fluctuation importante des distances interatomiques entre les deux molécules (allant de 2.51 Å à 3.57 Å). Une autre structure (b), comparable en énergie ($\Delta E \simeq 0.06$ eV), est de type *sandwich parallel displaced* avec translation d'une molécule suivant le grand axe de 0.7 Å. Enfin, une troisième structure (c), beaucoup moins favorable, est celle où seuls les atomes de Carbone extérieurs des deux molécules sont superposés. Ces deux dernières structures préservent le caractère planaire des molécules de PAH. La stabilisation de l'espèce cationique est de l'ordre de 0.5 eV par rapport au neutre, légèrement plus faible que dans le cas du benzène. La distance intermoléculaire est plus grande que dans le dimère de benzène, l'intégrale de saut entre les différentes configurations diminue en conséquence et l'effet de la résonance de charge est plus faible. La distance d'équilibre dans la structure *sandwich eclipsed* passe de 3.38 Å, dans le dimère neutre, à 3.16 Å pour le dimère cationique.

La situation est similaire dans le cas du coronène, les structures *sandwich* sont beau-

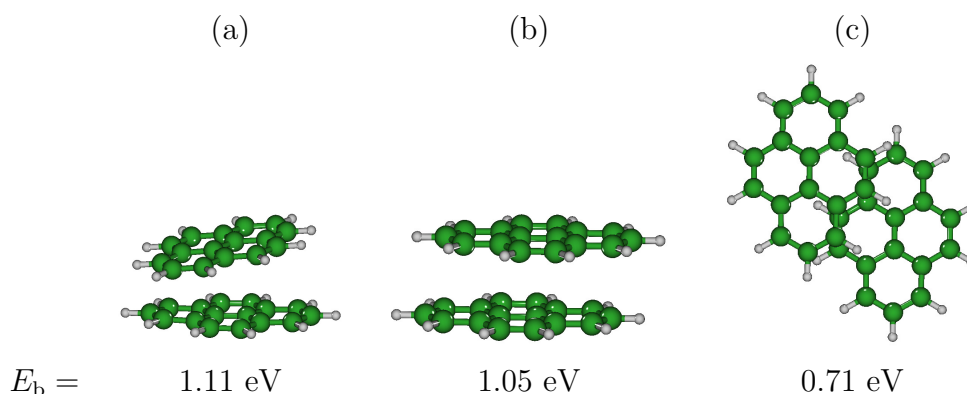


FIGURE 4.19 – Structures les plus stables obtenue pour le dimère cationique de pyrène

coup plus stables que les structures *T-shaped*. Elles sont représentées sur la figure 4.20. Les deux structures les plus stables (a) et (b) correspondent à des structures *sandwich parallel displaced* et sont quasi-dégénérées avec une différence d'énergie inférieure à 1 meV. Un isomère relativement proche en énergie ($\Delta E \sim 0.05$ eV par rapport au minimum global) est la structure *sandwich twisted* (c). Encore une fois, la forte stabilisation de l'espèce

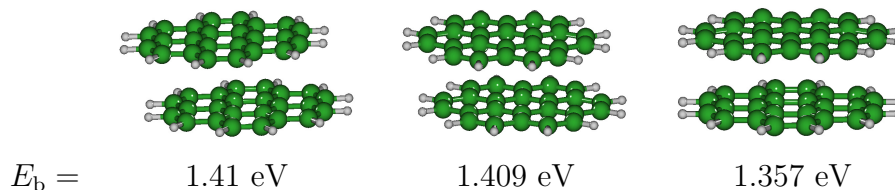


FIGURE 4.20 – Structures les plus stables obtenue pour le dimère cationique de coronène

cationique par rapport au neutre ($\Delta E \sim 0.45$ eV) est due principalement à la résonance de charge et celle-ci est légèrement plus faible que dans le cas du pyrène en raison d'une répulsion intermoléculaire plus élevée. La distance d'équilibre de la structure *sandwich eclipsed* passe de 3.35 Å, pour le dimère neutre, à 3.19 Å, dans le cation.

Les IP adiabatiques et verticaux des dimères sont présentés dans le tableau 4.3. Comme dans le cas des monomères, les potentiels d'ionisation décroissent lorsque la taille des molécules augmente. Pour l'IP adiabatique, on observe une baisse de 0.6 eV dans le coronène et de 0.9 eV dans le benzène par rapport aux monomères. Ceci traduit une plus forte stabilisation des dimères cationiques par rapport à leurs homologues neutres.

On constate également que les potentiels d'ionisation adiabatiques et verticaux ne sont plus confondus. D'une part, les changements structuraux sont responsables de cette différence d'énergie. C'est le cas pour le dimère de benzène : la structure la plus stable du neutre est une structure coplanaire alors que, dans le cation, c'est une structure de

	IP _{vert}	IP _{adia}	Δ IP
Benzène	9.91	9.33	0.58
Pyrène	7.68	7.45	0.23
Coronène	7.48	7.33	0.15

TABLE 4.3 – Potentiels d’ionisation verticaux et adiabatiques (eV) des dimères de benzène, pyrène et coronène.

type *sandwich displaced*. D’autre part, une importante relaxation intermoléculaire (distances d’équilibre) ou intramoléculaire (courbure des molécules) est provoquée par la forte influence de la résonance de charge dans les agrégats cationiques. C’est le cas pour les dimères de pyrène (diminution de la distance intermoléculaire avec un léger pivotement) et de coronène (diminution de la distance intermoléculaire) dont les structures cationiques sont du même type *sandwich* que les structures des neutres.

Partant de ces résultats, des tendances générales et intuitives se dessinent. Dans les cations, la structure *sandwich* domine par rapport à la structure *T-shaped* pour tous les PAH. Cela est d’autant plus vrai s’il s’agit de PAH de grande taille. Cependant, de nombreux isomères en forme *sandwich* coexistent pouvant légèrement varier en fonction du modèle utilisé. La résonance de charge induit une stabilisation proportionnelle, en première approximation, à la distance entre les deux plans moléculaires. Elle semble tendre vers une constante pour les PAH de grande taille de l’ordre de 0.4 eV pour une distance interplanare d’environ 3.2 Å.

4.4.2 Optimisation structurale pour les agrégats de plus grande taille

Nous allons à présent nous intéresser à l’étude des agrégats de pyrène jusqu’à l’octamère. L’exploration globale de la surface d’énergie potentielle devient rapidement plus difficile au-delà du dimère. En dépit de l’utilisation de la méthode DFTB-VBCI amoindrissant le coût numérique, l’augmentation du nombre de degrés de liberté (proportionnel au nombre de molécules) et du temps de calcul à une géométrie donnée avec la taille de l’agrégat ne permet pas une recherche globale efficace des structures les plus stables au-delà de 4 molécules.

Le développement d’un modèle paramétré, visant à reproduire les résultats DFTB et DFTB-VBCI, a été nécessaire dans le but d’effectuer l’exploration sur une surface approchée. Un second modèle, plus coûteux en temps de calcul, a également été développé afin d’éviter les cycles d’auto-cohérence en DFTB et en DFTB-VBCI. Il permet ainsi

d'éviter le calcul des gradients des orbitales moléculaires pour le gradient analytique en DFTB-VBCI. Ces deux modèles complémentaires s'inscrivent dans une stratégie efficace de recherche globale de minima dans une approche multi-méthodes.

Développement d'un modèle champ de force avec CI

Dans ce premier modèle, on cherche à simuler correctement la matrice d'interaction de configuration du modèle DFTB-VBCI (éq. 2.49) afin de diminuer le temps de calcul de ses éléments, tout en restant proche de la surface DFTB-VBCI. Il s'agit alors de calculer efficacement :

- les termes diagonaux E_I , énergies des configurations à charge localisée sur la molécule I ,
- les termes de saut t_{IJ} ,
- les termes de recouvrement S_{IJ} .

Des modèles d'interaction de configuration de ce type, aussi appelés approches *Valence Bond*, existent déjà. Ils mettent en œuvre diverses approches pour calculer efficacement ces termes. Par exemple, le modèle de Bouvier *et al.*^[144] se place dans une base orthonormée ($S = \mathbb{1}$) avec les éléments diagonaux E_I paramétrés à partir d'une approche champ de force et les éléments hors-diagonaux t_{IJ} proportionnels à la matrice de recouvrement entre les HOMO précalculées pour les monomères isolés puis gelées dans l'agrégat. Les coefficients de proportionnalité sont paramétrés sur la base de calculs *ab initio*. Dans un autre contexte, Kubař *et al.*^[231] ont développé un modèle de ce type pour décrire le transfert de charge dans des brins d'ADN en construisant les éléments de matrice à partir des calculs DFTB pour chaque fragment indépendamment.

Notre approche consiste à se placer dans l'approximation des molécules rigides et est basée sur l'utilisation des charges atomiques et des orbitales moléculaires gelées issues de calcul des fragments isolés (neutres et chargés).

Energies des configurations E_I

Les énergies des configurations à charge localisée sont calculées par une approche de type champ de force (notée FF pour *Force Field*). Elles sont développées suivant quatre termes d'interaction intermoléculaire : l'interaction électrostatique E_{coul} , de dispersion E_{disp} , de polarisation E_{pola} et de répulsion E_{rep} :

$$E_I^{\text{FF}} = E_{\text{coul}} + E_{\text{disp}} + E_{\text{pola}} + E_{\text{rep}} \quad (4.10)$$

où I représente la molécule sur laquelle la charge est localisée. Dans l'approximation des molécules rigides, les interactions intramoléculaires sont constantes et sont alors négligées dans les calculs.

L'interaction de Coulomb est directement déterminée à partir des charges atomiques gelées, elle s'écrit :

$$E_{\text{coul}} = \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} \frac{q_A q_B}{R_{AB}} \quad (4.11)$$

Si l'atome A (ou B) appartient à la molécule chargée I , les charges utilisées sont celles calculées pour le cation isolé, sinon les charges du neutre sont utilisées.

Les expressions pour les énergies de dispersion et de polarisation sont similaires à celles utilisées dans le modèle complet DFTB-VBCI (éq. 2.40 pour la dispersion et eq. 2.54 pour la polarisation). Cependant, le champ électrique utilisé dans le calcul de la polarisation dépend également des charges atomiques, il est donc légèrement différent des champs calculés avec la DFTB-VBCI. La dispersion, quant à elle, ne dépend pas des charges atomiques et reste strictement identique au résultat de la DFTB-VBCI.

Enfin, le terme de répulsion provient de la non-orthogonalité des orbitales moléculaires entre les fragments. Le principe d'exclusion de Pauli stipule que 2 électrons ne peuvent se trouver dans le même état quantique, impliquant l'orthogonalité entre orbitales moléculaires. Cette énergie de répulsion peut être estimée de plusieurs façons. L'idéal serait de calculer directement le recouvrement des fonctions d'onde (précalculées) de chaque molécule à chaque géométrie. Nous avons toutefois choisi de calculer cette énergie directement à partir du recouvrement $S_{\mu\nu}$ entre orbitales atomiques car les résultats obtenus ne sont pas très différents alors que le temps de calcul est sensiblement réduit. L'énergie de répulsion est ainsi définie par :

$$E_{\text{rep}} = K_{\text{rep}} \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu} S_{\mu\nu}^2 \quad (4.12)$$

où K_{rep} est un facteur déterminé empiriquement.

Notons que, pour les agrégats neutres ne nécessitant pas l'utilisation d'une interaction de configuration, c'est directement l'énergie E^{FF} qui sera utilisée.

Recouvrements S_{IJ} et termes de saut t_{IJ}

Le recouvrement S_{IJ}^{FF} entre deux configurations pour lesquelles la charge est localisée sur les unités I et J est calculé à partir du recouvrement entre les déterminants des orbitales des molécules I et J (noté S_{IJ}). Nous avons déterminé de façon empirique que les recouvrements calculés en DFTB-VBCI peuvent être approchés par une fonction de la

forme :

$$S_{IJ}^{\text{FF}} = \text{erf} \left(\frac{\pi}{2} K_{\text{over}} S_{IJ} \right) \quad (4.13)$$

où K_{over} est un paramètre et $\text{erf}(x)$ est la fonction d'erreur. Cette dernière permet d'éviter que le recouvrement soit supérieur à 1 quand S_{IJ} est trop grand.

Le terme de saut t_{IJ} est inspiré de l'expression utilisée pour la méthode DFTB-VBCI (éq. 2.51) :

$$t_{IJ}^{\text{FF}} = \frac{1}{2} (E_I^{\text{FF}} + E_J^{\text{FF}} + K_{\text{jump}}) S_{IJ} \quad (4.14)$$

où les énergies E_I et E_J sont les énergies de type champ de force à charge localisée et K_{jump} est, là encore, un paramètre déterminé empiriquement.

Comparaison avec la méthode DFTB-VBCI

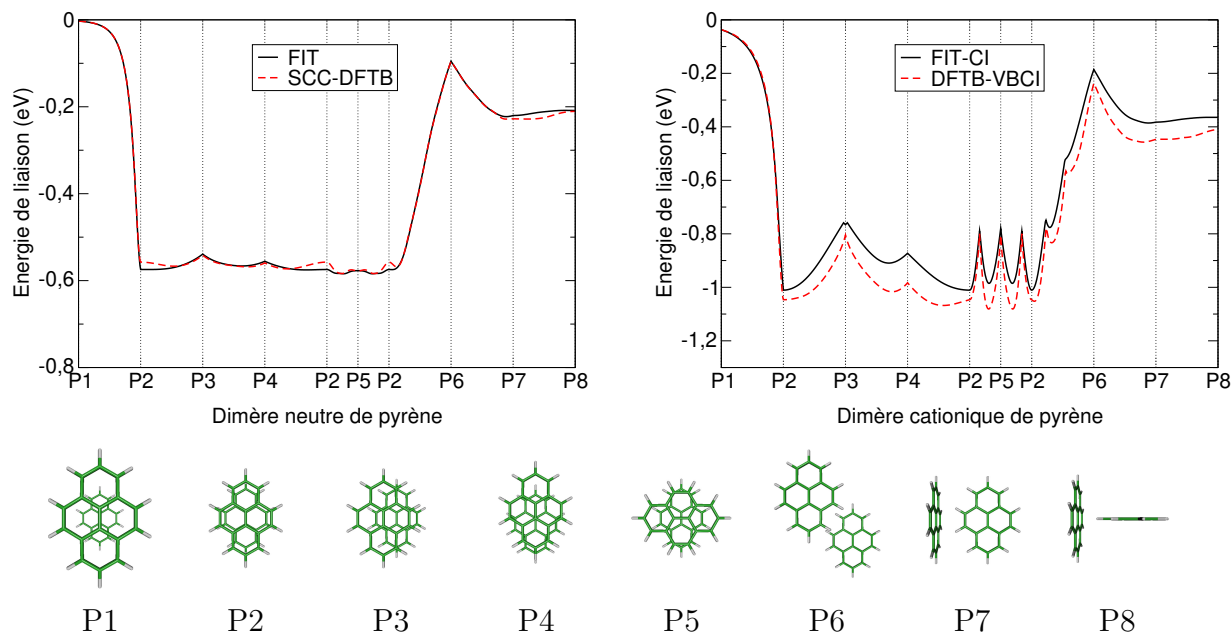
En pratique, un grand nombre de configurations sur la PES sont calculées avec la méthode DFTB-VBCI de manière à générer une statistique suffisante des énergies contraintes (termes diagonaux) sur les dimères, auxquels les énergies de Coulomb, de dispersion et de polarisation sont soustraites, pour permettre de paramétrer au mieux le facteur K_{rep} intervenant dans l'énergie de répulsion. De la même façon, un grand nombre de géométries sont générées, au voisinage des structures d'équilibre, et la méthode des moindres carrés permet de déterminer de manière efficace les paramètres K_{over} et K_{jump} . Cette méthode permet de minimiser l'erreur globale sur la PES. Les paramètres optimaux utilisés sont présentés dans le tableau 4.4.

K_{rep}	K_{over}	K_{jump}
0.85	19.634	-0.123468

TABLE 4.4 – Valeurs des paramètres du modèle champ de force avec CI.

La figure 4.21 compare la surface d'énergie potentielle de ce modèle avec celle obtenue en DFTB-VBCI suivant un chemin particulier. On remarque, tout d'abord, que les minima sont plutôt bien représentés. Cependant, dans le cas des cations, une inversion apparaît pour le minimum global du dimère. Cette inversion n'est pas critique car on reste dans la famille de la structure en pile. L'énergie de la structure *T-shaped* devient très défavorable, ce qui devrait favoriser l'apparition de structures en pile.

Les gradients sont obtenus à partir de l'équation 2.53 avec les dérivées des éléments de matrice t_{IJ} et S_{IJ} calculées analytiquement. Une amélioration du modèle a également été implémentée, pour laquelle il s'agit de mettre à jour les charges et les fonctions d'onde, de temps en temps, avec un calcul DFTB afin de prendre en compte les couplages entre les différentes molécules, ainsi que d'obtenir une meilleure représentation du terme cou-



- P1 *Sandwich eclipsed* séparé de 10 Å
 P2 *Sandwich eclipsed* séparé de 3.1 Å
 P3 *Sandwich parallel displaced* suivant le petit axe ($x = 1.5$ Å) séparé de 3.1 Å
 P4 *Sandwich parallel displaced* suivant le grand axe ($y = 1.5$ Å) séparé de 3.1 Å
 P5 *Sandwich twisted* de 90° séparé de 3.1 Å
 P6 *Sandwich parallel displaced* ($x = 1.5$ Å et $y = 1.5$ Å) séparé de 3.1 Å
 P7 *T-shaped* avec grand axe parallèle
 P7 *T-shaped* avec grand axe perpendiculaire

FIGURE 4.21 – Comparaison de l'évolution de la PES entre différentes structures prédéfinies pour le $[\text{Pyr}]_2$ (à gauche) et pour le $[\text{Pyr}]_2^+$ (à droite). Les points intermédiaires sont interpolés linéairement.

lombien lorsque la structure varie peu.

En conclusion, ce modèle permet de déterminer les isomères stables géométriquement proches de ceux obtenus par le modèle DFTB-VBCI mais ne permet pas de déterminer l'ordre exact, d'un point de vue énergétique, entre les structures fortement dégénérées. De plus, ce modèle, combiné à l'algorithme PTMC, s'avère très efficace pour la recherche de minima. Néanmoins, l'erreur sur les énergies de liaison devient de plus en plus importante avec la taille du système. Aussi, afin de minimiser les effets cumulatifs des erreurs, nous sélectionnerons un grand nombre de structures sur la surface paramétrée au cours de l'exploration globale PTMC qui seront ensuite optimisées localement à partir d'un modèle plus fiable.

Développement d'un modèle sans auto-cohérence ou à auto-cohérence diluée

La partie la plus coûteuse du modèle DFTB-VBCI est le calcul du gradient de l'énergie car il nécessite le calcul de la dérivée des éléments hors-diagonaux de la matrice CI. Comme il n'existe pas de relation d'orthogonalité entre les fonctions d'onde des différentes configurations de charge localisée, une simplification de type Hellman-Feynman est impossible et le calcul du gradient des OM devient indispensable. Ce dernier nécessite la résolution d'un système d'équations couplées (*coupled-perturbed equations*) d'un coût numérique extrêmement élevé.

Dans le cas des agrégats les plus petits, le gradient analytique du modèle DFTB-VBCI a un coût numérique moindre par rapport au gradient numérique. En revanche, le gradient numérique devient plus efficace à partir de 2-3 molécules (il dépend également du nombre d'atomes par molécules). La convergence sur les charges atomiques (q) est atteinte pour $\delta q \leq 10^{-6}$ ainsi que sur la contrainte de charge localisée pour $\delta Q \leq 10^{-8}$ (avec Q la somme des charges atomiques de la molécule chargée). Ces paramètres, à manipuler avec précaution, sont des variables d'ajustement qui permettent de réduire les temps de calcul moyennant une dégradation de la précision.

Le développement d'un second modèle, moins coûteux numériquement que les modèles DFTB et DFTB-VBCI, a permis d'effectuer des optimisations structurales (explorations globales et locales) sans que les résultats en soient affectés. L'idée est d'éviter les cycles d'auto-cohérence lorsque l'on connaît un jeu de charge proche de celui de la solution auto-cohérente.

En pratique, on obtient un jeu de charges q^0 à partir d'un calcul auto-cohérent complet. Après un déplacement, on calcule la fonction d'onde avec l'hamiltonien généré à partir des précédentes charges et on obtient un nouveau jeu de charges $q = q^0 + \delta q$. Si ce déplacement est faible, $|\delta q| \ll 1$ et l'énergie de Coulomb (éq. 2.32) s'écrit alors :

$$E_{\text{coul}} = \frac{1}{2} \sum_{A,B} (q_A^0 + \delta q_A) (q_B^0 + \delta q_B) \gamma_{AB}(R_{AB}) \quad (4.15)$$

En éliminant les termes de second ordre dans cette équation, on peut réécrire son expression comme suit :

$$E_{\text{coul}} = \frac{1}{2} \sum_{A,B} q_A^0 (2q_B - q_B^0) \gamma_{AB}(R_{AB}) \quad (4.16)$$

Ceci permet de réécrire l'hamiltonien SCC-DFTB (éq. 2.38) en dérivant par rapport aux

coefficients :

$$H_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^0 + S_{\mu\nu} \sum_C q_C^0 (\gamma_{AC} + \gamma_{BC}) \quad (4.17)$$

Les orbitales ne sont donc pas tout à fait optimisées et l'énergie calculée est légèrement supérieure à l'énergie dans l'approximation *Born-Oppenheimer*.

L'intérêt principal de ce modèle, par rapport à la méthode (SCC-)DFTB-VBCI, est que l'on supprime l'auto-cohérence. Cela simplifie grandement les calculs des dérivées des coefficients des OM. En revanche, il est nécessaire de mettre régulièrement à jour les charges par un calcul auto-cohérent complet. La fréquence de mise à jour des charges doit être judicieusement choisie afin d'éviter des problèmes de convergence lors d'une optimisation locale. Les structures stables obtenues par ce modèle sont identiques à celles des modèles auto-cohérents. On note que ce modèle ne peut pas être appliqué à des simulations de dynamique moléculaire car des discontinuités apparaissent sur la surface d'énergie potentielle à la mise à jour des charges. Les temps caractéristiques pour un calcul du gradient sont représentés sur la figure 4.22.

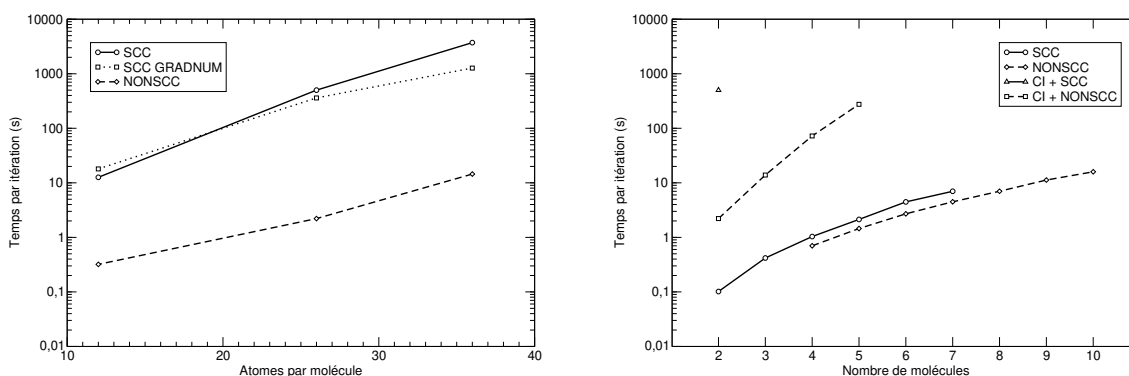


FIGURE 4.22 – Exemples de temps de calcul. A gauche : temps moyen pour le calcul du gradient DFTB-VBCI pour le dimère en fonction du nombre d'atomes par molécule. A droite : temps moyen pour le calcul du gradient DFTB et DFTB-VBCI pour les agrégats de pyrène en fonction du nombre de molécules.

Un second intérêt de cette variante de la DFTB-VBCI, mais également de la DFTB, réside dans son utilisation combinée avec une méthode Monte-Carlo ou une optimisation locale. En utilisant, à chaque déplacement les charges calculées au pas précédent, il est possible d'effectuer l'auto-cohérence au fur et à mesure de la simulation. Ceci évite un calcul auto-cohérent complet à chaque déplacement. Plus les déplacements sont importants, plus on s'éloigne de la surface *Born-Oppenheimer*. On effectue donc, de temps en temps, une comparaison des énergies avec un calcul auto-cohérent. Dans le cadre du PTMC, les

résultats à basse température sont relativement peu affectés mais il faut rester vigilant quant aux résultats obtenus pour les hautes températures.

Sélection des structures et optimisation multi-modèles

La stratégie retenue pour rechercher les minima globaux consiste donc (i) à utiliser l'algorithme PTMC sur la surface paramétrée en molécules rigides, (ii) à sélectionner un certain nombre de structures sur cette surface et (iii) à optimiser localement ces dernières avec le modèle à auto-cohérence diluée dans les régions les plus intéressantes. Comme vu précédemment, l'utilisation de ce modèle permet d'obtenir les mêmes structures optimisées que le modèle DFTB-VBCI avec un temps de calcul nettement inférieur.

L'étape (ii) consiste à sélectionner en sortie du PTMC, sur les simulations correspondant aux températures les plus basses, un grand nombre de structures que l'on différencie à l'aide de plusieurs critères.

Les PAH étant des molécules planes, on distingue le cas des empilements de celui des structures en "T" à l'aide de la distance séparant deux centres de masse moléculaires. Dans le cas des empilements de pyrène, la distance entre les centres de masse des molécules est comprise entre 3.25 et 3.4 Å (cf. 4.3). Dans le cas des structures avec une molécule placée sur le côté de la pile, la distance entre son centre de masse et le centre de masse de la plus proche des molécules de la pile est généralement supérieur à 4 Å (le demi petit axe du pyrène mesure 3.45 Å et son demi grand axe 4.65 Å). On définit un critère de distance compris entre 3.75 et 4 Å afin de distinguer les différentes familles d'agrégats. Par exemple, un hexamère appartient à la famille "3+2+1" s'il est composé d'un trimère empilé (premier chiffre), d'un dimère empilé situé sur le côté du trimère (deuxième chiffre) et d'un monomère (troisième chiffre). La figure 4.23 présente quelques familles que l'on peut rencontrer pour l'hexamère de pyrène.

D'autres critères, basés par exemple sur la matrice d'inertie ou sur les dipôles ou quadrupôles de charges, permettent de distinguer les différentes structures au sein d'une même famille. Pour l'hexamère, on distingue alors, par exemple, deux structures "4+1+1" : celle où les deux molécules placées sur le côté de la pile sont proches et celle où elles sont situées de part et d'autre de la pile (cf. figure 4.23).

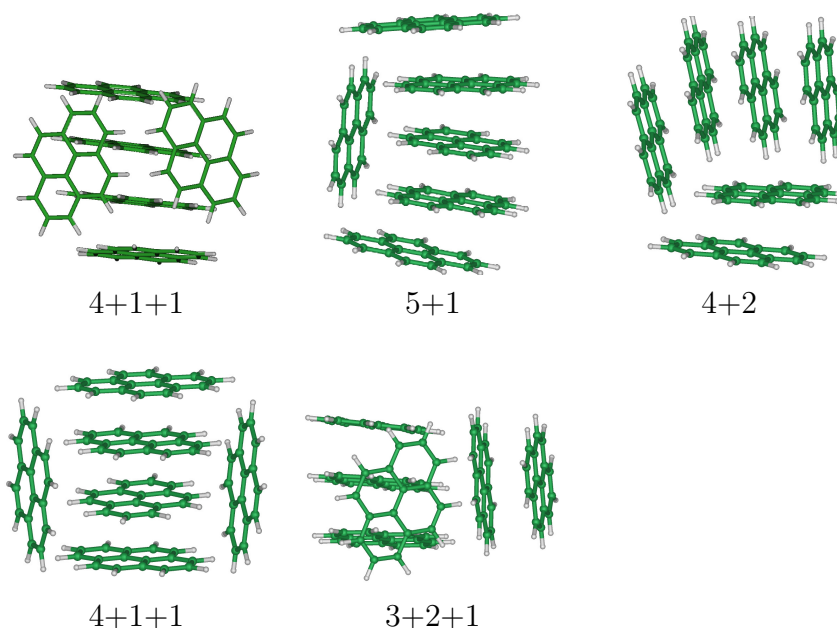


FIGURE 4.23 – Les différentes familles de l’hexamère de pyrène les plus stables

4.4.3 Résultats et discussion

Structure, énergétique et distribution de charge

Nous discutons, dans cette partie, les structures les plus stables obtenues pour des agrégats de pyrène neutres et chargés contenant de 2 à 8 unités (du dimère à l’octamère). Les structures optimisées ont été obtenues par l’algorithme multi-méthodes décrit précédemment.

Agrégats neutres de pyrène

Les structures les plus stables pour les agrégats neutres de pyrène ainsi que les énergies de liaison correspondantes sont représentées sur la figure 4.24. Les énergies de liaison des isomères des familles les plus stables sont présentées dans le tableau 4.5.

Pour le dimère (a) et le trimère (b), les structures les plus stables appartiennent à la famille des piles avec des énergies de liaison de 0.59 eV et 1.2 eV respectivement. Les molécules ne sont pas exactement superposées les unes sur les autres mais présentent un angle de *twist* ($\sim 41^\circ$) tout en gardant leurs plans parallèles. L’énergie du trimère correspond, dans une vision simpliste, à l’addition d’une interaction proche de celle d’un dimère cationique (~ 0.59 eV) et d’une interaction faible égale à celle d’un dimère *sandwich* avec une distance intermoléculaire de 6.7 Å (~ 0.02 eV). Dans le trimère, les isomères appartenant à la famille “2+1” ont une énergie de liaison inférieure aux structures empilées. Le plus stable de ces isomères est constitué d’un dimère (a) avec une molécule sur le côté et

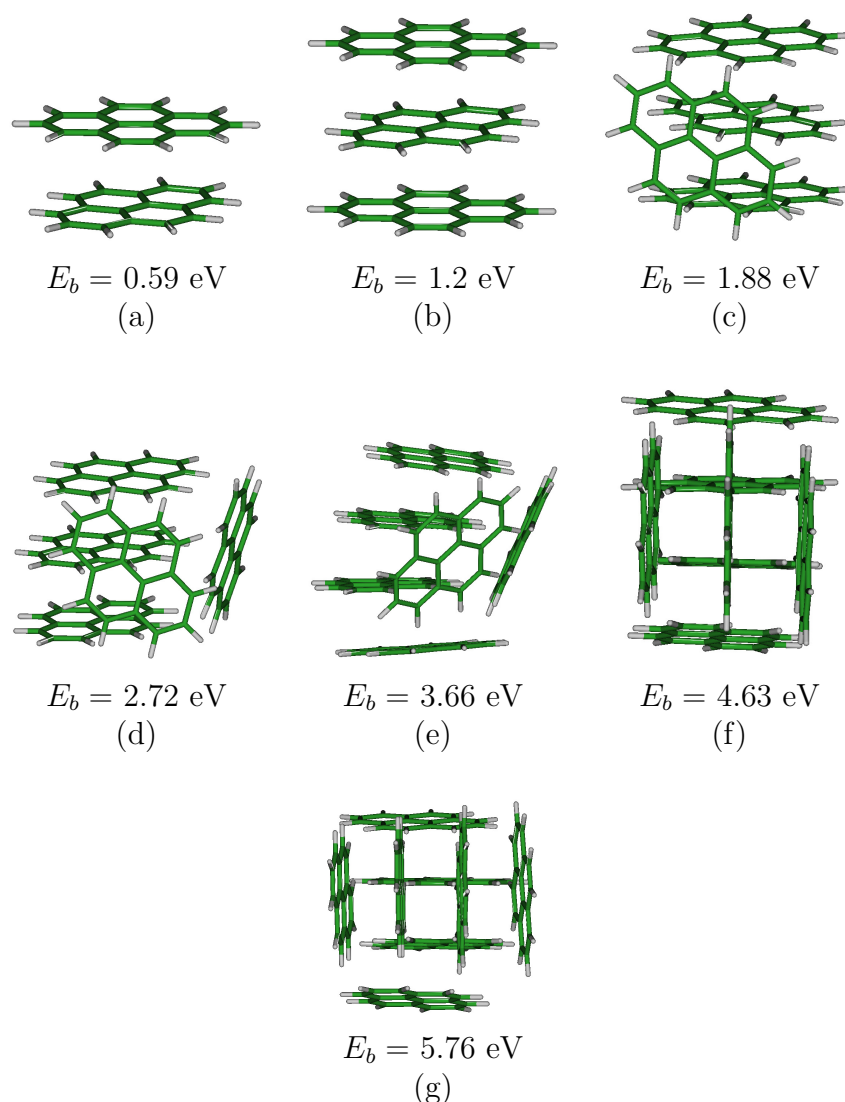


FIGURE 4.24 – Structures les plus stables des agrégats neutres de pyrène contenant de 2 à 8 molécules

a une énergie de liaison de 1.07 eV (avec une énergie de 1.05 eV dans la vision simpliste des interactions à 2 corps).

La structure du tétramère (c) est constituée d'un cœur de trois molécules empilées (correspondant à la structure du trimère) avec une molécule indépendante sur le côté ($E_b = 1.88$ eV). Toujours dans une vision simple, on peut estimer que l'ajout d'une quatrième molécule sur un trimère empilé entraîne un gain en énergie du même ordre que la différence d'énergie entre le dimère et le trimère (~ 0.61 eV), soit une énergie de liaison d'environ 1.81 eV pour le tétramère empilé. Cet isomère a bien été sélectionné dans les simulations avec une énergie de liaison de 1.82 eV. Néanmoins, lorsque l'on ajoute une molécule sur le côté de la pile, les contributions de dispersion concernent un nombre

N	Struc.	$E^0(\mathbf{R}^0)$ (Ha)	E_b (eV)	E_b/N (eV)
1	-	-31.0007	-	-
2	2 (a)	-62.0230	0.59	0.294
3	3 (b)	-93.0464	1.20	0.402
	2+1	-93.0417	1.07	0.359
4	3+1 (c)	-124.0720	1.88	0.471
	4	-124.0698	1.82	0.456
	2+2	-124.0646	1.68	0.421
5	3+1+1 (d)	-155.1037	2.72	0.545
	4+1	-155.1015	2.66	0.533
	3+2	-155.1003	2.63	0.527
6	4+1+1 (e)	-186.1389	3.66	0.611
	3+3	-186.1385	3.65	0.609
	3+2+1	-186.1341	3.54	0.589
7	4+3 (f)	-217.1749	4.63	0.661
	4+2+1	-217.1676	4.43	0.632
	3+2+2	-217.1651	4.36	0.623
8	4+4 (g)	-248.2172	5.76	0.720
	5+2+1	-248.2003	5.30	0.662
	5+3	-248.1997	5.28	0.660

TABLE 4.5 – Energies absolues (Hartree), énergies de liaison (eV) et énergie de liaison par molécule (eV) pour le minimum des familles les plus stables des agrégats neutres de pyrène $[C_{16}H_{10}]_N$ en phase gaz.

d’atomes plus important et à plus courte distance que dans le cas d’une pile de 4 molécules. L’ajout d’une molécule sur le côté d’un trimère peut être vu comme l’ajout d’environ 3 fois l’énergie d’un dimère de structure *T-shaped* (~ 0.25 eV pour la molécule du centre et ~ 0.21 eV pour les deux molécules aux extrémités), soit une énergie de liaison de 1.87 eV (proche de l’énergie de 1.88 eV obtenue pour cette structure).

Dans le pentamère (d), la base de la structure obtenue est le tétramère le plus stable auquel on ajoute une seconde molécule sur le côté ($E_b = 2.72$ eV). Néanmoins, on constate que la pile centrale n’est pas organisée de la même façon que le trimère le plus stable. Cette nouvelle pile correspond à un isomère quasi-dégénéré du trimère le plus stable dont l’énergie de liaison est de 1.17 eV. Cette structure est favorisée par les contraintes stériques des molécules. Plus précisément, la position des molécules sur le côté est conditionnée par la position des atomes d’Hydrogène des molécules de la pile (et réciproquement), or celle-ci varie fortement d’un isomère empilé à l’autre. En reprenant une vision simpliste, l’ajout d’une molécule sur le côté de la pile correspond à l’ajout de 4 interactions de type *T-shaped* (3 avec les molécules de la pile et la quatrième avec l’autre molécule du côté), soit une énergie de liaison de 2.75 eV. Deux autres isomères proches sont observés : le premier est

constitué d'une pile de 4 unités avec une molécule sur le côté ($E_b = 2.66$ eV), le second, d'un dimère placé à côté d'un cœur trimère avec les atomes d'Hydrogène se faisant face ($E_b = 2.63$ eV). Avec le modèle simpliste, on obtient une énergie de liaison de 2.63 eV pour ces deux isomères.

L'hexamère (e) présente une structure proche du pentamère avec un cœur constitué, cette fois-ci, d'une pile de 4 molécules avec deux molécules indépendantes sur le côté ($E_b = 3.66$ eV). Avec le modèle simple, il correspond à l'ajout d'un monomère à l'extrémité de la pile sur la base de la structure la plus stable du pentamère, soit une énergie de liaison de 3.72 eV. Un isomère quasi-dégénéré d'énergie de liaison de 3.65 eV est constitué de deux piles de 3 molécules avec les atomes d'Hydrogène se faisant face. Un autre isomère, moins favorable ($E_b = 3.54$ eV), est constitué d'un trimère, d'un dimère et d'une molécule indépendante située sur le côté du trimère. Ces structures sont représentées, à titre d'exemple, sur la figure 4.25.

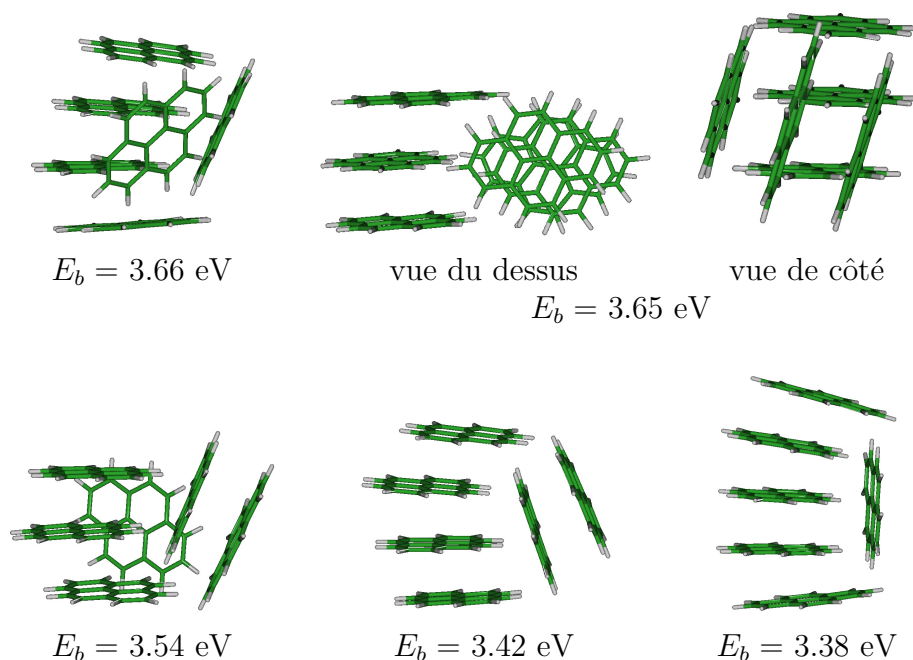


FIGURE 4.25 – Les différentes familles de l'hexamère de pyrène les plus stables

Au-delà de l'hexamère, les structures les plus stables sont formées de deux piles côte à côte, les atomes d'Hydrogène des différentes piles se faisant face. Pour l'heptamère, avec une énergie de liaison de 4.63 eV, la structure la plus stable (f) est constituée d'une pile de 3 molécules interagissant avec une autre pile de 4 molécules. De même, dans le cas de l'octamère, la structure la plus stable (g) est formée de deux piles de 4 molécules ($E_b = 5.76$ eV). Comme l'ont déjà observé Rapacioli *et al.*^[140] avec un potentiel de type champ de force, la structure la plus stable des agrégats les plus gros est constituée de plusieurs

piles composées d'un nombre limité de molécules (avec 7 molécules par pile dans le cas du pyrène).

En résumé, les structures les plus stables sont constituées d'une pile pour les petites tailles ($N < 4$), de plusieurs piles pour les plus grands agrégats ($N > 6$) avec une compétition accrue entre plusieurs familles pour les tailles intermédiaires ($4 \leq N \leq 6$). L'utilisation d'un modèle additif simpliste permet de rationaliser un grand nombre de structures. En effet, dans les agrégats de type Van der Waals, la structure électronique des monomères est peu impactée par la présence des autres molécules. Les interactions à deux corps sont suffisantes pour une première approximation des énergies de liaison. Néanmoins, elles ne permettent pas de distinguer les isomères quasi-dégénérés, la relaxation et les perturbations par l'environnement des interactions demeurent nécessaires.

Dans le but d'illustrer la compétition importante qui règne entre les différentes familles, la figure 4.26 représente les énergies de liaison par molécule pour les structures les plus stables de chaque famille (le trait entre les points permet de suivre la croissance de la pile principale entre les différentes tailles d'agrégats). L'énergie de liaison des minima globaux semble évoluer en N^2 pour les agrégats compris entre $N = 3$ et $N = 6$ (comportement presque linéaire sur la figure 4.26). Ce comportement quadratique provient des transitions entre les structures les plus stables, les structures compactes étant généralement favorisées. Par exemple, partant d'un trimère empilé, lorsque l'on ajoute une molécule, non pas dans le prolongement de la pile, mais sur le flanc de celle-ci (comme dans la structure "3+1"), cette molécule interagit avec les 3 molécules de la pile alors que dans une structure empilée, elle n'interagit qu'avec ses deux plus proches voisins. Pour les très gros systèmes, on s'attend à retrouver un comportement quasi-linéaire de l'énergie de liaison avec de petites fluctuations liées à la formation d'une nouvelle pile pour des tailles précises. Les tracés représentant la croissance d'une pile sur la figure 4.26 devraient tous tendre, aux grands N , vers la limite de la pile seule (~ 0.5 eV). En effet, à partir d'un certain nombre de molécules, les interactions entre la pile et les quelques molécules sur le côté deviennent négligeables devant l'énergie de liaison de la pile.

Les structures discutées dans cette partie correspondent à des relaxations complètes des molécules (molécules non rigides). Notons cependant que la relaxation géométrique (sans contrainte de rigidité des molécules) n'implique pas de changements structuraux d'importance. Il s'agit essentiellement d'une légère déformation du plan des molécules, à peine visible sur la figure 4.24. Ceci est dû au fait que les PAH sont des molécules très rigides en raison de la délocalisation du système π sur l'ensemble du monomère et sont donc peu perturbés par les interactions intermoléculaires de faible intensité.

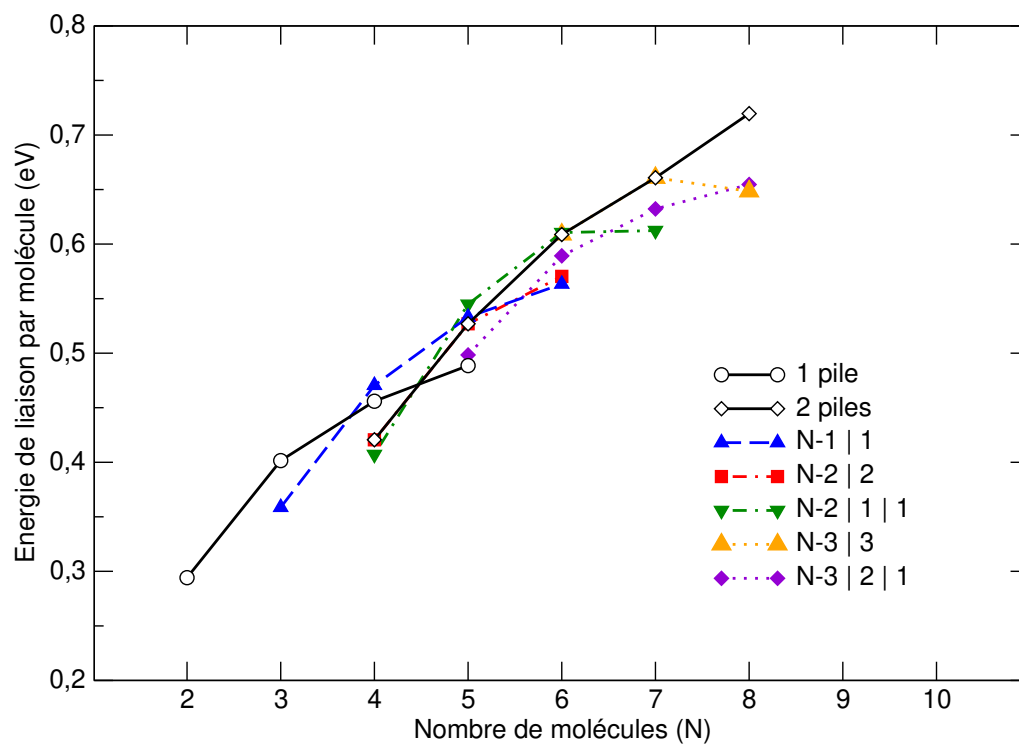


FIGURE 4.26 – Énergies de liaisons des agrégats neutres de pyrène

Agrégats cationiques de pyrène

Les structures les plus stables des agrégats cationiques de pyrène sont, malgré quelques différences, très proches des minima globaux obtenus pour les agrégats neutres. Elles sont représentées sur la figure 4.27 accompagnées des énergies de liaison correspondantes. Les énergies de liaison des isomères des familles les plus stables sont présentées dans le tableau 4.6.

Les structures les plus stables du dimère (a) et du trimère (b) sont des piles, d'énergies de liaison 1.11 eV et 1.97 eV respectivement. Les distances intermoléculaires sont plus petites que dans le cas des neutres, effet que nous avons déjà constaté et discuté dans la partie sur les empilements 1D de PAH (cf. 4.3). Cependant, les plans moléculaires ne sont plus complètement parallèles et une légère courbure des molécules apparaît (comme nous l'avions déjà observé pour le dimère, cf. 4.4.1). On note que la structure du trimère (b) est légèrement différente de celle du minimum neutre, les molécules situées aux extrémités de la pile ne sont plus superposées mais présentent un angle de *twist* ($\sim 60^\circ$) entre elles.

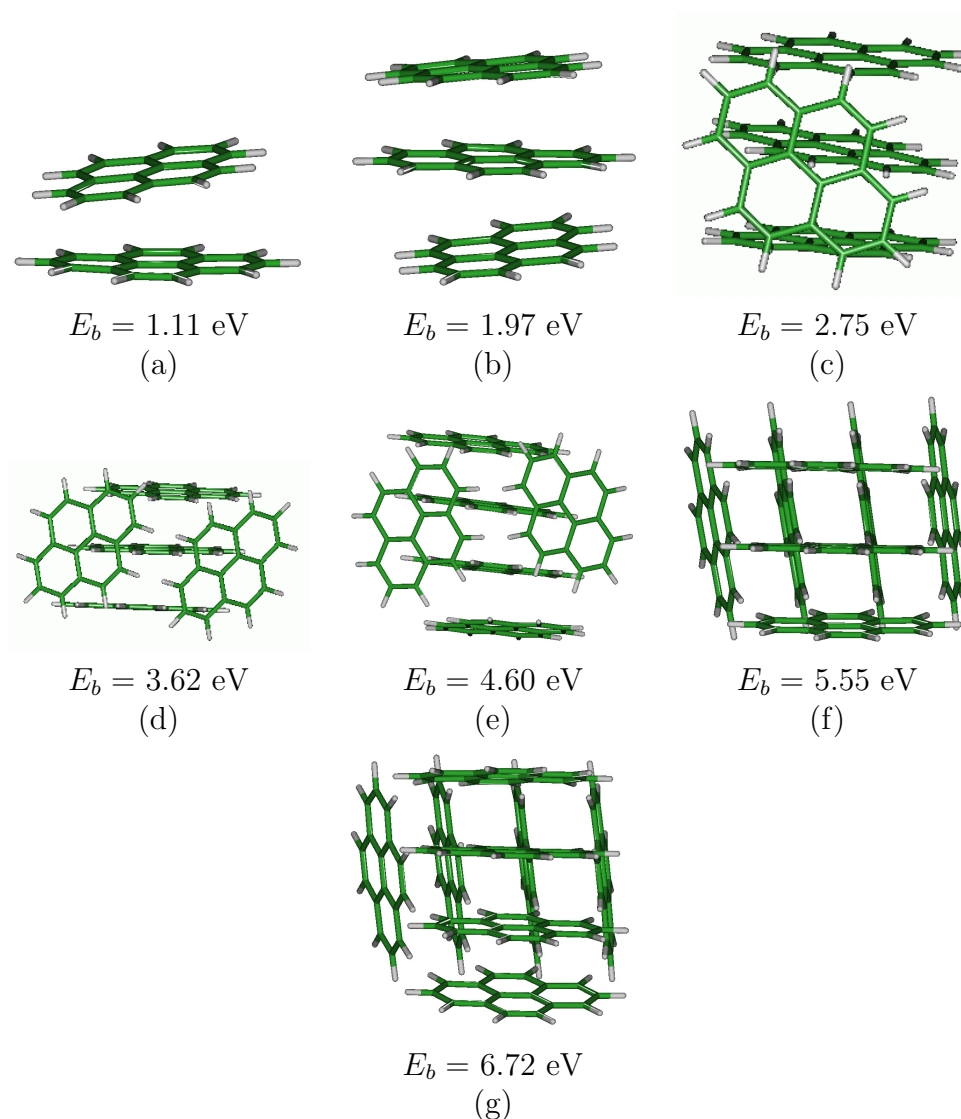


FIGURE 4.27 – Structures les plus stables pour les agrégats cationiques de pyrène de 2 à 8 molécules.

L'isomère correspondant à la relaxation de la géométrie du neutre est cependant quasi-dégénéré avec une énergie de liaison de 1.96 eV. On note, par ailleurs, que l'isomère le plus stable de la famille "2+1" a une énergie de liaison de 1.72 eV.

Dans le cas du tétramère, la structure la plus stable (c) est constituée d'un empilement de 3 molécules et d'une molécule sur le côté avec une énergie de liaison de 2.75 eV. Comme pour les agrégats neutres, de nombreux isomères de cette famille sont quasi-dégénérés, la structure de la pile ainsi que la position de la molécule indépendante sont influencées par les contraintes stériques. Dans sa forme la plus stable, la structure de la pile est proche de celle de son homologue neutre, les molécules aux extrémités de la pile ne présentent pas d'angle de *twist* et sont donc presque superposées. On remarque, par ailleurs, que

N	Struc.	$E^+(\mathbf{R}^+)$ (Ha)	E_b (eV)	E_b/N (eV)
1	-	-30.7077	-	-
2	2 (a)	-61.7491	1.11	0.554
3	3 (b)	-92.7815	1.97	0.656
	2+1	-92.7724	1.72	0.574
4	3+1 (c)	-123.8108	2.75	0.687
	4	-123.8101	2.73	0.682
	2+1+1	-123.8007	2.47	0.618
5	3+1+1 (d)	-154.8435	3.62	0.723
	4+1	-154.8430	3.60	0.721
	5	-154.8369	3.44	0.687
6	4+1+1 (e)	-185.8803	4.60	0.767
	3+3	-185.8739	4.43	0.738
	4+2	-185.8732	4.41	0.734
7	4+3 (f)	-216.9161	5.55	0.793
	5+1+1	-216.9118	5.44	0.777
	4+2+1	-216.9097	5.38	0.769
8	4+4 (g)	-247.9595	6.72	0.839

TABLE 4.6 – Energies absolues (Hartree), énergies de liaison (eV) et énergie de liaison par molécule (eV) pour le minimum des familles les plus stables des agrégats cationiques de pyrène $[C_{16}H_{10}]_N^+$ en phase gaz.

l'énergie de liaison de la pile unique de 4 molécules ($E_b = 2.73$ eV) est à peine plus faible que l'énergie du tétramère le plus stable (3+1).

Le pentamère (d) est constitué d'une pile de 3 molécules et de deux molécules indépendantes. Il a une énergie de liaison de 3.62 eV. La structure de la pile est de type *sandwich parallel displaced* (un isomère stable du trimère cationique), les 3 molécules de la pile forment un "escalier" suivant le grand axe des molécules. Un isomère quasi-dégénéré, d'énergie de liaison de 3.60 eV, est formé d'une pile de 4 molécules avec un monomère sur le côté. Les structures de la famille des piles uniques sont beaucoup moins stables avec une énergie de liaison de 3.44 eV pour la forme la plus stable.

La structure la plus stable de l'hexamère (e) est formée d'une pile de 4 molécules entourée de deux molécules indépendantes. Cette structure, d'énergie de liaison de 4.60 eV, semble être construite sur la base du pentamère le plus stable (d) avec une molécule supplémentaire sur l'extrémité de la pile. Un isomère formé de deux piles de 3 molécules côte à côte apparaît, parmi les structures les plus stables, avec une énergie de liaison de 4.43 eV. L'énergie de liaison de la famille "4+2" est de 4.41 eV, enfin la famille "5+1" a une énergie de liaison de 4.33 eV.

Comme pour les agrégats neutres, un changement structural important intervient à partir de l'heptamère. Les structures les plus stables sont constituée de deux piles côte

à côté avec les atomes d'Hydrogène se faisant face. La stabilisation de ces structures est favorisée par leur compacité, les contributions de dispersion et de polarisation sont alors optimales. L'énergie de liaison de la structure la plus stable de l'heptamère (f), appartenant à la famille "4+3", est de 5.55 eV. Les deux autres familles d'isomères les plus stables sont une structure "5+1+1" ($E_b = 5.44$ eV) et une structure "4+2+1" ($E_b = 5.38$ eV). Pour l'octamère (g), l'énergie de liaison est de 6.72 eV (famille "4+4").

L'énergie de liaison par molécule est généralement plus importante que dans les agrégats neutres. Elles sont résumées sur la figure 4.28 pour les structures des familles les plus stables. Les effets de résonance de charge et de polarisation stabilisent fortement ces

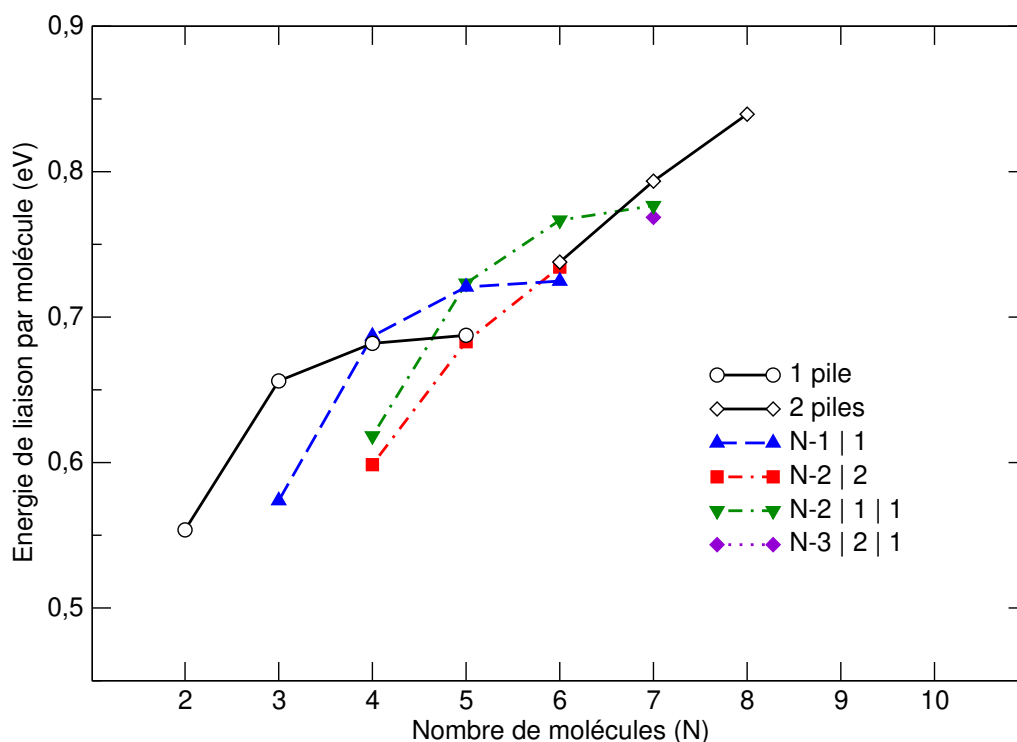


FIGURE 4.28 – Energies de liaisons des agrégats cationiques de pyrène.

agrégats. Cette stabilisation, de 0.26 eV par molécule pour le dimère à 0.12 eV pour l'octamère, diminue avec la taille de l'agrégat. En effet, dans les agrégats de très grande taille, on s'attend à ce que les effets de résonance de charge et de polarisation deviennent négligeables par rapport à l'énergie de liaison. Le comportement des énergies est très simi-

laire à celui observé dans les agrégats neutres. L'évolution des énergies avec la croissance d'une pile doit tendre vers la limite observée dans les piles seules (~ 0.5 eV).

Les structures précédentes, obtenues pour les agrégats cationiques de pyrène, peuvent être interprétées en regard de la délocalisation de la charge sur les différentes unités au sein de l'agrégat. Les distributions de charge dans les agrégats cationiques de pyrène les plus stables sont présentées dans le tableau 4.7. Nous avons également vu que dans la pile de PAH, la charge a tendance à se localiser sur les molécules du centre de la pile. Dans les agrégats en phase gaz, cet effet est également observé. La charge se localise essentiellement sur un cœur empilé avec une distribution de charge proche de celle obtenue pour des piles de taille comparable. Les autres molécules restent quasiment neutres et se placent près du cœur chargé de façon à minimiser l'énergie par les interactions de polarisation.

N	Struc.	q_N	λ_N
2	2	0.5 0.5	2
3	3	0.27 0.46 0.27	2.89
4	3+1	0.25 0.47 0.26 + 0.03	3.14
5	3+1+1	0.22 0.50 0.22 + 0.03 + 0.03	3.46
6	4+1+1	0.09 0.38 0.40 0.10 + 0.02 + 0.01	3.69
7	4+3	0.06 0.41 0.42 0.08 + 0.03 -0.01 0.00	3.43
8	4+4	0.07 0.39 0.39 0.07 + 0.04 0.00 0.00 0.04	3.95

TABLE 4.7 – Distribution de la charge pour les structures les plus stables des agrégats cationiques de pyrène.

Pour les petits agrégats, la présence de molécules neutres sur les côtés de la pile provoque un renforcement de la localisation de la charge sur les molécules du centre de la pile. En effet, l'énergie de polarisation est maximale lorsque la charge est située au cœur de l'agrégat. L'énergie de la configuration dans laquelle la charge est sur la molécule du centre diminue et le poids de cette configuration dans la fonction d'onde augmente. Par exemple, la charge portée par la molécule au centre du trimère empilé est de 50 % dans le pentamère (3+1+1), de 47 % dans le tetramère (3+1) alors qu'elle est de 46 % dans un trimère seul. Cette concentration de la charge en présence d'une molécule sur le côté diminue toutefois la stabilisation par résonance de charge. Le degré de localisation de la charge au sein du cœur résulte donc d'une compétition entre ces effets contraires.

Le paramètre de localisation de charge λ_N (éq. 4.6) est représenté sur la figure 4.29. Ce paramètre montre que la charge est localisée sur un nombre bien plus faible de molécules que dans le cas des empilements (cf. 4.3). Ce critère évolue peu, il est compris entre 3 et 4 pour la géométrie optimisée des cations et entre 2.5 et 3 pour la géométrie des neutres. La structure de l'octamère neutre présente une symétrie particulière (avec deux piles de

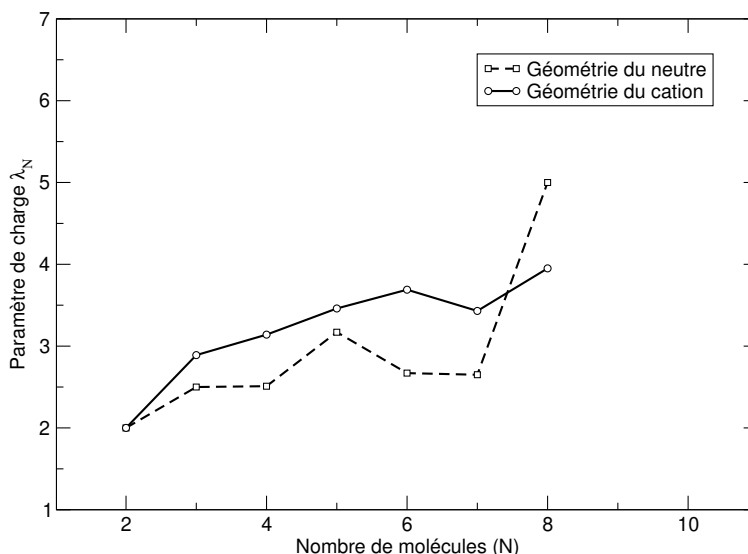


FIGURE 4.29 – Critère de localisation de charge λ_N dans les agrégats cationiques de pyrène à la géométrie optimisée (trait) et à la géométrie du neutre (tirets).

4 molécules côte à côte), il en résulte une plus forte délocalisation de charge que dans la structure du cation.

Contrairement au cas de la pile, on observe une délocalisation plus importante pour les géométries des agrégats cationiques que pour les géométries correspondant aux agrégats neutres. Le paramètre de charge obtenu à partir de la géométrie du neutre est toujours autour de 2.5 car ces structures sont construites à partir du trimère neutre sur lequel la charge reste localisée. En effet, les termes de saut sont presque nuls entre les molécules de la pile et celles se situant sur le côté.

Dans les petits agrégats, les effets de résonance de charge ont tendance à accroître la délocalisation de la charge et les effets de polarisation en sont réduits. Pour l'heptamère, en revanche, le gain en énergie est plus important par polarisation que par résonance de charge car la polarisation touche toutes les molécules environnantes. La charge est alors localisée à plus de 80 % sur les deux molécules du centre de la pile constituée de 4 molécules.

Les structures les plus stables obtenues pour l'hexamère et l'heptamère cationiques sont particulièrement intéressantes. Pour l'hexamère, on pourrait s'attendre à une structure constituée d'une pile de 3 molécules entourée de 3 autres molécules sur le côté de la pile afin de maximiser les énergies de polarisation et de dispersion entre la pile et les 3

molécules indépendantes. Or, la structure la plus stable appartient à la famille "4+1+1". De même pour l'heptamère, on pourrait s'attendre soit à une structure composée d'un trimère encerclé par 4 molécules indépendantes, soit à la continuité de la structure la plus stable de l'hexamère, c'est à dire un tétramère entouré de 3 molécules. La structure la plus stable est en fait un agrégat constitué de deux piles de 4 molécules côte à côte.

Pour comprendre pourquoi ces deux structures sont les plus stables, il faut reprendre la structure du dimère cationique. Au cours de l'optimisation, les deux molécules ne restent pas parallèles et un petit angle de rotation apparaît entre les deux plans moléculaires. Pour connaître l'origine de cette rotation, nous avons réalisé la relaxation de la forme contrainte (où la charge est localisée sur une seule des deux molécules). Les plans moléculaires restent parallèles dans la structure ainsi relaxée. L'origine de cette rotation n'est pas à rechercher dans les termes diagonaux de la matrice d'IC mais bien dans les termes hors-diagonaux, responsables de la résonance de charge. Cette dernière a lieu, en première approximation, entre les orbitales HOMO de chaque pyrène. Ces orbitales ont des poids importants, principalement sur les orbitales atomiques des atomes de Carbone situés sur les bords de la molécule (cf. figure 4.2). Le terme de saut entre les deux orbitales augmente lorsque la distance entre les atomes diminue. Les orbitales atomiques ayant peu de poids dans la HOMO favorisent des distances inter-atomiques plus grandes, c'est le cas pour les atomes au centre des molécules avec une distance entre les centres de masse des molécules de 3.18 Å. A une distance donnée entre ces deux plans moléculaires, une petite rotation va entraîner une augmentation du recouvrement entre les atomes d'une extrémité tout en diminuant celui obtenu à l'autre extrémité. Le premier effet stabilise le système alors que le second le déstabilise. Dans le dimère de pyrène, l'intensité du premier effet est plus grande que celle du second, induisant alors une légère rotation entre les plans moléculaires. Cette rotation déplace alors la position du centre de charge en direction des atomes d'Hydrogène qui se sont rapprochés.

Revenons à la structure la plus stable de l'hexamère qui est une pile légèrement arquée de 4 unités, avec une charge localisée sur les deux molécules centrales, entourée de molécules neutres sur les côtés de la pile. La position des molécules neutres est régie par les interactions de polarisation visant à minimiser la distance entre ces molécules et le centre de charge qui se trouve décalé dans la structure du dimère cationique. Dans cette structure, tous les sites disponibles à proximité de la charge sont occupés par les molécules neutres, on a alors atteint les limites d'une première couche de solvatation. Ceci explique également pourquoi les structures résultant d'une intuition simpliste pour l'heptamère ne sont pas les plus favorables. La structure avec deux piles permet un bon compromis : l'énergie de polarisation est moins forte pour les premiers voisins de la charge mais plus forte que lorsque l'on commence à remplir la seconde couche de solvatation de l'hexamère.

Potentiers d'ionisation

La figure 4.30 représente les IP verticaux et adiabatiques (éq. 4.2) en fonction du nombre d'unités dans l'agrégat. Les deux IP présentent un comportement similaire : une

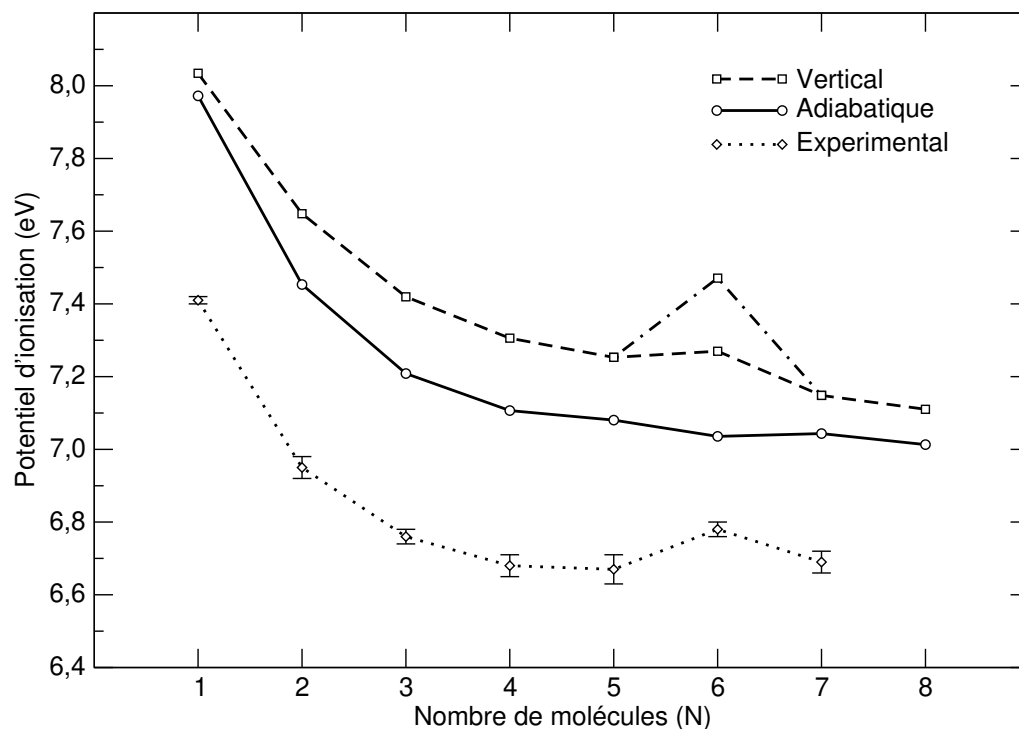


FIGURE 4.30 – Potentiels d'ionisation adiabatique et vertical en fonction de la taille des agrégats pour le pyrène. Expériences en cours dans le cadre de l'ANR GASPARIM (cf. 1.3.2).

forte décroissance aux petites tailles suivie d'une décroissance plus faible à partir de 4 molécules. L'IP adiabatique passe de 7,1 eV pour le tétramère à 7 eV dans l'octamère et l'IP vertical passe de 7,3 eV à 7,1 eV. L'hexamère constitue un point singulier faisant apparaître un pic dans ces deux courbes.

La décroissance des IP avec la taille du système paraît logique. En effet, lorsque l'on ajoute une molécule, l'énergie de liaison des neutres augmente en raison des interactions de dispersion, l'énergie de liaison des ions augmente d'autant plus que la polarisation et la résonance de charge viennent s'ajouter aux interactions de dispersion. La forte décroissance observée pour les petits agrégats (jusqu'à 4 molécules) est principalement due aux effets de résonance de charge. La légère décroissance observée, à partir du té-

tramère, est quant à elle liée aux contributions de polarisation, la résonance de charge n'impacte plus beaucoup la stabilité des différentes tailles d'agrégats. La structure la plus stable de l'hexamère cationique correspond au remplissage de la première couche de solvation du dimère et est donc particulièrement stable par rapport au pentamère et à l'heptamère. Ceci fait apparaître une légère discontinuité de l'IP adiabatique pour cette taille d'agrégat.

Les énergies des ions obtenues à la géométrie des neutres pour les familles les plus stables sont présentées dans le tableau 4.8. Dans l'hexamère neutre, deux isomères sont quasi-dégénérés mais ne présentent pas le même IP vertical, ils sont tous deux représentés sur la figure 4.30.

N	Struc.	$E^+(\mathbf{R}^0)$ (Ha)	IP _{vert} (eV)
1	-	-30.7055	8.03
2	2	-61.7420	7.65
3	3	-92.7737	7.42
	2+1	-92.7672	7.47
4	3+1	-123.8035	7.31
	4	-123.8025	7.27
	2+2	-123.7915	7.43
5	3+1+1	-154.8371	7.25
	4+1	-154.8376	7.18
	3+2	-154.8275	7.43
6	4+1+1	-185.8717	7.27
	3+3	-185.8639	7.47
	3+2+1	-185.8635	7.37
7	4+3	-216.9122	7.15
	4+2+1	-216.8979	7.34
	3+2+2	-216.8973	7.29
8	4+4	-247.9559	7.11
	5+2+1	-247.9385	7.12
	5+3	-247.9382	7.12

TABLE 4.8 – Energies absolues (Hartree) du cation pour le minimum des familles les plus stables des agrégats neutres de pyrène $[C_{16}H_{10}]_N$ en phase gaz et potentiels d'ionisation verticaux correspondants (eV).

Les valeurs expérimentales des IP, obtenues à SOLEIL dans le cadre de l'ANR GAS-PARIM, sont également représentés sur la figure 4.30. Malgré un décalage en énergie (contamination par l'erreur sur l'IP du monomère), ces résultats sont en très bon accord avec les calculs. On observe également l'apparition d'un pic au niveau de l'hexamère. Ceci pourrait permettre de discriminer la structure la plus stable des deux isomères dégénérés. Cependant, les effets de températures et les processus de formation des agrégats dans

l'expérience sont susceptibles de favoriser l'une ou l'autre des structures de l'hexamère.

Energies d'évaporation d'un monomère

La Figure 4.31 représente les énergies d'évaporation d'un monomère neutre ou cationique (éq 4.9). L'énergie nécessaire pour évaporer un monomère neutre à partir des

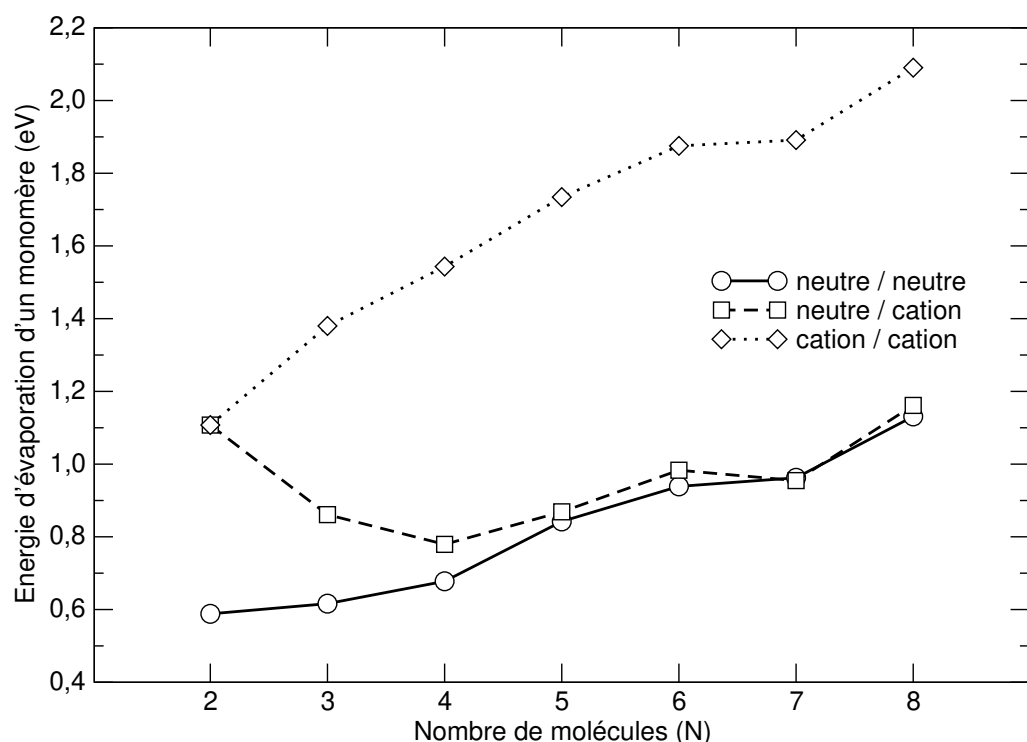


FIGURE 4.31 – Energies d'évaporation (eV) d'un monomère neutre sur les agrégats cationiques (tirets) ou neutres (trait plein) et d'un monomère cationique sur les agrégats cationiques (pointillés).

agrégats neutres croît logiquement avec l'augmentation du nombre de molécules dans l'agrégat. Dans le cas des empilements, cette énergie converge rapidement, à partir de 3 molécules (cf. 4.3). En effet, nous avons vu qu'une molécule placée à l'extrémité de la pile n'interagit qu'avec ses deux plus proches voisins et que l'énergie de liaison de cette molécule ne dépend plus de la longueur de la pile. En phase gaz, les structures sont plus compactes et chaque molécule interagit avec plus de deux molécules. Une limite devrait être atteinte dans le cas des gros agrégats, ce n'est vraisemblablement pas encore le cas

pour l'octamère.

L'énergie d'évaporation d'un monomère neutre à partir des agrégats cationiques rejoint celle des agrégats neutres dès le pentamère. L'énergie devient même plus faible pour l'heptamère cationique que pour son homologue neutre. Ceci est dû à une plus faible stabilité de l'heptamère cationique par rapport à l'hexamère qui comme nous l'avons vu est particulièrement stable car il correspond au remplissage complet de la première couche de solvation. En revanche, l'énergie de dissociation du monomère cationique est beaucoup plus élevée et semble croître quasi-linéairement.

Chapitre 5

Etude des états excités

La modélisation des états électroniques excités des agrégats cationiques de PAH présente de nombreux intérêts. D'une part, d'un point de vue astrophysique, certains dimères cationiques de PAH ont déjà été proposés comme ayant une contribution majeure au spectre d'émission rouge étendu (ERE), une série de bandes non attribuées observées dans le milieu interstellaire^[145,232]. Il est alors intéressant de proposer des contraintes sur la nature des possibles contributeurs. D'autre part, les états électroniques excités peuvent être sondés expérimentalement.

Il existe différentes approches permettant l'étude théorique des états excités pour les systèmes atomiques. Une méthode souvent utilisée est la DFT dépendante du temps^[233,234] (TDDFT). Dans cette approche, les états excités sont obtenus en considérant la réponse d'un système suivant une excitation électromagnétique. Cette extension de la DFT permet d'avoir accès aux états excités alors que la DFT elle-même est une théorie de l'état fondamental. Cependant, les problèmes d'auto-interaction rencontrés pour l'état fondamental (cf. 2.2.4) se retrouvent naturellement dans le calcul des états excités (du moins ceux présentant une délocalisation de charge).

Au niveau des méthodes de type fonction d'onde, les états excités du dimère cationique de benzène ont été étudiés avec l'approche EOM-IP-CCSDT par Pieniazek *et al.*^[141]. Cependant, aucun résultat n'existe sur le dimère de pyrène. Dans la perspective d'obtenir des références fiables et de qualité comparable sur le benzène et le pyrène, nous avons été amenés à réaliser des calculs de référence pour les états excités des dimères de pyrène. Ces calculs ont été effectués avec l'approche CASPT2 permettant d'obtenir des résultats fiables pour l'étude des états excités.

Ces résultats ont donné lieu à une publication soumise dans *Physical Chemistry Chemical Physics*. Le manuscrit initial constitue le corps de ce chapitre. Après une brève présentation du problème et une application directe au cas de la pile de PAH, une brève

description du modèle est présentée en guise d'introduction.

5.1 Etats excités en DFTB-VBCI

La matrice d'IC, présentée au chapitre 2 (éq. 2.49), permet d'avoir accès, d'une part, à l'état fondamental du système, étudié au chapitre précédent, mais donne également des valeurs propres plus élevées correspondant aux états excités du système. Cependant, le choix d'une base restreinte aux configurations les plus basses de charge localisée sur chacun des fragments ne permet pas forcément une modélisation suffisamment complète des états excités. Dans une IC *ab initio*, un très grand nombre de déterminants (mono-, di- et multi-excitations) sont généralement nécessaires. L'approche développée dans le modèle DFTB-VBCI est étendue afin de traiter correctement les états excités.

Toutefois, dans un premier temps, une application directe au système modèle des empilements de coronène est réalisée avec la méthode standard DFTB-VBCI. Nous verrons que dans ce cas, l'utilisation de cette méthode est justifiée.

5.1.1 Application aux empilements de PAH

La matrice d'IC est construite dans la base des configurations à charge localisée sur chaque unité, elle est donc de dimension N , avec N le nombre d'unités dans l'agrégat (ou de dimension $2N$ dans les cas du benzène et du coronène, cf. 4.2.2). La diagonalisation de cette matrice donne ainsi accès à l'état fondamental et aux $N - 1$ états excités (ou $2N - 1$ états excités).

Le moment dipolaire de transition, noté μ_{lm} est le moment dipolaire électrique associé à la transition d'un état l vers un état m . Il est défini tel que :

$$\mu_{lm} = \langle \Psi_l | \hat{r} | \Psi_m \rangle = \langle \Psi_l | \sum_{i=1}^n \mathbf{r}_i | \Psi_m \rangle \quad (5.1)$$

avec Ψ_l et Ψ_m les fonctions d'ondes associées aux états de départ l et d'arrivée m de la transition et n le nombre d'électrons considéré dans le problème.

Dans le modèle, les fonctions d'onde sont des combinaisons linéaires des configurations de charge localisée. Il est donc possible de réduire l'expression du moment dipolaire de transition en une somme (non détaillée ici) faisant intervenir les coefficients $\{b_I\}$ provenant de la matrice d'IC, les coefficients $\{c_{\mu i}^I\}$ des OM des configurations localisées ainsi que les éléments de matrice de l'opérateur \hat{r} dans la base des orbitales atomiques : $\langle \phi_\mu | \hat{r} | \phi_\nu \rangle$. Pour le calcul de ce dernier élément, une approche similaire à celle de Mulliken, dans le

cadre du calcul des charges atomiques, est utilisée :

$$\langle \phi_\mu | \hat{r} | \phi_\nu \rangle = \frac{1}{2} S_{\mu\nu} (\mathbf{R}_A + \mathbf{R}_B) \quad (5.2)$$

où l'orbitale μ appartient à l'atome A et l'orbitale ν à l'atome B .

La force d'oscillateur exprime la probabilité d'absorption ou d'émission d'un rayonnement électromagnétique entre deux niveaux. En unités atomiques, elle s'exprime comme suit :

$$f_{lm} = \frac{2}{3} \nu_{lm} |\boldsymbol{\mu}_{lm}|^2 \quad (5.3)$$

avec ν_{lm} l'énergie de transition entre les états l et m . Ceci permet d'obtenir les spectres d'absorption électronique.

La figure 5.1 représente les énergies d'excitation depuis le fondamental dans une pile contenant de 2 à 10 molécules de coronène pour laquelle les distances intermoléculaires ont été relaxées (cf. chapitre 4). La valeur maximale des énergies de transition tend vers

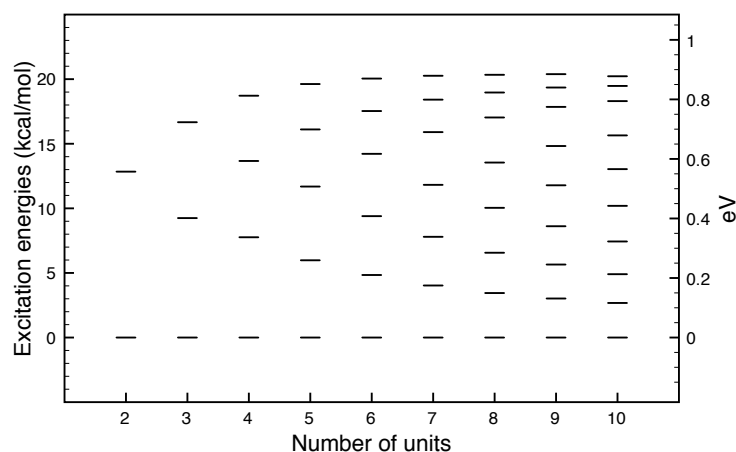


FIGURE 5.1 – Etats excités à résonance de charge d'une pile de coronène relaxé

une limite à partir de 7 ou 8 molécules. Ces énergies de transition définissent, dans les empilements de grande taille, une bande dite d'excitations à résonance de charge. La largeur de cette bande est environ de 0.9 eV (~ 20 kcal/mol). Les distributions de charge des différents états du décimère sont représentées sur la figure 5.2. Notons que, pour toutes les tailles de pile, la principale absorption possible à partir de l'état fondamental correspond à la transition vers le premier état excité avec une force d'oscillateur allant de 0.12 pour le dimère à 0.2 pour le décimère.

Les états à résonance de charge couvrent donc une large région en énergie et d'autres états excités (tels que les états d'excitations locales) peuvent venir s'insérer dans la gamme

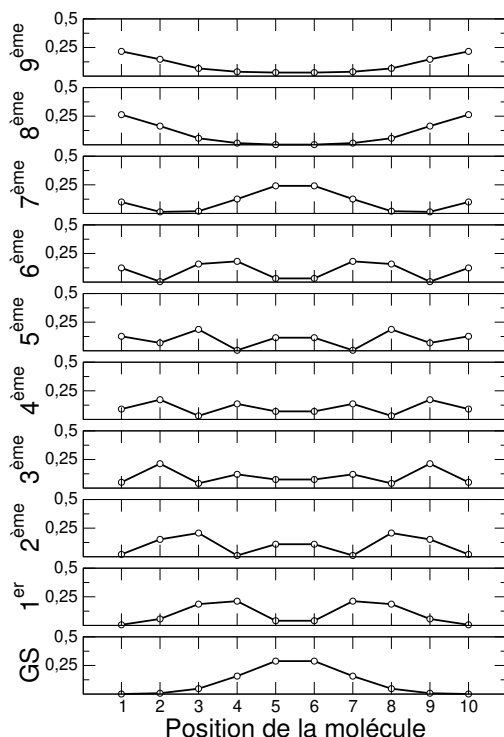


FIGURE 5.2 – Distribution de charge dans les états excités à résonance de charge pour une pile relaxée de coronène en fonction de la position de la molécule

énergétique couverte par cette bande. Ils sont susceptibles de se coupler aux états de la bande. Dans le cas de la pile, les excitations locales forment elles aussi une bande qui s'élargit avec la taille de la pile, mais, pour des raisons de symétrie, il n'y a ici aucun couplage possible entre ces états de natures différentes. Néanmoins, il n'en sera pas de même pour une géométrie quelconque et il est nécessaire de prendre en compte une partie des excitations locales pour traiter correctement les états excités dans les agrégats en phase gaz.

5.1.2 Extension du modèle DFTB-VBCI

En préservant la philosophie du modèle DFTB-VBCI, on conserve le schéma de l'interaction de configurations dans une base de configurations de charge localisée en augmentant la taille de la base sur chaque molécule. Nous avons pour cela choisi la stratégie suivante qui consiste à ne prendre en compte que des simples excitations locales en déplaçant le trou dans les orbitales doublement occupées de la molécule portant la charge (cf. figure 5.3) et à recalculer l'énergie de ces configurations à partir de la nouvelle densité électronique.

Les excitations correspondant aux transferts d'électrons vers des orbitales virtuelles de la

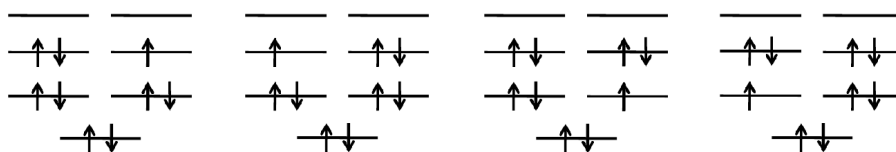


FIGURE 5.3 – Génération des déterminants de Slater correspondant aux excitations locales

molécule portant la charge ainsi que des unités neutres ne sont pas prises en compte en raison de leurs énergies bien plus élevées. Ces excitations seront donc peu couplées avec les états les plus bas du spectre. De plus, afin de limiter la taille de la matrice d'IC et de conserver un temps de calcul court intéressant, seules les premières excitations sont considérées (typiquement, un déplacement du trou impliquant les trois orbitales sous la HOMO).

Dans cette approche, la résonance de charge et les excitations entre les unités sont traitées au niveau de l'IC avec les configurations à charge localisée comportant à présent les configurations des excitations locales traitées au niveau de la DFTB. Notons, cependant, qu'il existe une limite à notre approche car la contrainte de la localisation est faite sur la charge totale du fragment et non sur chaque orbitale. Dans ce cas, un trou dans une orbitale ne respecte pas exactement la contrainte de charge et l'énergie de cette configuration calculée en DFTB peut porter une faible erreur d'auto-interaction. En pratique, nous avons pu observer que, d'une façon générale, ce problème n'est significatif que pour des orbitales profondes et qu'il est possible de décrire convenablement les premières excitations. Il est tout de même important de contrôler la localisation de la charge dans les configurations que l'on ajoute à l'IC.

5.1.3 Article

Le manuscrit* qui suit présente cette approche originale du calcul des états excités dans les dimères cationiques, ainsi que sa validation sur la base de comparaisons avec des calculs *ab initio* CASPT2 et une première application aux petits agrégats de pyrène en phase gaz.

*. Je publie ici le manuscrit soumis sous sa première forme qui donnera lieu à la publication Dontot *et al.*^[2].

An extended DFTB-CI model for charge-transfer excited states in cationic molecular clusters : model studies against *ab initio* calculations in small PAH clusters

Léo Dontot, Nicolas Suaud, Mathias Rapacioli, and Fernand Spiegelman
*Laboratoire de Chimie et de Physique Quantiques (LCPQ),
IRSAMC, Université de Toulouse (UPS) and CNRS,
118 Route de Narbonne, F-31062 Toulouse, France*

(Dated: Received: date / Revised version: date)

We present an approximated scheme to compute efficiently electronic absorption spectra of cationic molecular clusters. In a previous work, we adapted the Configuration Interaction (CI) scheme based on the constrained density functional theory to the approximated density functional based tight binding method. In the present work, we modify the approach to compute electronic excited states introducing local excitation in the CI scheme. It is shown that the method gives very good results on the basis of comparison with new reference *ab initio* calculations on benzene and pyrene cationic dimers. We then derive the electronic absorption spectra of small cationic pyrene clusters.

PACS numbers:

I. INTRODUCTION

The stability of molecular clusters in their neutral ground state is due to the balance between the Pauli repulsion, electrostatic forces, induction forces, dispersion forces and only small or marginal delocalization contributions (see for instance the review of Chalasinski *et al.*[1]). From the electronic point of view, and considering a valence bond type approach, their wavefunction may be described as essentially related to a single determinant, resulting from the antisymmetrized products of those of the separated constitutive entities. Nevertheless, the accurate description of bonding strengths obviously critically depends on small changes in the electronic wavefunctions of the constituents, due to orthogonalization and relaxation, which influence the various contributions to the cluster energy. The situation is quite different in the case of singly cationic molecular clusters where the creation of a hole in the valence shell induces possible intermolecular electron hopping. This hopping is responsible for charge delocalization and for a larger stability of the cationic clusters versus the neutrals. Another bonding contribution is due to polarization.

The relationship between structure and charge localization has been widely investigated in the context of singly ionized rare gas clusters, often considered as atomic prototypes of molecular clusters[2–9]. In these atomic clusters, charge delocalization extends over linear dimer, trimer or at most tetramer cores, while the other atoms, essentially neutral, organize within crowns around the core axis, defining for instance magic sizes at $n = 13$ and 19, where the crowns are filled. Thus, due to the limited delocalization of the charge on a preferentially linear core, structural organization of an homogeneous cluster finally appears as non-isotropic, at least for sizes of a few units to a few ten units. As an alternative to *ab initio* calculations, either within wavefunction[10] or density functional schemes[11], the Diatomic-in-Molecules model

(DIM), which can be expressed in a valence-bond type formulation, has turned out to be fairly successful in order to approach the electronic structure of rare gas cluster cations, not only in the ground state but also in the lower excited states[3–7]. The assumption in the DIM models is that the lowest electronic states can be expressed as combinations of configurations with a hole localized on either one of the valence np degenerate orbitals of the rare gas atoms. Computational investigations, such as exhaustive structural optimization, finite temperature simulations of thermodynamical properties, calculations of the absorption spectra or non-adiabatic post-excitation relaxation/fragmentation dynamics, requiring numerous evaluations of the energies and energy gradients (in ground and excited states) could be conducted with such model hamiltonians for clusters of various rare gas species[6–9].

Obviously, molecular clusters exhibit differences with rare gas clusters, such as steric effects, charge anisotropy due to non-zero static multipoles, dispersion and induction anisotropy, possible interplay between intermolecular and internal geometric and electronic degrees of freedom. It is nevertheless quite appealing to treat molecular clusters with similar assumptions. Bouvier *et al.*[12] developed a valence-bond type description of singly charged molecular cluster cations in the rigid monomer approximations, in which the electrostatic intermolecular forces were computed from charges and dipoles spread over the frozen monomers, and the hopping integrals from the overlaps between Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO) of each monomer. In recent publications, we developed an approach combining the Density Functional based Tight Binding method (DFTB) with a Configuration Interaction (CI) scheme[13–15], adapting to DFTB the first principle DFT-CI approach[16, 17]. In the case of ionized molecular clusters, the DFTB-CI scheme consists in expanding the cluster CI wavefunctions on charge-localized configurations[13, 14, 18]. Each configuration is determined from the Constrained-DFTB to obtain the

Slater determinant characterized by a HOMO-hole occupation. The HOMO is mainly localized on the monomer where the charge is constrained. This DFTB-CI scheme, which includes in a quite direct way both intra- and inter-molecular geometrical degrees of freedom, was benchmarked on structural, energetic and electronic properties (ionization potentials) of cationic clusters in their ground states.

In the former DFTB-CI combination, the size of the CI matrix spanned by charge-localized configurations is proportional to the number of monomers in the cluster and one may then consider its roots as providing charge transfer excited states in addition to the ground state, as in the successful DIM description of rare gases. Unfortunately, the electronic situation is usually more complex in molecular cluster ions than in rare gas cluster ions, due to the monomers electronic structure. Namely, while ionization from levels below the np shell yields quite high-lying states in rare gases, the situation is significantly different for molecular clusters. Indeed a series of molecular orbitals lie close below the monomer HOMOs and are likely to generate low energy hole excitation states (< 1.5 eV in most of PAH cations[19, 20]), the resonance of which yields hole excitonic bands, which can mix and combine with the lowest charge transfer states spanned by the HOMO-hole band. Obviously, hole-particle excitations of the neutral monomers also exist and will accordingly generate excitonic states. However, those excitations usually lie at higher energy (> 2.5 eV in most of neutral PAH[20–22] and directly related to the HOMO-LUMO gap) than the charge excitations in the ionized monomers. Let us mention that the excited states with Rydberg character are spanned by non valence orbitals, and cannot be described with valence orbital only DFTB-based schemes.

Our scope here is to extend the basic DFTB-CI scheme proposed previously to describe not only the HOMO-based charge transfer states but also the charge transfer states originating from monomer-holes in lower energy occupied MOs. We apply this scheme to investigate the low energy electronic states of small aggregates of benzene and pyrene and to obtain the theoretical spectra of cationic pyrene monomer, dimers or trimers. Clusters of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) have been suggested in the context of astrophysics as candidates for interstellar very small grains[23]. They are likely involved in the formation of soot during combustion processes[24, 25]. Small ionized cluster may also play an important role in nucleation processes. Experimentally, aromatic clusters can be formed in molecular beams or traps [25–30].

From the theoretical point of view, neutral clusters have received a large interest, and properties such as structures, stability, or infra-red spectroscopy have been investigated [30–54]. The accurate calculation of the electronic structure of molecular clusters, with a few tens/hundreds atoms still remains a challenge. While Time-Dependant Density Functional Theory (TDDFT) may turn out to be quite successful in describing the

electronic spectra of monomers[55], it often breaks down in the case of charge transfer states or excitonic states, at least with standard functionals. Calculation of the electronic excited structure of singly ionized PAH molecular clusters through *ab initio* wavefunction techniques, such as Linear Response Coupled Cluster, Complete Active Space Self-Consistent Field with Perturbation Theory or modified Configuration Interaction Single scheme, faces the problem of size and are essentially available for dimers [12, 56–60].

In the present work, we also provide reference *ab initio* calculations for the excited states of the benzene and pyrene dimers along different geometry paths to benchmark the validity of the extended DFTB-CI model with the Complete Active Space Self Consistent method followed by Perturbation Theory[61–66] (CASPT2). We will furthermore calculate the evolution of the oscillator strengths. The analysis of these *ab initio* calculations and, in particular, the convergence with the definition of the active and generating spaces will help to understand the nature of the excitations and also to discuss the quality of the DFTB-CI scheme. The present work is organized as follows. The extension of the DFTB-CI scheme is described in section II. Section III and IV present benchmark *ab initio* and DFTB-CI calculations of the cationic monomers and dimers. Finally, section V reports the determination of the electronic absorption spectra of the cationic pyrene monomer, dimers and trimers.

II. EXTENDED DENSITY FUNCTIONAL BASED TIGHT BINDING CONFIGURATION INTERACTION SCHEME

Detailed presentation of the SCC-DFTB scheme can be found in review papers[67–72]. Additional contribution in DFTB can be included such as London dispersion forces as a sum over atomic pairs[73–75], corrections to atomic charges[75, 76] or third order terms with respect to the density[77]. We will use here the second order version of SCC-DFTB with an empirical dispersion correction.

DFTB-CI, as applied to charged molecular clusters[13–15], consists in an ansatz for the ground state wavefunction as a superposition of configurations $\{\Phi_I\}$, each one characterized by a charge localization on a given monomer I , namely

$$\Psi_0^+ = \sum_{I=1}^M b_0^I \Phi_I \quad (1)$$

The CI matrix scales as the number M of monomers, where the DFTB energy of each configuration is first minimized with constraint of charge localized on unit I . This is achieved by modifying the DFTB hamiltonian making use of a Lagrange parameter V_I and a projector P_I of the electronic density on unit I :

$$H^I = H^0 + H^1 + V_I P_I \quad (2)$$

where H^0 and H^1 are the standard zeroth and first order correction Kohn-Sham hamiltonians of the SCC-DFTB method. The Lagrange parameter V_I is searched iteratively, in combination with solving the electronic self-consistent problem.

From this Constrained-DFTB formulation, we compute the KS orbitals ϕ_i^I defining the Φ_I configurations and their energies E_I which will be identified to the diagonal terms of the CI hamiltonian are expressed as

$$E_I = \sum_{a<b} E_{ab}^{\text{rep}} + \sum_{a<b} E_{ab}^{\text{disp}} + \sum_{i\mu\nu} n_i^I c_{i\mu}^I c_{i\nu}^I H_{\mu\nu}^0 + \frac{1}{2} \sum_{a<b} \gamma_{ab} \Delta q_a^I \Delta q_b^I + W_{pol}^I \quad (3)$$

where n_i^I is the MO occupation corresponding to ϕ_i^I . E_{ab}^{rep} and E_{ab}^{disp} are respectively a repulsive and empirical dispersion potential between atoms a and b (dispersion parameters used are detailed in Rapacioli *et al.*[75]). The first term of the second line is the second order contribution expressed through the atomic charges fluctuation Δq^I (calculated with the Mulliken approach) and a parametrized diatomic γ_{ab} term. Let us note that we have included an explicit intermolecular polarization operator of the form

$$W_{pol}^I = \sum_a -\frac{1}{2} \alpha_a \left[\sum_{b \neq a} \Delta q_b^I f(R_{ab}) \frac{\mathbf{R}_{ba}}{R_{ba}^3} \right]^2 \quad (4)$$

where α_a is the atomic polarizations of the atom a and $f(R_{ab})$ is an interatomic cut-off functions on the electric field of the Aziz form[78]. The resolution depends self-consistently on the charges, as proposed in a recent publication[79], including many-body contributions within an effective second order term. While charge transfer is naturally included in SCC-DFTB, the polarization operator is meant to improve the account of atomic polarization. Polarizabilities for carbon and hydrogen were taken as $11.88 a_0^3$ and $4.50 a_0^3$ respectively. The cut-off radii D_{ab} (corresponding to the Aziz cut-off function) were taken as $18.0 a_0$, $16.0 a_0$ and $12.0 a_0$ for C-C, C-H and H-H respectively.

The off-diagonal elements, describing the hole hopping between monomers I and J , are calculated following the approach of Wu *et al.*[16, 17] :

$$H_{IJ} = \frac{1}{2} (E_I + E_J + N_I V_I + N_J V_J) S_{IJ} - \frac{1}{2} (V_I \langle \Phi_I | P_I | \Phi_J \rangle + V_J \langle \Phi_I | P_J | \Phi_J \rangle) \quad (5)$$

where N_I is the number of electrons to be localized on I to ensure the charge constraint. S_{IJ} is the overlap between Φ_I and Φ_J . The resolution of the secular equation corresponding to the CI hamiltonian provides ground and excited states Ψ_m^+ as well as their eigenvalues E_m^+ .

The quality of the charge resonance excited states obtained in this approach may be poor, in particular due to

the small basis of charge localized configurations. This will be crucial if the density of occupied states of the monomer close to the HOMO is large, or in other words if the occupied orbital spacings are small. To improve the quality of excited states, we extend basis of the CI matrix with charge localized excited configurations which are calculated as follow. Starting from the charge localized (on molecule I) wavefunction Φ_I , computed with Constrained-DFTB and corresponding to a Slater determinant with a hole in the HOMO (orbital numbered h), we define a single hole excitation with respect to the lowest energy configuration :

$$\Phi_{Ik} = a_{Ik}^\dagger a_{Ih} \Phi_I \quad (6)$$

where the hole is now created in orbital $k < h$ (using second quantization notation). From now, the hole configurations will thus be referred to as Φ_{Ik} and their energies as E_{Ik} , specifying the nature of the hole $k = \{h, h-1, h-2, \dots, h-p\}$. It should be mentioned that because of the SCC procedure and the consequent orbital relaxation, the creation and annihilation operators change with the localization of the hole on a given monomer. Including those configurations in the DFTB-CI scheme still keeps the size of the CI quite small (with respect to *ab initio* CI type problems) and still scales with the number of monomers. We choose to work in a CI scheme rather than in a MCSCF type scheme. This is linked with related issues for *ab initio* wavefunction MCSCF treatments of excited states, for which, without specific constraints (symmetry), state-specific calculations are essentially possible for the lowest states in each spin/space *irrep* due to the variational theorem. Often, common state-averaged MCSCF or CASSCF orbitals are used for subsequent calculations. Similarly in the DFT framework, variational Δ_{SCF} calculations can usually only be achieved for spin/space *irrep* different from that of the ground state. Since our scope is to carry out calculations involving continuous geometrical changes like in molecular dynamics or in Monte Carlo simulations, we did not retain the option of optimizing specifically the orbitals of the excited charge configurations.

We now precise the calculation of the CI matrix elements in the extended basis set $\{\Phi_{Ik}\}$. Indeed, due to the fact that the excited configurations are not eigenvalues of any specific hamiltonian, the determination of the energy and of the CI matrix coupling elements require some ansatz. The first one concerns the diagonal matrix elements and the estimation of the energy of Φ_{Ik} . The energy is calculated without orbital relaxation with respect to the ground state (frozen orbitals approximation), namely as in formula 3 but using the excited configuration orbital occupation and density. The second one concerns the off-diagonal elements. We have assumed similar formulas as for the calculation of the hopping integrals

in the HOMO band, namely

$$\begin{aligned}
H_{Ik,Jl} &= \langle \Phi_{Ik} | H | \Phi_{Jl} \rangle \\
&= \frac{1}{2} \langle \Phi_{Ik} | H + V_I P_I + H + V_J P_J | \Phi_{Jl} \rangle \\
&\quad - \frac{1}{2} \langle \Phi_{Ik} | V_I P_I + V_J P_J | \Phi_{Jl} \rangle \\
&\simeq \frac{1}{2} (E_{Ik} + E_{Jl} + N_I V_I + N_J V_J) S_{Ik,Jl} \\
&\quad - \frac{1}{2} (V_I \langle \Phi_{Ik} | P_I | \Phi_{Jl} \rangle + V_J \langle \Phi_{Ik} | P_J | \Phi_{Jl} \rangle)
\end{aligned} \tag{7}$$

which is only exact when both holes are in the HOMO orbitals. This approximation relies on the fact that the occupied orbitals, not relaxed, remain sufficiently localized. In the case $I = J$ and $k \neq l$, the coupling matrix elements are set to zero.

At this point, a comment about the localization procedure should be made. The localization process which is carried out using the Lagrange multiplier is a localization criterion about the density of charge on a given monomer. It is not a per-orbital criterion even for the occupied orbitals, and certainly not for the virtual orbitals which are not involved at all in the constrained SCC procedure. This means that the excited configurations Φ_{Ik} ($k \neq h$) might be affected by partial delocalization, due to the replacement of the hole orbital. It turns out that in the present applications, the charge-localized excited configurations Φ_{Ik} remained mainly on the molecule I with respect to the projection criterion $0.9 < Q_{Ik} < 1.1$. This is important in view of the self interaction error which is quenched in a localized description, but would pollute the calculation of the energies in case of significant delocalization.

The transition dipole moment from state p to state m can be derived from the expression :

$$\mathbf{D}_{pm} = \langle \Psi_p^+ | \mathbf{r} | \Psi_m^+ \rangle \tag{8}$$

In the complete development of this formula, we make use of Mulliken transition charges like in the time-dependent DFTB formulation[80]. The oscillator strength of the transitions from the ground state ($p = 0$) to the excited state m are then computed using the Franck-Condon approximation

$$f_{0m} = \frac{2}{3} \Delta E_{0m} |\mathbf{D}_{0m}|^2 \tag{9}$$

where ΔE_{0m} is the transition energy $E_m^+ - E_0^+$.

All developments are implemented within The deMon-Nano code[81].

III. AB INITIO BENCHMARKS AND DFTB-CI RESULTS FOR THE MONOMER CATIONS

In the present section, we discuss the content and workout of the *ab initio* CASPT2 scheme used, focusing on benzene and pyrene monomers. The CASPT2

method relies on the choice of a partition of the orbital space into three subsets : occupied orbitals remaining doubly-occupied; active orbitals which occupation numbers change and define the CAS space determinants; virtual orbitals that remain empty at the CAS step. The nature and the number of the target eigenstates as well as the dimension of the CAS space determine the choice of the partition. As shown below, the first excited state wavefunction of PAH monomer cations is mainly based on the Slater determinant corresponding to the HOMO-1 \rightarrow HOMO excitation, the second one on the HOMO-2 \rightarrow HOMO and so on. This is essentially true for the very first lower excited states, the mixing with single excitations towards the LUMO or with double excitations increasing with the energy of the state. The goal of the present section is to discuss the specific cases of benzene and pyrene cations and the adequate CAS spaces that will still be tractable in the case of cationic dimers. Optimized MOs are provided via a CASSCF procedure which also determine the zeroth-order description of the states. Whenever several states of same symmetry are requested in the same CAS calculation, a root-average procedure CASSCF is used. At the CASSCF step, polarization and correlation effects within the active space (static polarization and correlation) are variationally taken into account, while the electrons in the doubly occupied MOs are described within a mean field approximation. However, dynamical polarization and correlation effects from excitations out of the active orbitals are crucial to obtain quantitative excitation energies. The main effects of those excitations are accounted at second order of perturbation via the CASPT2 scheme[63–66] (MOLCAS suite of programs[82–84])

Calculation of BSSE via the ghost orbital methods may be delicate for excited states, especially when using perturbation theory. We nevertheless checked the stability of the results upon the basis sets using a small one with $3s2p1d$ (resp. $2s$) ANO-RCC type atomic basis sets for C atoms (resp. H atoms)[85, 86] and a larger one with $4s3p2d$ (resp. $2s1p$) labelled LB. The latter includes polarisation functions on all atoms.

In the case of benzene, we will only consider the DFTB optimized neutral geometry (represented on figure 1.a). This structure is a D_{6h} symmetry and Jahn-Teller effect is neglected. The goal here is methodological and not to achieve an investigation of this effect theoretically documented in Pieniazek *et al.*[60]. In D_{6h} benzene, the highest occupied orbitals consist of a twofold degenerate π HOMO, a twofold degenerate σ HOMO-1, a non-degenerate fully bonding π HOMO-2 while the virtual orbitals are their antibonding counterparts, namely a twofold degenerate π^* LUMO, a twofold degenerate σ^* LUMO+1 and another π^* LUMO+2. The lowest excitation energy in the cation actually corresponds to a $\sigma \rightarrow \pi$ forbidden transition and the second one is an allowed $\pi \rightarrow \pi$ transition. As a consequence, a CAS(9/10) calculation (9 electrons in 10 orbitals, namely inclusion of all the occupied and virtual

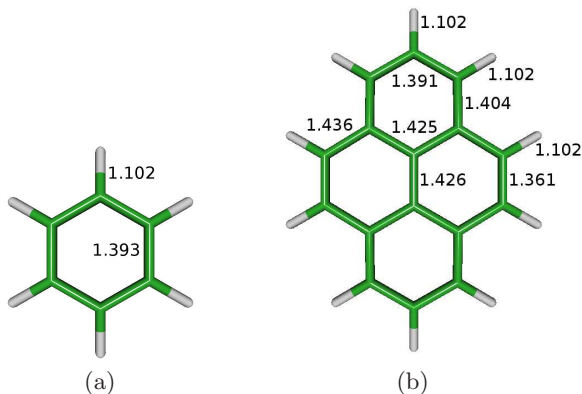


FIG. 1: DFTB optimized geometry of : (a) neutral benzene and (b) neutral pyrene.

orbitals mentioned above) should be compulsory in order to get accurate valence transition energies and intensities. This will be our reference calculations for the benzene cation. The CAS(9/10) wavefunctions show important features: (i) the ground state and σ excited states are almost mono-configurational with weights around 90% on the main configuration and less than 2% on any other configuration, (ii) the π excited states are much less mono-configurational. The main configuration represents 65% of the wave function while the weight of the second most important configuration reaches 14%. The CAS(9/10)PT2 transitions occur at 2.45 and 2.85 eV for the small atomic basis sets and 2.39 and 2.84 eV for LB. As expected, they compare reasonably well with the experimental ones with transitions observed at 2.25 eV and 2.85 eV [87]. Results obtained with different CAS spaces are also presented in table I. CAS(1/1)PT2 calculations, in which each state originates from a different CASSCF procedure based on different active spaces, yielding different MOs, provide the closest picture of a mono-configurational simple view of the excitations. Even if the grounding of such an active space is questionable, these results turn out to be satisfactory, the PT2 perturbation providing a fair correction to the energy. CAS(5/6)PT2, treating variationally all the π and π^* orbitals, gives very accurate evaluations of the $\pi \rightarrow \pi^*$ excitation (2.85 eV).

Considering now the pyrene monomer, we use again the DFTB optimized geometry of neutral pyrene (interatomic distances are reported in figure 1.b). Unlike benzene, the structure of pyrene is a D_{2h} symmetry removing the degeneracy of many MOs. All the four highest occupied orbitals are π orbitals, and all the lowest unoccupied orbitals are π^* MOs. The CAS(15/16) space contains the whole valence π system. The analysis of the CAS(15/16)SCF wavefunctions shows that the weights of the dominant configurations (single hole determinant in the HOMO for the ground state, single hole determinant in the HOMO-1 for the first excited states, ...) decrease with the energies of the state. The single hole

configuration weights are 72%, 70%, 67% and 59% for the ground and first, second and third excited states, respectively. It is important to note that no other configuration has a weight larger than 1.9% for the three first states, while one other configuration has a weight of 9.5% for the fourth state. CAS(7/4) only contains the four MOs with higher energy. Overestimation of the transition energy mainly affects the lowest level. Previous wavefunction analysis explains the relatively good values obtained with CAS(7/4) that do not contain the π^* MO. Like benzene cation, CAS(1/1)PT2 calculations yield surprisingly good results on transition energies. The monomer calculated spectra show that we can expect CASPT2 to give reasonable results as far as the highest occupied MOs are included into the CAS. The various theoretical investigations results presented here are in agreement with other theoretical data from the literature[89, 91–94] involving TDDFT or QCFF/PI methods, providing vertical excitation energies in the range [0.9-1.2] eV for the first transition, [1.6-1.8] eV for the second excitation and [1.8-2.0] eV for the third transition. Theoretical calculations are in good agreement with experiment [89, 90, 95] 0.85 eV for the first transition, in the range [1.5-1.6] eV for the second excitation and in the range [1.7-1.9] eV for the third one. Finally, it can be seen from Table I that the use of the large basis set only marginally change the excitation energies for a given CAS space.

We now discuss the DFTB results also presented in Table I. In the case of benzene, both transitions in the cation are underestimated by about 0.6 eV with respect to *ab initio* data. In the case of pyrene, the DFTB results compare fairly well with the experiment and the other calculations. The second transition is slightly overestimated whereas the third one is underestimated leading to an fortuitous quasi-degeneracy. This can be understood from the analysis of the *ab initio* results since, as seen previously, the two first excitations correspond mostly to a single hole excitation whereas the third one involves several single hole excitations. One has therefore to keep in mind when analysing the results for clusters that the accuracy of the positions of the asymptotic states (namely the cationic monomer excitations) will influence directly the accuracy of the cluster cations excited states. This argument was already used by Pieniazek *et al.*[59] who corrected their EOM-IP-CCSD(T) adiabatic dissociation profiles in $(C_6H_6)_2^+$ by their asymptotic error (~ 0.5 eV) for some of the excited states.

In the following, we analyse the calculations of the oscillator strengths for the dipolar transition from the ground state. The transition oscillator strengths f are reported in table I with those obtained from various CASPT2 calculations. As a different active space and different orbitals are used for each state in CAS(1/1)PT2 scheme, the calculation does not permit to extract the oscillator strengths. For the other cases, the CAS wavefunctions were used whereas the energies of the corresponding states were those evaluated at the CASPT2 level.

Benzene (C_6H_6) ⁺	${}^2E_{2g}/\sigma$		${}^2A_{2u}/\pi_u$			
	Δ	f	Δ	f		
CAS(1/1)PT2	2.19	forbidden	3.01			
CAS(5/6)PT2		-	2.85	0.025		
CAS(9/10)PT2	2.45	-	2.85	0.026		
CAS(9/10)PT2/LB	2.39	-	2.84	0.025		
DFTB	1.67	-	2.31	0.197		
EOM-IP-CCSD(T) ^(a)	2.88	-	3.33	0.073		
Exp. ^(b)	2.25	-	2.85			
Pyrene ($C_{16}H_{10}$) ⁺	${}^2B_{2g}/\sigma$		${}^2B_{1u}/\pi_u$		2A_u	
	Δ	f	Δ	f	Δ	f
CAS(1/1)PT2	1.03	forbidden	1.63		1.99	
CAS(7/4)PT2	1.04	-	1.63	0.116	2.02	0.404
CAS(15/8)PT2	0.98	-	1.63	0.133	2.09	0.419
CAS(15/16)PT2	0.89	-	1.65	0.026	1.99	0.044
CAS(1/1)PT2/LB	1.05	-	1.62		2.04	
CAS(15/16)PT2/LB	0.89	-	1.63	0.026	1.97	0.044
DFTB	0.88	-	1.73	0.159	1.70	0.355
TD-DFT ^(c)	0.85	-	1.55	0.015	2.01	0.018
QCFF/PI ^(d)	1.17	-	1.79	0.061	1.97	0.001
Exp. ^(e)		-	1.58	0.005	1.74	0.003
Exp. ^(f)	0.85	-	1.59		1.88	

TABLE I: Transition energies (Δ in eV) and oscillator strengths (f in atomic units) towards various states of the benzene and pyrene cations. The geometries are those of the neutral monomers optimized in SCC-DFTB. LB indicates calculations in the large basis set. (a) Pieniazek *et al.*[59]; (b) Baltzer *et al.*[87] (photoionization); (c) Hirata *et al.*[19]; (d) Negri and Zgierski[88]; (e) Vala *et al.*[89] (photoabsorption); (f) Boschi and Schmidt[90] (photoionization)

In the benzene cation, the oscillator strengths towards state ${}^2A_{2u}$ evaluated at the CAS(5/6)PT2 and CAS(9/10)PT2 levels are very similar around 0.025-0.026. We observe that DFTB-CI gives a value of 0.197, significantly larger than the large CASPT2 determinations. A similar trend is observed in the pyrene cation in which two states, ${}^2B_{1u}$ and 2A_u are now dipolar-allowed. CAS(15/16)PT2 in which the $\pi \rightarrow \pi^*$ excitations are considered exhibit much smaller oscillator strengths than CAS(7/4)PT2 or CAS(15/8)PT2, where only the $\pi \rightarrow \pi$ excitation are considered. One should note that CASPT2 is a contracted method, the weight of the zeroth order configurations are not modified in the perturbation. This may affect the CAS(7/4) or CAS(15/8) cases. In pyrene, DFTB-CI provide values similar to those of CAS(7/4) and CAS(15/8). This is consistent with the fact that the present DFTB-CI does not include single excitation toward π^* orbitals. For both benzene and pyrene ions, the analysis of the *ab initio* calculations stresses the importance of a wavefunction including at least partly the dynamical correlation in the determination of the oscillator strengths.

To resume, while the energies are in satisfactory agreement with the experiments, the oscillator strengths still present strong fluctuations in the various methods and with respect to experiment. As for the transition energies discussed above, the augmentation of the orbital basis sets is less crucial for the dipole moments of the monomers than the choice of the CAS space.

IV. AB INITIO AND DFTB-CI RESULTS FOR DIMERS CATIONS

In this section, *ab initio* and DFTB-CI calculations of cationic benzene and pyrene dimers are compared using defined pathways on potential energy curves. The molecules are kept frozen at their neutral geometries. As a first step, we discuss about transition energies to finish, as a second step, by an analysis about oscillator strengths.

1. The benzene dimer cation

Again here, D_{6h} symmetry will still be used throughout for the monomers. As mentioned in the introduction, one should in principle include excitations involving both the neutral and cationic units. In neutral benzene, the first excited states correspond mostly to the transfer of an electron from the π HOMO to the π^* LUMO orbital, whereas in the cationic monomer, it mainly corresponds to the transfer of the hole from the HOMO towards the lower occupied orbitals. The first transitions in the neutral benzene (~ 5 eV[96]) occurring at higher energy than in the cationic monomer (~ 2.25 eV[87]), only the ionic monomer excitations were considered in the DFTB-CI scheme.

We first examine the potential energy curves along the dissociation path for two molecules in a superposed D_{6h} geometry (sandwich structure) for six states, namely ${}^2E_{1g}$ and ${}^2E_{1u}$ (both doubly degenerate), correlated with state ${}^2E_{1g}$ of the monomer cation, ${}^2A_{2u}$ and ${}^2A_{1g}$ correlated with ${}^2A_{2u}$, ${}^2E_{1u}$ and ${}^2E_{2g}$ (again doubly degenerate) correlated with ${}^2E_{2g}$. Figure 2 presents the potential energy curves for the lowest states of the cationic benzene dimer obtained with various CAS space, namely CAS(1/1)PT2 (2.a) and CAS(19/10)PT2 (2.c) in the small basis sets. Figure 2.b describes the CAS(1/1)PT2 calculations with the large basis set (LB) while figure 2.d displays the DFCB-CI potentials curves along the same pathway. Table II reports the dissociation energies D_e and the equilibrium distances R_e values obtained for the lowest states. CAS(11/12) and CAS(19/10) are those corresponding to respectively CAS(5/6) and CAS(9/5) in the monomer calculations. As CAS(11/12) does not include σ MOs, it does not give access to $\sigma \rightarrow \pi$ excited states.

As expected, the states at long distance become degenerate and their transition energies converge to those of the monomer cation.

Comparing the various CASPT2 results, the behaviors are found very similar. The main differences are : (i) a slight lowering of the asymptotic σ - π and π - π transition energies (less than 0.05 eV) in the large basis sets with respect to the smaller one (see for instance the differences between figures 2.a and 2.b, in agreement with the monomer calculations). For CAS(11/12)PT2, the π - π transition energy differences are even smaller (less than 0.01 eV); (ii) the dissociation energies for each states is not much affected by the nature of the CAS but, as expected, the atomic basis set quality is more important.

In all calculations, the π splittings are much larger than the σ ones, due to the much large intermolecule overlap between π than between σ MO. These splittings are pretty well reproduced by the DFTB-CI scheme. We notice that the DFTB-CI potentials curves seem to be globally shifted towards shorter distance, the ground state minimum lies at $R_e = 2.8$ Å instead of $R_e = 3.1$ Å in CASPT2. This may be due to a combined effect of the parametrization balance (particularly the cutoff func-

tions) between the DFTB repulsion, dispersion or polarization terms. It can also be due to errors in the distance evolution of the hopping integrals and/or overlaps.

2. The pyrene dimer cation

Whereas for the benzene dimer cation CASPT2 calculations based on an active space containing the whole valence π system are tractable, this is not the case for the cationic pyrene dimer. As in benzene, the lowest transitions in neutral pyrene are significantly higher than those of the cation and were therefore excluded from the DFTB-CI scheme.

Figure 3 presents the energy profiles in the superimposed geometry for the pyrene dimer cation obtained with CAS(15/8)PT2 (3.a) and DFTB-CI (3.b) approaches while Table III reports the dissociation energies D_e and the equilibrium distances R_e values obtained for the lowest states. In pyrene, eight states were determined, namely ${}^2B_{2u}$ and ${}^2B_{3g}$ correlated with state ${}^2B_{3g}$ of the pyrene cation, ${}^2B_{3u}$ and ${}^2B_{2g}$ correlated with ${}^2B_{2g}$, 2A_g and ${}^2B_{1u}$ correlated with ${}^2B_{1u}$, and finally states ${}^2B_{1g}$ and 2A_u correlated with 2A_u .

The intermolecular splitting is similar for all states in the *ab initio* calculations. This can be related to the fact that all the excited states considered here involve the creation of a hole in π orbitals and not in σ orbitals, as observed previously for the benzene dimer cation. The DFTB-CI dissociation potentials present a general similar behavior with splittings of equivalent magnitudes in the ground and the excited states. The main differences with respect to CASPT2 calculations are : (i) the states correlated with the ${}^2B_{1u}$ and the 2A_u of the cationic monomer are quasi-degenerate, in direct relationship with the quasi-degeneracy already observed for the isolated monomer ; (ii) the equilibrium DFTB-CI distances are shorter ; (iii) the dissociation energies (in this constrained pathway) are smaller than those obtained in CASPT2 (~ 0.5 eV). To further document this point, we discuss the convergence of the *ab initio* data either with the quality of the LCAO basis set or with the size of the CAS. With the smallest basis set ($3s2p1d/2s$), the dissociation energies of the bonding states (with minima around 3.25 Å) are between 1.75 and 1.90 eV at the CAS(1/1)PT2 and CAS(15/8)PT2 levels. For larger basis sets (LB), at the CAS(1/1)PT2 level, they decrease down to 1.63-1.77 eV. The ground state energy has also been evaluated using an even larger atomic basis set ($5s4p2d1f/3s1p$) that gives a dissociation energy of 1.54 eV associated to $R_e = 3.29$ Å. Then, the basis set quality is more crucial than the size of the active space. Even if a small decrease the dissociation energies with the use of even larger basis sets is expected, the CASPT2 values should remain larger than the DFTB-CI ones by less than 0.5 eV. The shorter binding distance ($R_e \sim 3.05$ Å in DFTB-CI and ~ 3.25 Å in CASPT2) probably stems from the same origin as in the benzene cationic dimer

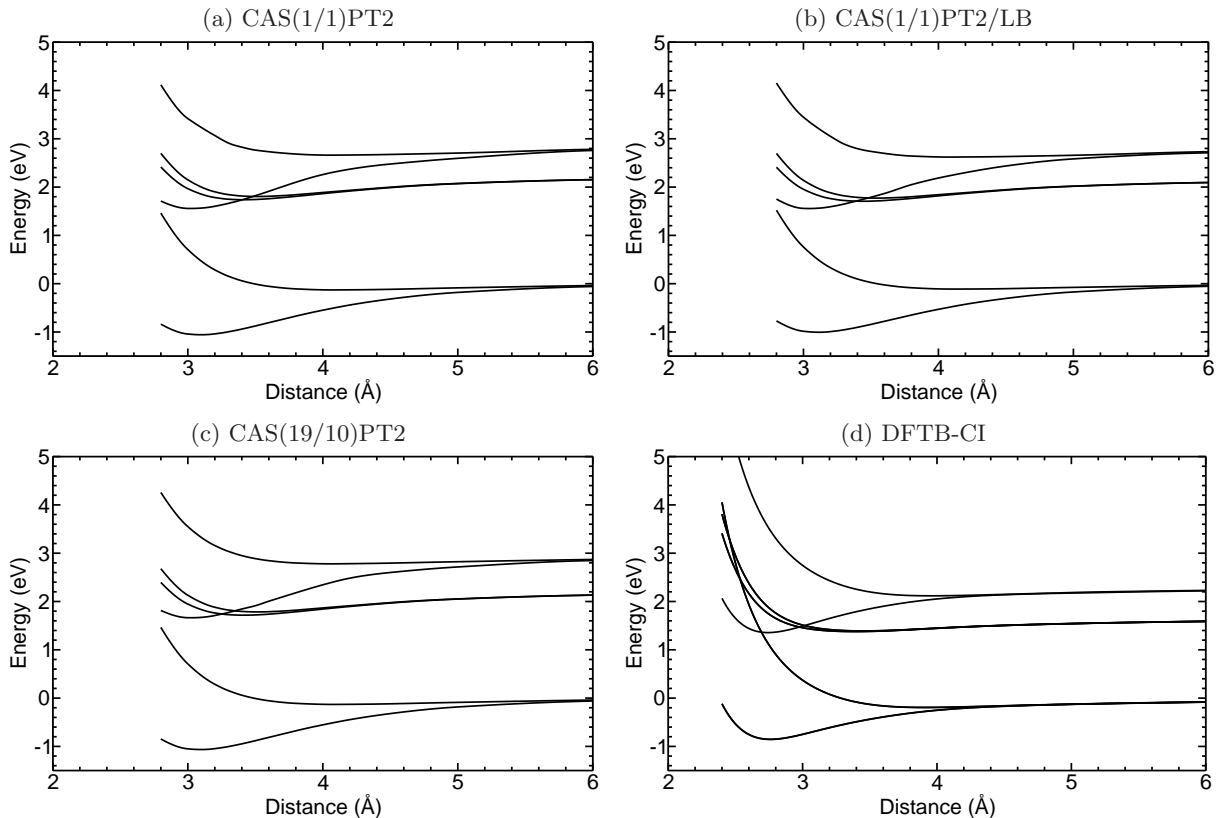


FIG. 2: Potential energy profiles along inter-fragment separation in the sandwich $(C_6H_6)_2^+$ structure.

$(C_6H_6)_2^+$	${}^2E_{1g}$		${}^2E_{1u}$		${}^2A_{2u}$		${}^2A_{1g}$		${}^2E_{1u}$		${}^2E_{2g}$	
	D_e	R_e	D_e	R_e	D_e	R_e	D_e	R_e	D_e	R_e	D_e	R_e
CAS(1/1)PT2	1.06	3.10	0.13	4.08	0.46	3.40	0.39	3.52	1.34	3.02	0.24	4.06
CAS(11/12)PT2	1.01	3.14	0.14	4.26	-	-	-	-	1.07	3.12	0.19	3.99
CAS(19/10)PT2	1.06	3.10	0.13	4.08	0.45	3.40	0.38	3.52	1.35	3.02	0.23	4.06
CAS(1/1)PT2/LB	1.01	3.12	0.11	4.09	0.42	3.44	0.36	3.55	1.30	3.04	0.23	4.08
CAS(11/12)PT2/LB	0.95	3.16	0.12	4.36	-	-	-	-	1.01	3.14	0.18	4.05
DFTB-CI	0.86	2.76	0.19	3.91	0.29	3.39	0.28	3.45	0.95	2.74	0.19	3.96

TABLE II: Binding energies (eV) and equilibrium distances (Å) of the lower energy states for the superimposed benzene cationic dimer.

(balance between dispersion and repulsion).

As an additional benchmark, we have represented in figure 3, the CAS(15/8)PT2 (3.c) in small basis set potential energy curves for the cationic pyrene dimer, varying now the twist angle θ around the intermolecular axis (the two molecules rotating on top of each other, keeping the molecular planes parallel) for an intermolecular distance of 3.25 Å. These curves are compared to those obtained from DFTB-CI calculations (3.d). Results including four single hole configurations are quite comparable (typically up to the fifth-sixth excited states). Moreover, we notice that for all DFTB-CI space dimensions

(results not reported) the ground and first excited state satisfactorily reproduce the CASPT2 behavior, with a degeneracy of the states around $\theta \sim 30^\circ$ and $\theta \sim 90^\circ$. If only these states are focused, it is not necessary to include hole excitations in the DFTB-CI matrix, the basic configurations with holes in the HOMOs are sufficient.

3. Oscillator strengths

We now discuss the validity of the DFTB-CI approach to reproduce the oscillator strengths of the dipolar tran-

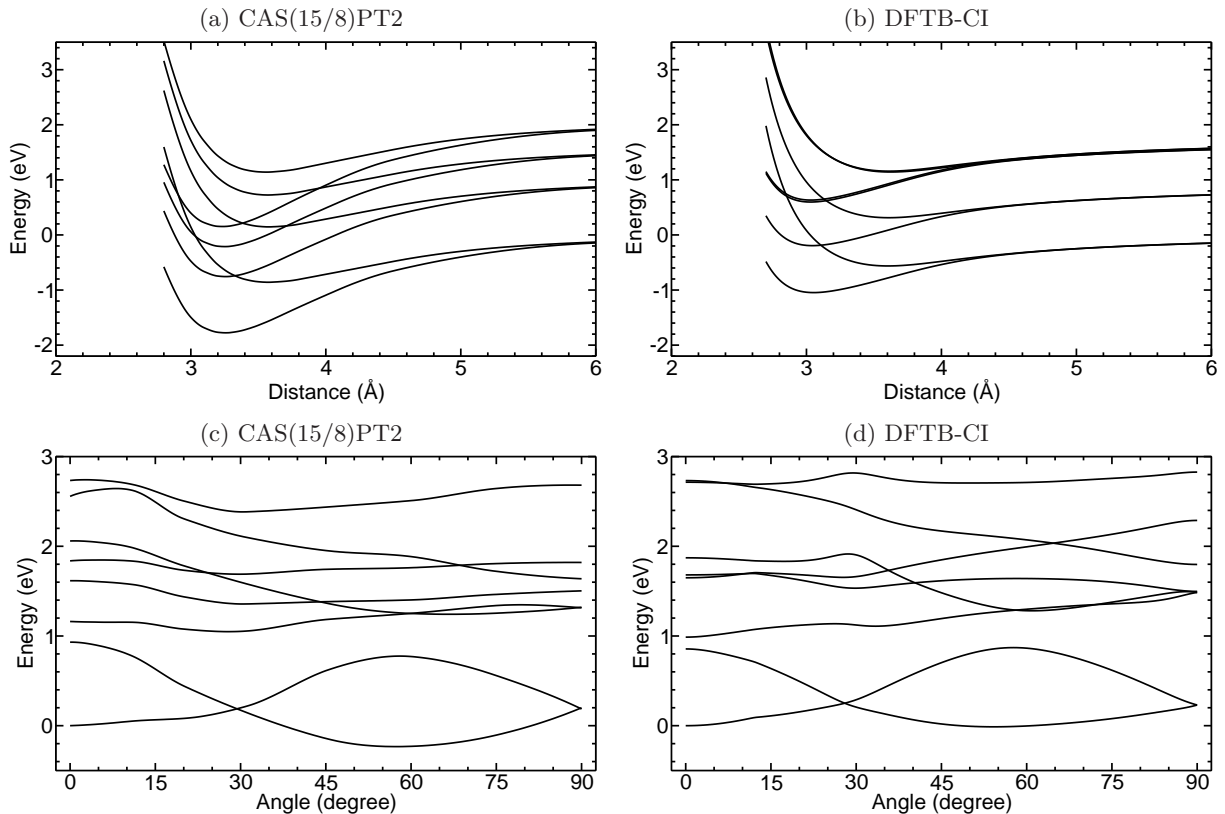


FIG. 3: (a) and (b) : Potential energy profiles along inter-fragment separation in sandwich $(C_{16}H_{10})_2^+$. (c) and (d) : Potential energy profiles along twist angle rotation for $(C_{16}H_{10})_2^+$.

$(C_{16}H_{10})_2^+$	${}^2B_{2u}$		${}^2B_{3g}$		${}^2B_{3u}$		${}^2B_{2g}$		2A_g		${}^2B_{1u}$		${}^2B_{1g}$		2A_u	
	D_e	R_e	D_e	R_e	D_e	R_e	D_e	R_e	D_e	R_e	D_e	R_e	D_e	R_e	D_e	R_e
CAS(1/1)PT2	1.77	3.26	0.86	3.57	1.75	3.26	0.85	3.58	1.78	3.25	0.85	3.57	1.89	3.24	0.91	3.56
CAS(15/8)PT2	1.78	3.26	0.86	3.57	1.76	3.26	0.85	3.58	1.79	3.25	0.85	3.57	1.90	3.24	0.91	3.56
CAS(1/1)PT2/LB	1.66	3.28	0.79	3.59	1.63	3.28	0.78	3.60	1.66	3.28	0.78	3.59	1.77	3.27	0.84	3.58
DFTB-CI	1.05	3.05	0.56	3.60	1.07	3.04	0.57	3.61	1.10	3.03	0.57	3.61	1.10	3.03	0.56	3.62

TABLE III: Binding energies (eV) and equilibrium distances (\AA) of the lower energy states for the superimposed pyrene cationic dimer.

sition from the ground state.

Figure 4 represents the evolution of the oscillator strengths for cationic superimposed benzene dimers, varying the inter-fragment distance. The first one corresponds to excitation ${}^2E_{1g} \rightarrow {}^2E_{1u}$, namely from the bonding to the antibonding state correlated with the ground state benzene cation. The corresponding dipole moment is zero at dissociation and increases rapidly at short distances, in agreement with the intermolecular nature of this excitation. Neither the size of the basis set, nor the size of the CAS space affects the CASPT2 oscillator strengths, which are all almost superimposed. The DFTB-CI provides a similar increase of the intensity at

short distance. One may observe, that the increase starts at smaller intermolecular distance than in the *ab initio* calculations. This is to be correlated with the too short equilibrium distances found for the energy pathways and the too small splittings.

Alternatively, the oscillator strength corresponding to excitation ${}^2E_{1g} \rightarrow {}^2A_{2u}$ is almost constant with the inter-fragment distance. This excitation is mainly an intramolecular excitation. It corresponds to excitation towards the bonding state correlated with the ${}^2A_{2u}$ of the monomer cation, and is asymptotically allowed for large inter-fragment distance. Its oscillator strength is almost equal to its monomer counterpart treated with a corre-

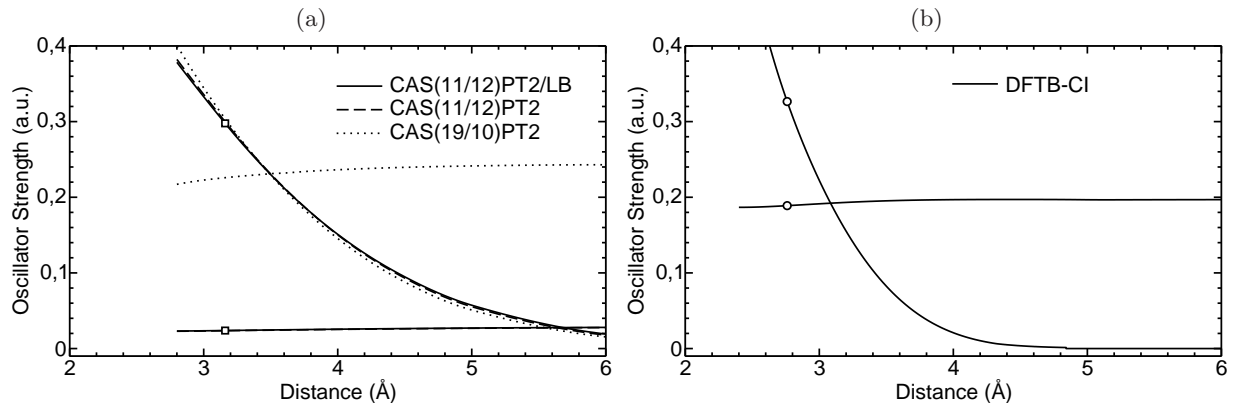


FIG. 4: Evolution function of the intermolecular distance of oscillator strengths corresponding to first excited state and first transfer of the hole toward homo-2 orbital at DFTB-CI and CASPT2 levels of theory.

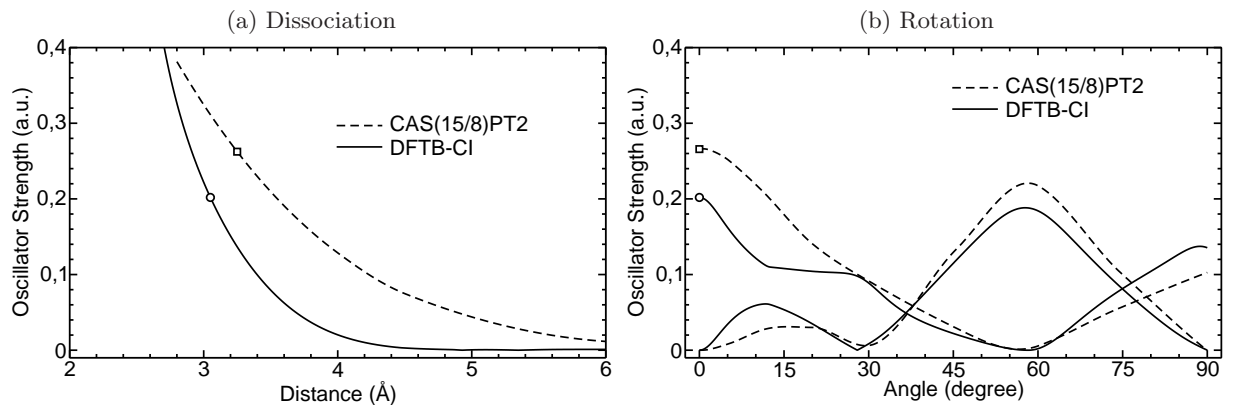


FIG. 5: (a) Oscillator strengths from the ground state to the resonant charge excited state as a function of the inter-fragment distance (\AA) for the cationic pyrene dimer in the sandwich geometry in DFTB-CI and CAS(15/8)PT2 calculations. (b) Oscillator strengths from the ground state to the first and the second excited states as a function of the twist angle (degrees) for an inter-fragment distance of 3.05 \AA (DFTB-CI) and 3.26 \AA (CAS(15/8)PT2).

sponding calculation. CAS(11/12) and CAS(11/12)/LB provide identical oscillator strengths with a magnitude in the range 0.025-0.026 consistent with the CAS/LB results on the benzene cation. In contrast, the oscillator strength in CAS(19/10) is close to 0.25, strongly overestimated by about one order of magnitude. Let us remind that CAS(19/10) does not include the π^* MO. This is in line with the ability of the various CAS spaces to describe the monomer cation intensities. The DFTB-CI model yields an oscillator strength which is also almost constant (~ 0.2), close to the CAS(19/10) value, and consistent with the lack of dimer excitations correlated with the π^* monomer orbitals.

The important conclusions are: i) the calculation of intramolecular oscillator strengths do necessitate CAS(full valence π) wave functions ; ii) much cruder wave functions (CAS based on occupied π MO only) are sufficient to correctly evaluate the intermolecular excitation oscillator strengths.

Figure 5(a) reports oscillator strengths obtained along inter-fragment separation for the pyrene sandwich dimer for the lower bonding to antibonding state transition (${}^2B_{3g} \rightarrow {}^2B_{2u}$) with CAS(15/8)PT2 and DFTB-CI. These results are quite similar to those obtained for the equivalent transition in the benzene dimer cation.

Figure 5(b) shows the evolution of the oscillator strengths along a rotation pathway of two superimposed pyrene molecules. Excitations from 2B_3 to the two 2B_2 states, that are the ground state and the two first excited states for $\theta \leq 30^\circ$, respectively, are represented. For $\theta = 0^\circ$, they are correlated with ${}^2B_{3g}$, ${}^2B_{2g}$ and ${}^2B_{2u}$, respectively.

One transition have a null value for $\theta = 0^\circ$ (it corresponds to the ${}^2B_{3g} \rightarrow {}^2B_{2g}$ forbidden transition in the D_{2h} symmetry). It is also null for $\theta \simeq 27^\circ$ and 90° (due to crossing between the two states) and presents two maxima at $\theta \simeq 15^\circ$ and 57° . The oscillator strength of the other transition decreases between 0° (${}^2B_{3g} \rightarrow {}^2B_{2u}$ in

the D_{2h} symmetry) and 57° .

For $\theta = 0^\circ$, the first (forbidden) transition corresponds to a combination of intramolecular excitations while the second one is an intermolecular excitation from the bonding to the antibonding combination of the molecular HOMO. We have shown that CASPT2 calculations that are not based on a CAS containing the whole valence π MO cannot correctly evaluate the intramolecular transition oscillator strength. The breaking of the symmetry due to the rotation resulting in a mixing between intra and intermolecular excitations, the evaluation of the oscillator strengths should not be accurate. Nevertheless, two reasons allow us to argue that these evaluations are not so bad: (i) the first excited 2B_3 remains high in energy, it avoids any strong mixing; (ii) the two 2B_2 states result of a mixing of an intermolecular excitation (that is well evaluated) and a forbidden intramolecular excitation, that should remain very small during the rotation. This assumption is supported by the observation that the sum of the oscillator strength of the two transitions is almost constant with the rotation angle.

We can see that despite a rather intricaded electronic situation, the DFTB-CI dipole evolutions are consistent with the results obtained at the CASPT2 level.

V. ABSORPTION SPECTRA OF THE PYRENE DIMER AND TRIMER ISOMERS

As a further application of the DFTB-CI approach, we have computed the spectra of the most stable structures found for cationic pyrene dimers and trimers.

Due to the PES complexity (mainly caused by a large degrees of freedom), we combine a global exploration algorithm with a local optimization to find the most stable structures : (i) from parallel tempering Monte Carlo simulation[97] in rigid body approximation and without excitation, we select ~ 1000 low energy structures. This part requires an extensive number of single point calculations. We have typically performed 10^7 single point calculations for each system and used 10 to 15 temperatures in the range 10 to 700 Kelvins. (ii) Finally, these selected geometries are optimized by an all-atom conjugated gradient algorithm. The whole optimization procedure will be detailed in a forthcoming paper[98] that will be devoted to structures, charge distributions and energetic properties analysis of ground state pyrene clusters.

In relaxed cationic monomer, geometry remains in the D_{2h} symmetry and the spectrum is very close to the one in the neutral monomer geometry : the ${}^2B_{2g}$ first excited state at 1.06 eV is a forbidden transition from the ground state. The 2A_u second (1.80 eV) and the ${}^2B_{1u}$ third (1.82 eV) excited states are quasi-degenerated and their oscillator strength, respectively 0.364 and 0.172, are probably overestimated by about one magnitude order (see section III).

The most stable dimers and trimers are represented in figure 6 and the corresponding spectra in figure 7. From

the previous discussion on the quality of the spectra obtained from the DFTB-CI, one has to keep in mind that only the lowest excited states are reliable and will be discussed here, although the whole spectrum is presented. We have removed HOMO-3 configurations that can induce some wrong coupling terms caused by the quasi-degeneracy with the HOMO-2 configurations. As already discussed on monomer and dimer oscillator strengths, transition to the states where the HOMO and HOMO-1 configurations are mainly weighted can be reliable (symbolized by squares) and transition to the states with an important weight on HOMO-2 configurations are generally over-estimated (triangles).

The two most stable isomers of the cationic pyrene dimer are discussed : the most stable isomer (2a) is close to a twisted sandwich geometry and the second one (2b) is close to a x-parallel displaced structure (less stable of $\Delta E = 71$ meV). In these spectra, the first excited state corresponds mainly to the antibonding HOMO-hole configurations with a cumulative weight of 66% (and a weight of 26% of HOMO-1 configurations) in (2a) and 99% in (2b) and correspond to vertical transitions respectively at 1.31 and 1.04 eV with oscillator strengths of 0.213 and 0.237.

The most stable structure (3a) found for the pyrene trimer cation is formed by a stack of the three twisted fragments. Many other stacked isomers with lower binding energy have been found. We consider, here, another one stacked isomer formed by three x-parallel displaced fragments (3b) $\Delta E = 166$ meV. The first excited states at 0.82 eV (3a) and 0.71 eV (3b) are the most important transitions with oscillator strengths respectively of 0.211 and 0.294. They correspond to a charge transfer on the on-side fragments.

Less stable trimer isomers can be formed of a cationic dimer core with a neutral molecule on the side ($\Delta E > 277$ meV) : the structure (3c) has a dimer core similar to the most stable cationic dimer (2a) and the structure (3d) is formed of a dimer similar to the parallel displaced (2b). These structures are analysed in order to estimate how the spectrum of dimer is perturbed. Spectra of these trimers are very similar to the corresponding dimers spectra. In spectra (3c) and (3d), same new bands appear that can be seen as monomer cationic spectrum perturbed by a neutral dimer and shifted of about 0.7-0.8 eV. This shift corresponds to the energy loss of the charge transfer from the dimer core to the on-side molecule.

VI. CONCLUSION

In this work, we have presented an original approach to access excited states of cationic molecular clusters combining DFTB with CI. It extends the previously reported adaptation of the configuration interaction DFT-CI approach to the DFTB scheme. Ground and excited states result from the diagonalization of small CI matrix expressed in a reduced basis of charge-localized configura-

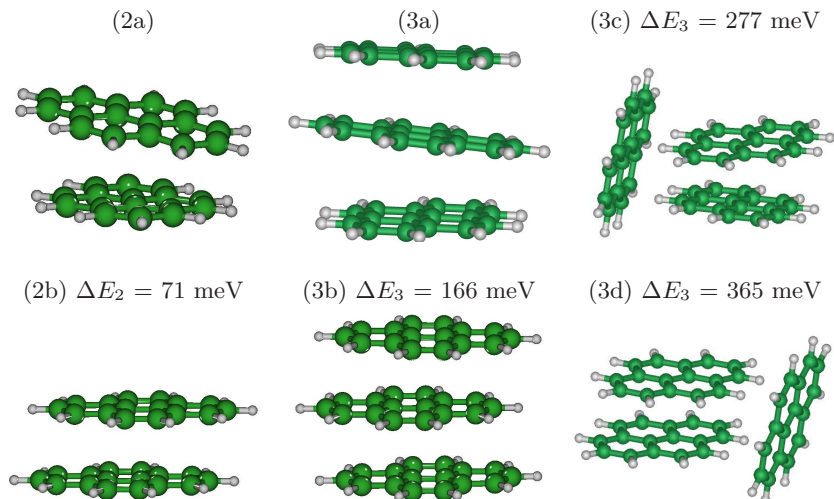


FIG. 6: Low energy stable structures of for cationic pyrene monomer, dimer and trimer.

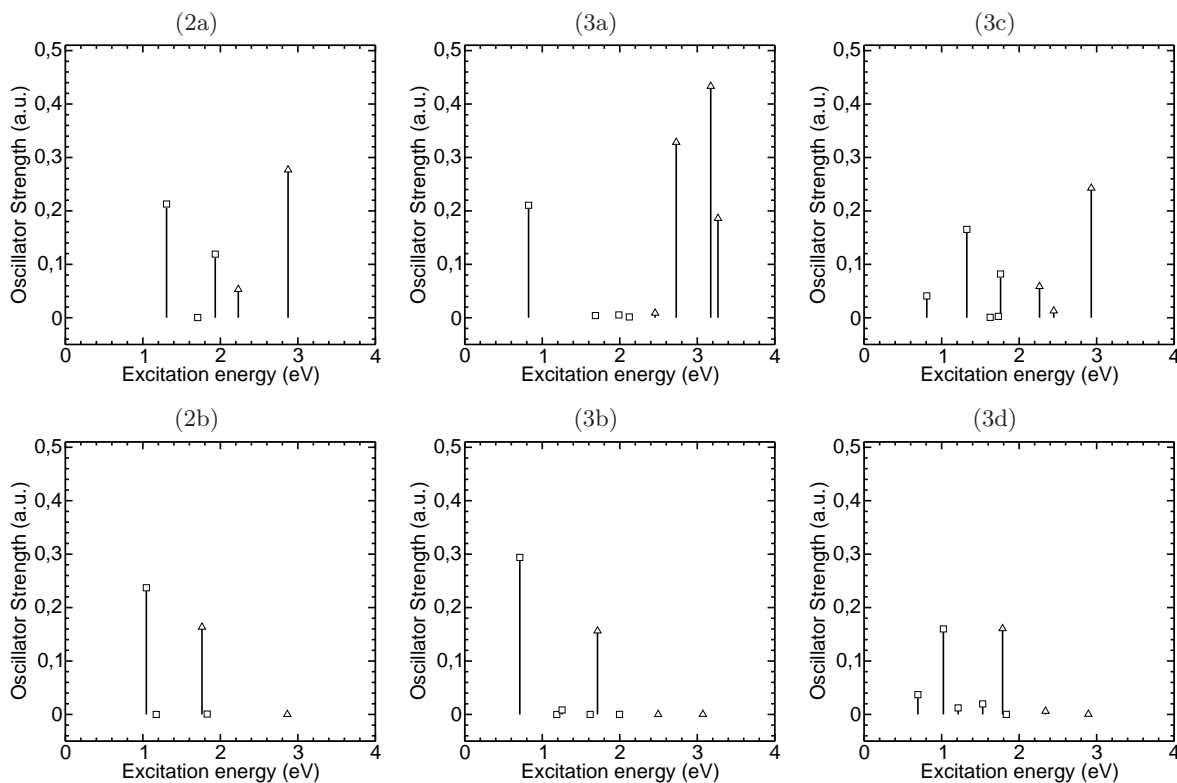


FIG. 7: Intensities of the vertical absorption lines (atomic units) from the ground state for pyrene cationic monomer and low energy dimer and trimer isomers. The isomers are those of figure 6. Transitions toward states having less (resp. more) than 50 percent of weight on configurations with holes in the HOMO-1 and HOMO-2 are denoted by squares (resp. triangles)

rations obtained from charge constrained ground state calculations. We have generalized the DFTB+CI scheme to include, not only the basic configurations with a hole in a monomer HOMO, but also configurations consisting of single hole excitations. In order to benchmark

the results, we have simultaneously performed *ab initio* CASPT2 calculations to obtain reference data for dissociation and rotation pathways for benzene and pyrene cationic dimers. These *ab initio* results show that the transition energies converge more easily than transition

dipole moments, more sensitive to the quality of the CAS wavefunctions, and the inclusion of π^* excitations.

On the basis of cross-comparison of potential energy profiles and oscillator strengths, we conclude that the DFTB-CI provides fairly reliable results for these systems, at least for the transition energies. The oscillator strengths reveal the lack of π^* excitations. Despite this problem, the DFTB-CI scheme, based on single excitations, can also be used for the excited states at least for the type of systems of interest studied here (PAH clusters) and for the lowest excitations. From the *ab initio* results, double excitations do not play a major qualitative role in the description of the excited states for the low-lying states considered here, they certainly have a quantitative influence in the *ab initio* results, with regard to the non-dynamical correlation and in the Van der Waals contributions. In the DFTB-CI model, the Van der Waals contributions are incorporated semi-empirically. Dynamical effects are partially present in DFTB-CI, since differential relaxation is achieved for each hole situation with non unique orbital sets. We have used the same parametrization and Van der Waals empirical functions as used in standard Kohn-Sham SCC-DFTB calculations, which may be the cause for a slightly too large and too short binding in the ground state with respect to *ab initio* results. The approximations relative to some of the CI matrix elements do not seem to be too drastic and the state splittings in the dimers are reasonably reproduced, although somewhat underestimated in the pyrene dimer. In pyrene, the DFTB-CI splits start at a rather small distance, which seems consistent with the former. It should be noted that the present DFTB-CI method involves calculations of a few seconds to compute a single point, even with the largest CI space considered (single excitations only), while CASPT2 requires up to several days on the same machines. The most expensive step is not the CI but the constrained SCC-DFTB computing the ionic configuration orbitals.

The orbitals in the standard DFTB scheme are spanned by LCAO minimal valence basis set orbitals. This makes localization easier than in *ab initio* calculations where diffuse orbitals are necessary. It would certainly be interesting to complete the present scheme with a procedure ensuring a per-orbital localization via rotations either in the occupied space or (separately) in the virtual space. However, it should not be forgotten that the Rydberg states cannot be reached within the present model.

Certainly, the present DFTB-CI scheme could still be improved in several ways. A first improvement would be to include in the CI not only the single hole excitations of the ionized monomers but also other types of single excitation with respect to the former configurations, namely one hole-one particle excitations both on the ionized monomers and on the neutrals. One would then achieve a DFTB-CI treatment with respect to the multi-reference space of configurations with one HOMO hole per monomer only. This would probably be very useful to improve the description of relaxation effects for the lowest excited states and the transition energies for the monomer. This could also be necessary either for clusters of larger PAH molecules, or for larger clusters with the present molecules, since the spacings of the occupied levels and the HOMO-LUMO gaps are likely to decrease, requiring a larger number of single excitation configurations. One should also consider the size-consistency problem. However, DFTB-CI size-consistency problems may be less drastic and easier to deal with in localized picture. Alternatively, it would also be interesting to investigate the possibilities of realizing a time-dependant version and a response theory of the present hamiltonian.

As a further application, we have investigated the electronic spectra of the most stable isomers found for the cationic pyrene dimer and trimer. In the trimer cluster, our results confirm similar findings for naphthalene clusters by Bouvier *et al.* using the VB model [12] namely, the charge is not equally shared over the different units. Furthermore two other isomers exist and are characterized by a dimer core. This is also in line with the pattern characterizing small rare gas singly charged ions. However, as demonstrated on dimers and except for the ground and first excited states, HOMO hole monomer-based configurations are not sufficient to quantitatively describe the electronic spectra. When lower energy hole orbitals are included, the DFTB-CI spectra are realistic within a 3 eV window. It is seen that not only the trimer isomers can be specified by their core geometry and charge patterns, but also by the electronic spectral lines, again in large similarity with rare gas cluster ions.

The authors would like to thank ANR for support under grant No ANR-10-BLAN-0501-GASPARIM, CALMIP for computational facilities and the GDR (3533) EMIE. This work was supported by "Programme Investissements d'Avenir" under the program ANR-11-IDEX-0002-02 reference ANR-10-LABX-0037-NEXT.

-
- [1] G. Chalasinski, M. M. Szczesniak, Chemical Reviews, **94**, 1723 (1994)
 - [2] H. Haberland, B. von Issendorff, T. Kolar, *et al.*, Phys. Rev. Lett. , **67**, 3290 (1991)
 - [3] M. Amarouche, G. Durand, J. P. Malrieu, J. Chem. Phys. , **88**, 1010 (1988)
 - [4] M. Grigorov, F. Spiegelman, Surf. Rev. Lett., **3** (1996)
 - [5] F. Gadea, M. Amarouche, Chem. Phys., **140**, 385 (1990)
 - [6] J. Galindez, F. Calvo, P. Paska, *et al.*, Comput. Phys. Comm., **145**, 126 (2002)
 - [7] F. Calvo, D. Bonhommeau, P. Parneix, Phys. Rev. Lett. , **99**, 083401 (2007)
 - [8] F. Calvo, J. Galindez, F. X. Gadea, Phys. Chem. Chem. Phys., **5**, 321 (2003)

- [9] F. Calvo, F. X. Gadéa, A. Lombardi, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **125**, 114307 (2006)
- [10] H. Böhmer, S. Peyerimhoff, *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, **11**, 239 (1989)
- [11] E. Buonomo, F. A. Gianturco, G. DelgadoBarrio, *et al.*, *The Journal of Chemical Physics*, **100** (1994)
- [12] B. Bouvier, V. Brenner, P. Millié, *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 10326 (2002)
- [13] M. Rapacioli, F. Spiegelman, *Eur. Phys. J. D*, **52**, 55 (2009)
- [14] M. Rapacioli, F. Spiegelman, A. Scemama, *et al.*, *J. Chem. Theor. Comput.*, **7**, 44 (2011)
- [15] M. Rapacioli, A. Simon, L. Dontot, *et al.*, *Phys. Stat. Solidi (b)*, **249**, 245 (2012)
- [16] Q. Wu, T. Van Voorhis, *J. Chem. Phys.*, **125**, 164105 (2006)
- [17] Q. Wu, C.-L. Cheng, T. Van Voorhis, *J. Chem. Phys.*, **127**, 164119 (2007)
- [18] B. Aradi, B. Hourahine, T. Frauenheim, *The Journal of Physical Chemistry A*, **111**, 5678 (2007), PMID: 17567110
- [19] S. Hirata, M. Head-Gordon, J. Szczepanski, *et al.*, *The Journal of Physical Chemistry A*, **107**, 4940 (2003)
- [20] D. E. Woon, J.-Y. Park, *The Astrophysical Journal*, **607**, 342 (2004)
- [21] M. Parac, S. Grimme, *Chemical Physics*, **292**, 11 (2003)
- [22] Y.-L. Wang, G.-S. Wu, *International Journal of Quantum Chemistry*, **108**, 430 (2008)
- [23] M. Rapacioli, C. Joblin, P. Boissel, *Astron. Astrophys.*, **429**, 193 (2005)
- [24] H. Richter, J. B. Howard, *Prog. in Energ. and Comb. Science*, **26**, 565 (2000)
- [25] H. Sabbah, L. Biennier, S. J. Klippenstein, *et al.*, *J. Chem. Phys. Lett.*, **1**, 2962 (2010)
- [26] M. Rusyniak, Y. Ibrahim, E. Alsharaeh, *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **107**, 7656 (2003)
- [27] A. Lawicki, A. I. S. Holm, P. Rousseau, *et al.*, *Phys. Rev. A*, **83**, 022704 (2011)
- [28] M. Schmidt, A. Masson, C. Bréchnignac, *Int. J. Mass Spectrom.*, **252**, 173 (2006)
- [29] P. Bréchnignac, M. Schmidt, A. Masson, *et al.*, *Astron. Astrophys.*, **442**, 239 (2005)
- [30] F. Piuizzi, I. Dimicoli, M. Mons, *et al.*, *Chem. Phys.*, **275**, 123 (2002)
- [31] P. Hobza, H. L. Selzle, E. W. Schlag, *J. Phys. Chem.*, **100**, 18790 (1996)
- [32] M. O. Sinnokrot, C. D. Sherrill, *J. Phys. Chem. A*, **108**, 10200 (2004)
- [33] S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimaru, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **120**, 647 (2004)
- [34] J. Hill, J. Plattts, H.-J. Werner, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 4072 (2006)
- [35] E. C. Lee, D. Kim, P. Jurecka, *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **111**, 3446 (2007)
- [36] R. Podeszwa, R. Bukowski, K. Szalewicz, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 10345 (2006)
- [37] S. Grimme, *J. Comput. Chem.*, **25**, 1463 (2004)
- [38] X. Wu, M. C. Vargas, S. Nayak, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **115**, 8748 (2001)
- [39] S. Grimme, *J. Comput. Chem.*, **27**, 1787 (2006)
- [40] M. Pavone, N. Rega, V. Barone, *Chem. Phys. Lett.*, **452**, 333 (2008)
- [41] P. C. Jha, Z. Rinkevicius, H. Agren, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 2715 (2008)
- [42] T. Sato, T. Tsuneda, K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, **126**, 234114 (2007)
- [43] O. A. von Lilienfeld, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 153004 (2004)
- [44] T. Sato, T. Tsuneda, K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, **123**, 104307 (2005)
- [45] A. D. Becke, E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.*, **123**, 154101 (2005)
- [46] E. R. Johnson, A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **124**, 174104 (2006)
- [47] A. Puzder, M. Dion, D. C. Langreth, *J. Chem. Phys.*, **124**, 164105 (2006)
- [48] O. A. von Lilienfeld, D. Andrienko, *J. Chem. Phys.*, **124**, 054307 (2006)
- [49] M. P. Waller, A. Robertazzi, J. Plattts, *et al.*, *J. Comp. Chem.*, **27**, 491 (2006)
- [50] V. R. Cooper, T. Thonhauser, D. C. Langreth, *J. Chem. Phys.*, **128**, 204102 (2008)
- [51] D. C. Langreth, B. I. Lundqvist, S. D. Chakarova-Käck, *et al.*, *J. Phys.: Cond. Matt.*, **21**, 084203 (2009)
- [52] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 4061 (2008)
- [53] R. Podeszwa, *J. Chem. Phys.*, **132**, 044704 (2010)
- [54] M. Rapacioli, F. Calvo, F. Spiegelman, *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 2487 (2005)
- [55] G. Mallocci, G. Cappellini, G. Mulas, *et al.*, *Chemical Physics*, **384**, 19 (2011)
- [56] Y. M. Rhee, T. J. Lee, M. S. Gudipati, *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. Unit. States Am.*, **104**, 5274 (2007)
- [57] E. Miyoshi, T. Ichikawa, T. Sumi, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **275**, 404 (1997)
- [58] E. Miyoshi, N. Yamamoto, M. Sekiya, *et al.*, *Mol. Phys.*, **101**, 227 (2003)
- [59] P. A. Pieniazek, A. I. Krylov, S. E. Bradforth, *J. Chem. Phys.*, **127**, 044317 (2007)
- [60] P. A. Pieniazek, S. E. Bradforth, A. I. Krylov, *J. Chem. Phys.*, **129**, 074104 (2008)
- [61] B. O. Roos, *Advances in Chemical Physics; Ab Initio Methods in Quantum Chemistry - II*, vol. 69, 399–445, Lawley, K. P, Wiley & Sons, Chichester (1987)
- [62] B. O. Roos, P. R. Taylor, P. E. M. Sigbahn, *Chemical Physics*, **48**, 157 (1980)
- [63] H. J. Werner, *Mol. Phys.*, **89**, 645 (1996)
- [64] K. Andersson, P.-A. Malmqvist, B. O. Roos, *The Journal of Chemical Physics*, **96**, 1218 (1992)
- [65] K. Andersson, P. A. Malmqvist, B. O. Roos, *et al.*, *The Journal of Physical Chemistry*, **94**, 5483 (1990)
- [66] —, *The Journal of Physical Chemistry*, **94**, 5483 (1990)
- [67] D. Porezag, T. Frauenheim, T. Köhler, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **51**, 12947 (1995)
- [68] G. Seifert, D. Porezag, T. Frauenheim, *Int. J. Quant. Chem.*, **58**, 185 (1996)
- [69] M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **58**, 7260 (1998)
- [70] T. Frauenheim, G. Seifert, M. Elsterner, *et al.*, *Phys. Stat. Solidi (b)*, **217**, 41 (2000)
- [71] T. Frauenheim, G. Seifert, M. Elstner, *et al.*, *J. Phys. Cond. Mat.*, **14**, 3015 (2002)
- [72] A. Oliveira, G. Seifert, T. Heine, *et al.*, *J. Braz. Chem. Soc.*, **20**, 1193 (2009)
- [73] M. Elstner, P. Hobza, T. Frauenheim, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **114**, 5149 (2001)
- [74] L. Zhechkov, T. Heine, S. Patchkovskii, *et al.*, *J. Chem. Theor. Comput.*, **1**, 841 (2005)

- [75] M. Rapacioli, F. Spiegelman, D. Talbi, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **130**, 244304 (2009)
- [76] J. Kalinowski, B. Lesyng, J. Thompson, *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **108**, 2545 (2004)
- [77] Y. Yang, H. Yu, D. Uork, *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **111**, 10861 (2007)
- [78] R. A. Aziz, A. R. Janzen, M. R. Moldover, *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 1586 (1995)
- [79] C. Iftner, A. Simon, K. Korchagina, *et al.*, *The Journal of Chemical Physics*, **140**, 034301 (2014)
- [80] T. A. Niehaus, S. Suhai, F. Della Sala, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **63**, 085108 (2001)
- [81] T. Heine, M. Rapacioli, S. Patchkovskii, *et al.*, deMon-Nano Experiment 2009, <http://physics.jacobs-university.de/theine/research/deMon/>
- [82] F. Aquilante, L. De Vico, N. Ferré, *et al.*, *Journal of Computational Chemistry*, **31**, 224 (2010)
- [83] G. Karlström, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, *et al.*, *Computational Materials Science*, **28**, 222 (2003)
- [84] V. Veryazov, P.-O. Widmark, L. Serrano-Andrés, *et al.*, *International Journal of Quantum Chemistry*, **100**, 626 (2004)
- [85] B. O. Roos, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, *et al.*, *The Journal of Physical Chemistry A*, **108**, 2851 (2003)
- [86] P.-O. Widmark, P.-Å. Malmqvist, B. Roos, **77**, 291 (1990)
- [87] P. Baltzer, L. Karlsson, B. Wannberg, *et al.*, *Chemical Physics*, **224**, 95 (1997)
- [88] F. Negri, M. Z. Zgierski, *The Journal of Chemical Physics*, **100**, 1387 (1994)
- [89] M. Vala, J. Szczepanski, F. Pauzat, *et al.*, *The Journal of Physical Chemistry*, **98**, 9187 (1994)
- [90] R. Boschi, W. Schmidt, *Tetrahedron Letters*, **13**, 2577 (1972)
- [91] A. M. Tokmachev, M. Boggio-Pasqua, M. J. Bearpark, *et al.*, *The Journal of Physical Chemistry A*, **112**, 10881 (2008)
- [92] S. Hirata, T. J. Lee, M. Head-Gordon, *The Journal of Chemical Physics*, **111**, 8904 (1999)
- [93] G. Mallocci, G. Mulas, C. Joblin, *A&A*, **426**, 105 (2004)
- [94] F. Negri, M. Z. Zgierski, *The Journal of Chemical Physics*, **100**, 1387 (1994)
- [95] Z. H. Khan, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, **45**, 253 (1989)
- [96] A. L. Thompson, T. J. Martinez, *Faraday Discuss.*, **150**, 293 (2011)
- [97] F. Calvo, *J. Chem. Phys.*, **123**, 124106 (2005)
- [98] L. Dontot, M. Rapacioli, F. Spiegelman, in prep. (2014)

Chapitre 6

Conclusion et perspectives

L'objectif de ce travail de thèse était de développer des méthodes permettant l'étude des agrégats moléculaires cationiques ainsi que de caractériser les propriétés structurales, énergétiques et spectroscopiques des agrégats d'hydrocarbures aromatiques polycycliques. L'étude de ces systèmes s'inscrit dans des contextes de recherches en astrophysique (physico-chimie du milieu interstellaire), en sciences de l'environnement ou en chimie de la combustion. Notons qu'en parallèle à ce travail théorique, plusieurs dispositifs expérimentaux (PIRENEA, SOLEIL, ...) ont été développés afin d'étudier ces systèmes et quelques comparaisons théories / expériences ont été possibles. De nombreux travaux sont, par ailleurs, consacrés aux agrégats moléculaires. L'étude des agrégats de PAH permet de mettre en évidence les effets de taille finie des unités composantes.

6.1 Principaux résultats

Le modèle que nous avons choisi afin de décrire les agrégats de PAH est la DFTB. Ce modèle est adapté au traitement des grands systèmes. Son extension DFTB-VBCI permet de traiter correctement la résonance de charge dans le cas des agrégats cationiques. Le modèle a été étendu afin de prendre en compte la polarisabilité atomique et nous avons vérifié qu'il donne des résultats en très bon accord avec la littérature et les expériences dans le cas des dimères. Plusieurs versions simplifiées ont été développées et validées afin de réaliser des explorations exhaustives de la surface d'énergie potentielle. La recherche des structures les plus stables des agrégats de PAH a nécessité l'implémentation d'une méthode d'exploration globale (*Parallel Tempering Monte Carlo*) combinée à des optimisations locales permettant d'obtenir différents minima. Afin d'analyser les résultats, les structures ont été regroupées en familles, sur la base de critères géométriques.

Pour les agrégats neutres, les structures les plus stables observées sont construites à partir de piles, ou d'agencements de piles, confirmant les résultats obtenus dans différentes études antérieures. Dans le cas des ions, nous avons mis en évidence la localisation de la charge sur quelques unités au sein de l'agrégat. Les autres molécules se répartissent autour de la charge pour maximiser la stabilisation par les interactions de polarisation et de dispersion. Les structures stables des agrégats cationiques peuvent, ou non, être proches de celles obtenues pour les neutres. En particulier, une structure très stable de l'hexamère neutre est très défavorable à l'hexamère cationique. Un pic apparaît, en conséquence, dans la courbe du potentiel d'ionisation en fonction du nombre d'unités, ce qui est en accord avec des résultats expérimentaux récents. Nous avons également montré que l'énergie d'évaporation d'un monomère neutre est plus élevée dans le cas des cations mais tend vers celles des équivalents neutres pour les grandes tailles (au-delà de 4 unités pour le pyrène).

La seconde partie de ce travail de thèse a concerné la description des états excités dans les agrégats cationiques de PAH. Cela a nécessité une modification de l'approche DFTB-VBCI afin d'introduire dans l'interaction de configuration les configurations correspondant à des excitations locales (énergies et termes de couplage). Les forces d'oscillateur correspondant aux transitions depuis l'état fondamental peuvent alors être calculées afin d'obtenir le spectre en absorption. Nous avons validé cette nouvelle approche sur la base de comparaisons avec des résultats de calculs *ab initio*. Les spectres des petits agrégats de pyrène cationiques ont été calculés en première application. Ce travail a donné lieu à un article soumis à *Physical Chemistry Chemical Physics**.

Enfin, les structures en piles des agrégats de coronène et de pyrène ont également été étudiées au cours de cette thèse, les résultats ont été publiés dans un article à *Physica Status Solidi (b)*^[1]. Cette étude permet de comprendre les processus mis en jeu dans le cadre de structures simples et présente, en outre, un intérêt dans le contexte des fils moléculaires.

6.2 Perspectives

6.2.1 Spectroscopie vibrationnelle

Dans le cadre du modèle DFTB-VBCI, les spectres vibrationnels harmoniques des structures les plus stables identifiées au cours de ce travail peuvent à présent être calculées. Cela implique la diagonalisation de la matrice hessienne (matrice des dérivées se-

*. Dontot, Suaud, Rapacioli, et Spiegelman. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18 :3545–3557, 2016.^[2]

condes de l'énergie par rapport aux coordonnées atomiques pondérée par les masses). Les énergies de liaison obtenues pour les agrégats pourraient alors être corrigées des énergies de point zéro. Un couplage anharmonique modéré a été mis en évidence dans le cas des agrégats neutres^[130,235] et ce couplage pourrait s'avérer plus important dans le cas des cations. L'évolution de la localisation de la charge avec les modes d'excitation mériterait d'être examinée. La figure 6.1 montre des résultats préliminaires obtenus pour le dimère cationique de pyrène.

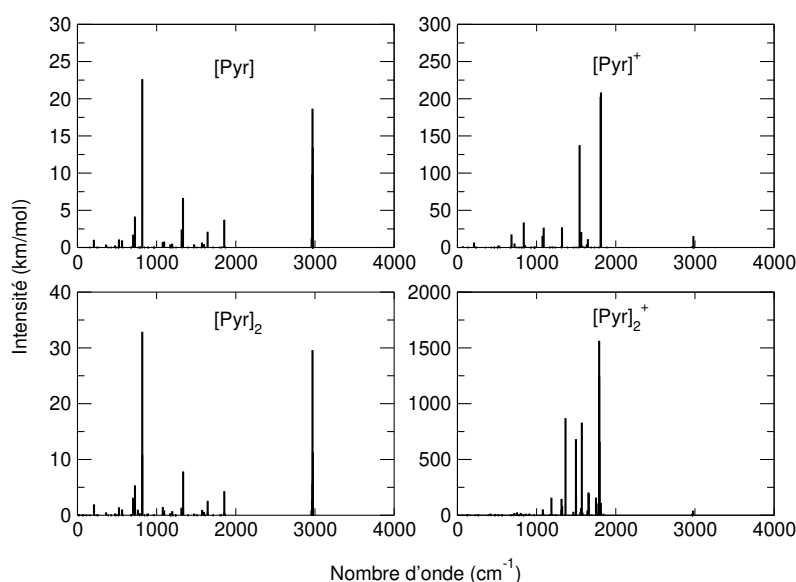


FIGURE 6.1 – Spectres harmoniques infrarouges pour les structures les plus stables des monomères neutre (en haut à gauche) et cationique (en haut à droite) et des dimères neutre (en bas à gauche) et cationique (en bas à droite) de pyrène.

Au-delà de l'approximation harmonique, la prise en compte des effets anharmoniques pourrait être accomplie en calculant les dérivées d'ordre trois ou quatre de l'énergie par rapport aux coordonnées ou en calculant le spectre par transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation du dipôle à partir de simulations de dynamique moléculaire.

Enfin, toutes ces informations pourraient permettre une comparaison avec les spectres observationnels astrophysiques afin d'ajouter des contraintes nécessaires à l'identification des espèces présentes dans le milieu interstellaire.

6.2.2 Effets de la température sur les propriétés

Plusieurs propriétés des structures les plus stables ont été déterminées au cours de ce travail. Ce sont les propriétés présumées du système à température nulle. La méthode Monte Carlo (avec ou sans *Parallel Tempering*) utilisée pour obtenir les structures les plus stables est également une méthode de choix pour calculer des moyennes d'observables à température finie. Il est ainsi possible de calculer, par exemple, la distribution du potentiel d'ionisation vertical à une certaine température. Pour cela, une simulation Monte Carlo à la température souhaitée est réalisée pour un agrégat neutre et on calcule parallèlement, pour chaque géométrie rencontrée, l'énergie de l'ion (ou pour une sélection de ces géométries). Par exemple, la figure 6.2 représente la distribution ainsi obtenue des potentiels d'ionisation du dimère de coronène.

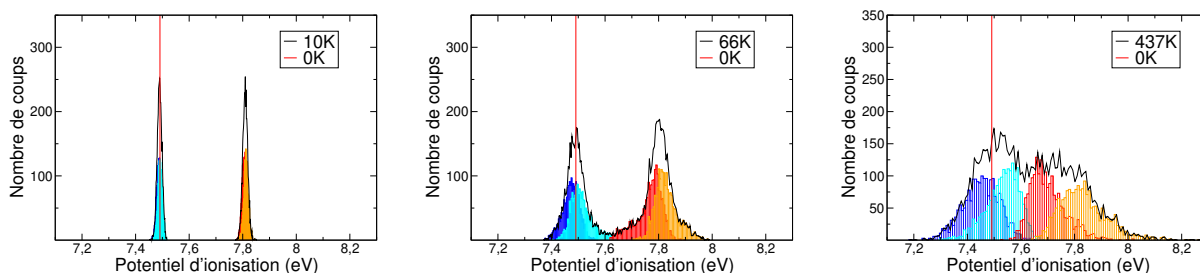


FIGURE 6.2 – Distributions de l'IP vertical dans le dimère de coronène (trait noir) en fonction de la température. Ici, les premiers états d'excitations à résonance de charge sont pris en compte : vers l'état fondamental (bleu foncé), vers le 1^{er} état excité (bleu clair), vers le 2^{ème} état excité (rouge) et vers le 3^{ème} état excité (orange). La ligne rouge correspond à l'IP vertical à température nulle.

Les effets de température sur la distribution de charge ou sur le spectre électronique d'un agrégat cationique peuvent être évalués en réalisant cette fois la simulation Monte Carlo sur la surface d'énergie potentielle correspondant à l'agrégat chargé et en enregistrant, à chaque pas, la propriété souhaitée.

A titre d'exemple, la figure 6.3 montre leur évolution dans les trimère et tétramère de pyrène les plus stables. A température nulle, la charge est de 46 % sur la molécule centrale et de 27 % sur les deux autres. Lorsque la température augmente, les distances intermoléculaires moyennes augmentent et la résonance de charge devient plus faible. La charge se localise alors d'avantage sur la molécule centrale, ce qui explique le pic vers 55 %. Le reste de la charge est distribué entre les deux molécules des extrémités. Si la géométrie est suffisamment dissymétrique, la distribution de charge est proche de 0% pour la molécule la plus éloignée de la molécule centrale et de 40 % pour la plus proche, expliquant les deux autres petits pics. La bande comprise entre 0 et 40 % traduit des

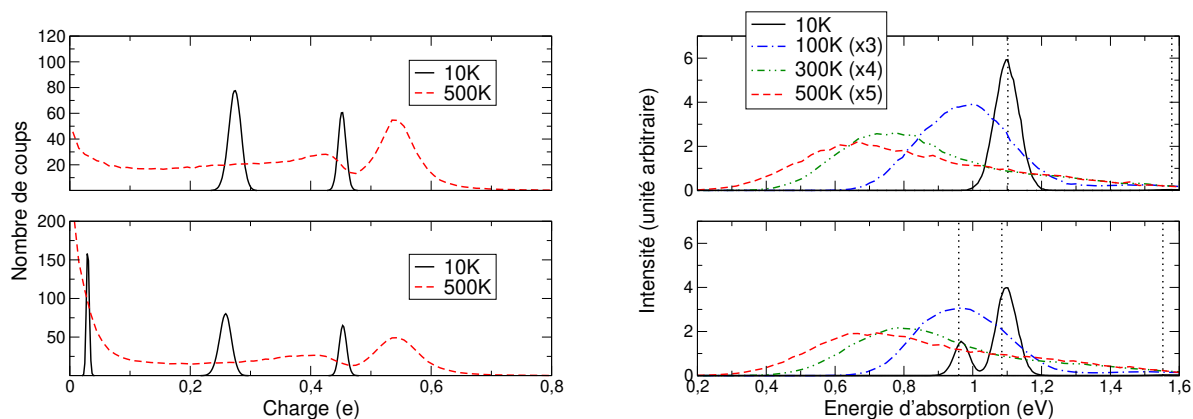


FIGURE 6.3 – Evolution de la distribution de charge dans le trimère (en haut à gauche) et dans le tétramère (en bas à gauche) de pyrène en fonction de la température ainsi que du spectre d’absorption pour le trimère (en haut à droite) et pour le tétramère (en bas à droite)

nombreuses situations intermédiaires entre cette géométrie et une situation tout à fait symétrique pour laquelle les 40 % de la charge restants seraient équirépartis sur les deux molécules aux extrémités (20 % et 20 %).

6.2.3 Application au-delà des PAH

La plupart des méthodes développées au cours de cette thèse sont générales et pourraient trouver des applications bien au-delà du cadre des PAH. Les algorithmes ont en particulier été implémentés au sein du code deMonNano^[236] pour lequel sont disponibles les paramètres DFTB relatifs à de nombreux autres atomes. Le *Parallel Tempering Monte Carlo* a ainsi déjà été utilisé pour la recherche de structures optimales d’agrégats d’eau ou de complexes de PAH en matrice d’Argon^[237]. Outre la recherche de structures, cette approche se montre très efficace dans la détermination des propriétés thermodynamiques. Elle permet, par exemple, d’obtenir des densités d’états en fonction de la température. Les capacités calorifiques peuvent alors être déterminées grâce à la méthode des histogrammes multiples. Une telle étude est actuellement en cours de réalisation au Laboratoire de Chimie et Physique Quantique afin d’analyser les transitions de phase dans les agrégats d’eau isolés purs ou protonés, mais aussi à la surface de PAH.

Des développements méthodologiques supplémentaires pourraient permettre de forcer la localisation de la charge ou encore de corriger les intensités des excitations locales (du monomère cationique) dans le calcul des états excités. Pour certaines géométries, ce calcul montre en effet des limites lorsque la charge n’est pas localisée dans les configurations

d'excitation locale (cette localisation n'est pour l'instant vérifiée qu'à posteriori). Afin de forcer la localisation de la charge sur la molécule excitée, une méthode de projection sur les orbitales des fragments serait une piste à explorer. Ce problème résolu, il serait intéressant d'étudier la dynamique des états excités par des approches de champ moyen ou de saut de surface. Le modèle pourrait, par exemple, être utilisé pour des simulations de conductivités (dynamique du transfert de charge) dans les fils moléculaires.

Liste des tableaux

4.1	Distances interatomiques du monomère de benzène. ^a Valeurs théoriques calculées en CASPT2 (le détail du calcul est précisé dans l'article présenté au chapitre 5). ^b Valeurs théoriques calculées en CCSD(T) extraites de Gauss et Stanton ^[226] et Pieniazek <i>et al.</i> ^[141]	62
4.2	Potentiels d'ionisation verticaux, adiabatiques et différences entre les IP (Δ) en eV des monomères de benzène, pyrène et coronène. ^a Valeurs théoriques extraites de la banque de données PAH ^[71] . ^b Valeurs expérimentales extraites de la banque de données NIST ^[227]	67
4.3	Potentiels d'ionisation verticaux et adiabatiques (eV) des dimères de benzène, pyrène et coronène.	84
4.4	Valeurs des paramètres du modèle champ de force avec CI.	87
4.5	Energies absolues (Hartree), énergies de liaison (eV) et énergie de liaison par molécule (eV) pour le minimum des familles les plus stables des agrégats neutres de pyrène $[C_{16}H_{10}]_N$ en phase gaz.	94
4.6	Energies absolues (Hartree), énergies de liaison (eV) et énergie de liaison par molécule (eV) pour le minimum des familles les plus stables des agrégats cationiques de pyrène $[C_{16}H_{10}]_N^+$ en phase gaz.	99
4.7	Distribution de la charge pour les structures les plus stables des agrégats cationiques de pyrène.	101
4.8	Energies absolues (Hartree) du cation pour le minimum des familles les plus stables des agrégats neutres de pyrène $[C_{16}H_{10}]_N$ en phase gaz et potentiels d'ionisation verticaux correspondants (eV).	105

Table des figures

1.1	Potentiel d'ionisation d'agrégats de Sodium Na_N : valeurs mesurées par Homer <i>et al.</i> ^[3] (carrés pleins), valeurs calculées dans le modèle du jellium triaxial par Yannouleas et Landman ^[4] (cercles) et décroissance continue sans effets de couches (trait plein).	10
1.2	Potentiel d'ionisation d'agrégats de Carbone C_N (de type fullerène) : énergies de première ionisation (trait plein) et de seconde ionisation (tiret) obtenues par Seifert <i>et al.</i> ^[8] avec le modèle DFTB.	12
1.3	Exemple de molécules de la famille des PAH. Source : Salama <i>et al.</i> ^[9] . . .	15
1.4	Bandes infrarouges aromatiques (AIB) observées dans la Barre d'Orion et dans la nébuleuse planétaire NGC 7027 et attributions aux modes de vibration des PAH. Les raies fines sont dues au gaz atomique ionisé. Sources : Tielens ^[22] , adapté de Peeters <i>et al.</i> ^[23]	16
1.5	Structures les plus stables pour le dimère de benzène : structure de type <i>sandwich</i> à gauche et structure de type <i>T-Shaped</i> (ici, la structure la plus stable dite <i>Cs-over-bond</i>) à droite	20
1.6	Structures les plus stables pour l'octamère de coronène $[\text{C}_{24}\text{H}_{12}]_8$	21
2.1	Energies de liaison de $[\text{H}]_2^+$ en DFTB et DFTB-VBCI suivant un chemin menant à la dissociation. L'énergie de référence correspond à la somme des énergies des atomes isolés H et H^+	37
2.2	Courbes d'énergie potentielle lors de la dissociation de $(\text{C}_6\text{H}_6)_2^+$	42
2.3	Courbe de dissociation en structure <i>sandwich</i> en fonction de la distance intermoléculaire pour le dimère cationique de benzène (à gauche) et de pyrène (à droite)	44
3.1	Représentation des différents points remarquables d'une surface d'énergie potentielle	46
3.2	Principe Monte-Carlo avec échange de températures	55

3.3	Densités d'états obtenues à différentes températures au cours d'une simulation de dimère cationique de coronène	56
3.4	Suivi des trajectoires lors d'une simulation AEPT. Les échanges entre différentes températures sont représentés par des segments verticaux.	57
4.1	A gauche : Représentation des 5 orbitales moléculaires occupées les plus hautes du benzène neutre calculées en DFTB (énergies croissantes de bas en haut). Les noms des symétries des orbitales sont donnés pour la géométrie du neutre (D_{6h}) et du cation (D_{2h} , entre parenthèses). A droite : Distances inter-atomiques (noir) et charges atomiques de Mulliken (rouge) du benzène optimisé neutre et cationique (italique).	63
4.2	A gauche : Représentation des 3 orbitales moléculaires occupées les plus hautes du pyrène neutre calculées en DFTB (énergies croissantes de bas en haut). Les noms des symétries des orbitales sont donnés pour la géométrie du neutre (D_{2h}). A droite : Distances inter-atomiques (noir) et charges atomiques de Mulliken (rouge) du pyrène optimisé neutre et cationique (italique).	64
4.3	A gauche : Représentation des 5 orbitales moléculaires occupées les plus hautes du coronène neutre calculées en DFTB (énergies croissantes de bas en haut). Les noms des symétries des orbitales sont donnés pour la géométrie du neutre (D_{6h}) et du cation (D_{2h} , entre parenthèses). A droite : Distances inter-atomiques (noir) et charges atomiques de Mulliken (rouge) du coronène optimisé neutre et cationique (italique).	65
4.4	Déformation Jahn-Teller...	66
4.5	Potentiels d'ionisation verticaux (trait plein) et adiabatiques (tirets) en eV des monomères de benzène, pyrène et coronène. Les données expérimentales sont extraites de la banque de données NIST ^[227]	68
4.6	Structure relaxée du benzène cationique (structure <i>acute</i> dans l'état ${}^2B_{2g}$ en souligné et structure <i>obtuse</i> dans l'état ${}^2B_{3g}$ en italique) et du benzène neutre en gras. Comparaison avec les structures obtenues en EOM-IP-CCSD(T) ^[141] à droite.	69
4.7	Construction des deux déterminants de Slater (à droite) à partir des orbitales moléculaires obtenues avec une occupation forcée à 1.5 pour la HOMO dégénérée (à gauche).	70
4.8	Exemple de structure en pile pour 4 molécules de coronène.	71
4.9	Energies d'évaporation d'un monomère (trait plein) et de liaison par molécule (tirets) en fonction du nombre de molécules dans la pile neutre.	72

4.10	Distributions des distances intermoléculaires entre plus proches voisins dans des piles de coronène relaxées. Les courbes horizontales indiquent la distance intermoléculaire dans le dimère neutre (tirets-points) et cationique (tirets).	73
4.11	A gauche : Distribution de la charge dans une pile de coronène de 8 (haut), 9 (milieu) et 10 (bas) molécules. A droite : Critère de localisation de la charge en fonction du nombre d'unités dans une pile de coronène cationique avec et sans relaxation.	74
4.12	Evolution, avec le nombre de molécules, de l'énergie de liaison (à gauche) et de dissociation (à droite) du monomère neutre et cationique dans une pile de coronène	75
4.13	Potentiels d'ionisation vertical et adiabatique en fonction du nombre de molécules dans une pile de coronène. Données expérimentales obtenues dans le cadre de l'ANR GASPARIM (cf. 1.3.2).	75
4.14	Cas d'un empilement superposé de pyrène. En haut à gauche : énergies de liaison par molécule en eV dans une pile neutre et cationique. En haut à droite : énergie d'évaporation du monomère neutre et cationique sur une pile. En bas à gauche : critère de localisation de charge (éq. 4.6) pour les piles cationiques aux géométries neutres et relaxées. En bas à droite : potentiels d'ionisation vertical et adiabatique en fonction du nombre de molécules dans la pile.	77
4.15	Structures d'équilibre optimisées pour le dimère de benzène neutre. Les énergies de liaison obtenues avec les charges de Mulliken sont notées E_b et avec les charges CM3 E_b^{CM3}	79
4.16	Structures d'équilibre optimisées pour le dimère neutre de pyrène. Les énergies de liaison obtenues avec les charges de Mulliken sont notées E_b et avec les charges CM3 E_b^{CM3}	80
4.17	Structures d'équilibre optimisées pour le dimère neutre de coronène. Les énergies de liaison obtenues avec les charges de Mulliken sont notées E_b et avec les charges CM3 E_b^{CM3}	80
4.18	Structures les plus stables dans le dimère cationique de benzène	82
4.19	Structures les plus stables obtenue pour le dimère cationique de pyrène	83
4.20	Structures les plus stables obtenue pour le dimère cationique de coronène	83
4.21	Comparaison de l'évolution de la PES entre différentes structures prédéfinies pour le $[Pyr]_2$ (à gauche) et pour le $[Pyr]_2^+$ (à droite). Les points intermédiaires sont interpolés linéairement.	88

4.22	Exemples de temps de calcul. A gauche : temps moyen pour le calcul du gradient DFTB-VBCI pour le dimère en fonction du nombre d'atomes par molécule. A droite : temps moyen pour le calcul du gradient DFTB et DFTB-VBCI pour les agrégats de pyrène en fonction du nombre de molécules.	90
4.23	Les différentes familles de l'hexamère de pyrène les plus stables	92
4.24	Structures les plus plus stables des agrégats neutres de pyrène contenant de 2 à 8 molécules	93
4.25	Les différentes familles de l'hexamère de pyrène les plus stables	95
4.26	Energies de liaisons des agrégats neutres de pyrène	97
4.27	Structures les plus plus stables pour les agrégats cationiques de pyrène de 2 à 8 molécules.	98
4.28	Energies de liaisons des agrégats cationiques de pyrène.	100
4.29	Critère de localisation de charge λ_N dans les agrégats cationiques de pyrène à la géométrie optimisée (trait) et à la géométrie du neutre (tirets).	102
4.30	Potentils d'ionisation adiabatique et vertical en fonction de la taille des agrégats pour le pyrène. Expériences en cours dans le cadre de l'ANR GAS-PARIM (cf. 1.3.2).	104
4.31	Energies d'évaporation (eV) d'un monomère neutre sur les agrégats cationiques (tirets) ou neutres (trait plein) et d'un monomère cationique sur les agrégats cationiques (pointillés).	106
5.1	Etats excités à résonance de charge d'une pile de coronène relaxé	111
5.2	Distribution de charge dans les états excités à résonance de charge pour une pile relaxée de coronène en fonction de la position de la molécule	112
5.3	Génération des déterminants de Slater correspondant aux excitations locales	113
6.1	Spectres harmoniques infrarouges pour les structures les plus stables des monomères neutre (en haut à gauche) et cationique (en haut à droite) et des dimères neutre (en bas à gauche) et cationique (en bas à droite) de pyrène.	131
6.2	Distributions de l'IP vertical dans le dimère de coronène (trait noir) en fonction de la température. Ici, les premiers états d'excitations à résonance de charge sont pris en compte : vers l'état fondamental (bleu foncé), vers le 1 ^{er} état excité (bleu clair), vers le 2 ^{ème} état excité (rouge) et vers le 3 ^{ème} état excité (orange). La ligne rouge correspond à l'IP vertical à température nulle.	132

6.3 Evolution de la distribution de charge dans le trimère (en haut à gauche) et dans le tétramère (en bas à gauche) de pyrène en fonction de la température ainsi que du spectre d'absorption pour le trimère (en haut à droite) et pour le tétramère (en bas à droite) 133

Bibliographie

- [1] Mathias Rapacioli, Aude Simon, Léo Dontot, et Fernand Spiegelman. Extensions of DFTB to investigate molecular complexes and clusters. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 249(2) :245–258, 2012.
- [2] Léo Dontot, Nicolas Suaud, Mathias Rapacioli, et Fernand Spiegelman. An extended dftbci model for charge-transfer excited states in cationic molecular clusters : model studies versus ab initio calculations in small pah clusters. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18 :3545–3557, 2016.
- [3] M.L. Homer, J.L. Persson, E.C. Honea, et R.L. Whetten. Ionization energies and stabilities of n atoms : shell structure from measurements on cold clusters. *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, 22(1) :441–447, 1991.
- [4] C. Yannouleas et Uzi Landman. Shell-correction methods for clusters. In T.P. Martin, editor, *Large Clusters of Atoms and Molecules*, volume 313 of *NATO ASI Series*, pages 131–200. Springer Netherlands, 1996.
- [5] J. Farges, M.F. De Feraudy, B. Raoult, et G. Torchet. Cluster models made of double icosahedron units. *Surface Science*, 156, Part 1(0) :370 – 378, 1985.
- [6] Tamio Ikeshoji, Bjørn Hafskjold, Yuichi Hashi, et Yoshiyuki Kawazoe. Molecular dynamics simulation for the cluster formation process of lennard-jones particles : Magic numbers and characteristic features. *The Journal of Chemical Physics*, 105(12), 1996.
- [7] W.D. Knight, Walt A. Heer, et Winston A. Saunders. Shell structure and response properties of metal clusters. *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, 3(2) : 109–114, 1986.
- [8] G Seifert, K Vietze, et R Schmidt. Ionization energies of fullerenes - size and charge dependence. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 29(21) :5183, 1996.
- [9] F. Salama, E. L. O. Bakes, L. J. Allamandola, et A. G. G. M. Tielens. Assessment of the Polycyclic Aromatic Hydrocarbon–Diffuse Interstellar Band Proposal. *ApJ*, 458 :621–+, 1996.

- [10] A. Léger et J. L. Puget. Identification of the 'unidentified' IR emission features of interstellar dust? *A&A*, 137 :L5–L8, 1984.
- [11] L. J. Allamandola, A. G. G. M. Tielens, et J. R. Barker. Polycyclic aromatic hydrocarbons and the unidentified infrared emission bands - Auto exhaust along the Milky Way. *ApJL*, 290 :L25–L28, 1985.
- [12] M. Rapacioli, C. Joblin, et P. Boissel. Spectroscopy of polycyclic aromatic hydrocarbons and very small grains in photodissociation regions. *A&A*, 429 :193–204, 2005.
- [13] C. Joblin, R. Szczerba, O. Berne, et C. Szyszka. Carriers of the mid-IR emission bands in PNe reanalysed Evidence of a link between circumstellar and interstellar aromatic dust. *A&A*, 490 :189–U37, 2008.
- [14] O. Berné, C. Joblin, A. Fuente, et F. Menard. What can we learn about protoplanetary disks from analysis of mid-infrared carbonaceous dust emission? *A&A*, 495 :827–835, 2009.
- [15] T. Allain, S. Leach, et E. Sedlmayr. Photodestruction of PAHs in the interstellar medium. II. Influence of the states of ionization and hydrogenation. *A&A*, 305 :616–+, 1996.
- [16] E. Rauls et L. Hornekær. Catalyzed routes to molecular hydrogen formation and hydrogen addition reactions on neutral polycyclic aromatic hydrocarbons under interstellar conditions. *ApJ*, 679(1) :531, 2008.
- [17] V. V. Ivanovskaya, A. Zobelli, D. Teillet-Billy, N. Rougeau, V. Sidis, et P. R. Briddon. Enhanced H₂ catalytic formation on specific topological defects in interstellar graphenic dust grain models. *Phys. Rev. B*, 82(24) :245407, December 2010.
- [18] J. D. Thrower, B. Jørgensen, E. E. Friis, S. Baouche, V. Mennella, A. C. Luntz, M. Andersen, B. Hammer, et L. Hornekær. Experimental evidence for the formation of highly superhydrogenated polycyclic aromatic hydrocarbons through h atom addition and their catalytic role in h₂ formation. *The Astrophysical Journal*, 752(1) :3, 2012.
- [19] Yi Fu, Jan Szczepanski, et Nick C. Polfer. Photon-induced formation of molecular hydrogen from a neutral polycyclic aromatic hydrocarbon : 9,10-dihydroanthracene. *ApJ*, 744(1) : 61, 2012.
- [20] V. M. Bierbaum, V. Le Page, et T. P. Snow. Pahl and the chemistry of the ism. *European Astronomical Society Publications Series*, 46 :427–440, 2011.
- [21] Y. Bentarcourt, F. Ruetter, et M. Sanchez. Modeling formation of molecules in the interstellar medium by radical reactions with polycyclic aromatic hydrocarbons. *Int. J. Quant. Chem.*, 110(13) :2560–2572, Nov 2010.

- [22] A.G.G.M. Tielens. Interstellar polycyclic aromatic hydrocarbon molecules*. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 46(1) :289–337, 2008.
- [23] E. Peeters, S. Hony, C. Van Kerckhoven, A. G. G. M. Tielens, L. J. Allamandola, D. M. Hudgins, et C. W. Bauschlicher. The rich 6 to 9 μm spectrum of interstellar PAHs. *A&A*, 390 :1089–1113, 2002.
- [24] M. Rapacioli, F. Calvo, C. Joblin, P. Parneix, D. Toubanc, et F. Spiegelman. Formation and destruction of polycyclic aromatic hydrocarbon clusters in the interstellar medium. *A&A*, 460 :519–531, 2006.
- [25] N. Flagey, F. Boulanger, L. Verstraete, M. A. Miville Deschênes, A. Noriega Crespo, et W. T. Reach. Spitzer/irac and isocam/cvf insights on the origin of the near to mid-ir galactic diffuse emission. *A&A*, 453(3) :969–978, 2006.
- [26] A.K. Haritash et C.P. Kaushik. Biodegradation aspects of polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs) : A review. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1–3) :1 – 15, 2009.
- [27] Guijian Liu, Zhiyuan Niu, Daniel Niekerk, Jian Xue, et Liugen Zheng. Polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs) from coal combustion : Emissions, analysis, and toxicology. In David M. Whitacre, editor, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, volume 192 of *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, pages 1–28. Springer New York, 2008.
- [28] Radoslav Goldman, Lindsey Enewold, Edo Pellizzari, James B. Beach, Elise D. Bowman, Shiva S. Krishnan, et Peter G. Shields. Smoking increases carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in human lung tissue. *Cancer Research*, 61(17) :6367–6371, 2001.
- [29] George Charles Fonger. Hazardous substances data bank (hsdb) as a source of environmental fate information on chemicals. *Toxicology*, 103(2) :137 – 145, 1995.
- [30] M. Frenklach et E. D. Feigelson. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons in circumstellar envelopes. *ApJ*, 341 :372–384, June 1989.
- [31] C. Joblin, L. D’Hendecourt, A. Léger, et D. Defourneau. Infrared spectroscopy of gas-phase PAH molecules. 1 : Role of the physical environment. *A&A*, 281 :923–936, 1994.
- [32] C. Joblin, P. Boissel, A. Léger, L. D’Hendecourt, et D. Defourneau. Infrared spectroscopy of gas-phase PAH molecules. II. Role of the temperature. *A&A*, 299 :835–846, 1995.
- [33] Douglas M. Hudgins et Scott A. Sandford. Infrared spectroscopy of matrix isolated polycyclic aromatic hydrocarbons. 1. pahs containing two to four rings. *The Journal of Physical Chemistry A*, 102(2) :329–343, 1998.

- [34] D. J. Cook et R. J. Saykally. Simulated Infrared Emission Spectra of Highly Excited Polyatomic Molecules : A Detailed Model of the PAH-UIR Hypothesis. *ApJ*, 493 :793–+, 1998.
- [35] J. Oomens, A. J. A. van Roij, G. Meijer, et G. von Helden. Gas-Phase Infrared Photodissociation Spectroscopy of Cationic Polyaromatic Hydrocarbons. *ApJ*, 542 :404–410, 2000.
- [36] J. Oomens, B. G. Sartakov, A. G. G. M. Tielens, G. Meijer, et G. von Helden. Gas-Phase Infrared Spectrum of the Coronene Cation. *ApJL*, 560 :L99–L103, 2001.
- [37] O. Pirali, M. Vervloet, G. Mulas, G. Mallocci, et C. Joblin. High-resolution infrared absorption spectroscopy of thermally excited naphthalene. measurements and calculations of anharmonic parameters and vibrational interactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11 : 3443–3454, 2009.
- [38] Allen M. Ricks, Gary E. Douberly, et Michael A. Duncan. The infrared spectrum of protonated naphthalene and its relevance for the unidentified infrared bands. *The Astrophysical Journal*, 702(1) :301, 2009.
- [39] M.A. Martin-Drumel, O. Pirali, Y. Loquais, C. Falvo, et Ph. Bréchnignac. Lowest energy vibrational modes of some naphthalene derivatives : Azulene, quinoline, isoquinoline – experiment and theory. *Chemical Physics Letters*, 557(0) :53 – 58, 2013.
- [40] Manuel Goubet et Olivier Pirali. The far-infrared spectrum of azulene and isoquinoline and supporting anharmonic density functional theory calculations to high resolution spectroscopy of polycyclic aromatic hydrocarbons and derivatives. *The Journal of Chemical Physics*, 140(4) :044322, 2014.
- [41] G. Féraud, Y. Carpentier, T. Pino, Y. Longval, E. Dartois, T. Chamailé, R. Vasquez, J. Vincent, P. Parneix, C. Falvo, et Ph. Bréchnignac. Infrared emission from photo-excited gaseous benzene : detection with a new home-made spectrometer. *EAS Publications Series*, 58 :379–384, 1 2012.
- [42] P. G. Sim, W. D. Jamieson, et R. K. Boyd. Collision-induced fragmentation reactions of doubly charged ions of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Organic Mass Spectrometry*, 24 (5) :327–337, 1989.
- [43] A. I. S. Holm, H. Zettergren, H. A. B. Johansson, F. Seitz, S. Rosén, H. T. Schmidt, A. Lawicki, J. Rangama, P. Rousseau, M. Capron, R. Maissonny, L. Adoui, A. Méry, B. Manil, B. A. Huber, et H. Cederquist. Ions colliding with cold polycyclic aromatic hydrocarbon clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 105 :213401, Nov 2010.

- [44] A I S Holm, H Zettergren, M Gatchell, H A B Johansson, F Seitz, H T Schmidt, P Rousseau, A Ławicki, M Capron, A Domaracka, E Lattouf, S Maclot, R Maissonny, J-Y Chesnel, B Manil, L Adoui, B A Huber, et H Cederquist. Ionization and fragmentation of cold clusters of pah molecules – collisions with kev ions. *Journal of Physics : Conference Series*, 388(1) :012051, 2012.
- [45] R. I. Kaiser, D. S. N. Parker, F. Zhang, A. Landera, V. V. Kislov, et A. M. Mebel. Pah formation under single collision conditions : Reaction of phenyl radical and 1,3-butadiene to form 1,4-dihydronaphthalene. *The Journal of Physical Chemistry A*, 116(17) :4248–4258, 2012.
- [46] Kazuhiko Ohashi, Yasuhiro Nakai, Takeshi Shibata, et Nobuyuki Nishi. Photodissociation spectroscopy of (c6h6)2+. *Laser Chemistry*, 14(1-3) :3–14, 1994.
- [47] Kazuhiko Ohashi, Yoshiya Inokuchi, et Nobuyuki Nishi. Pump-probe photodepletion spectroscopy of (c6h6)2+. identification of spectrum in the charge resonance band region. *Chemical Physics Letters*, 263(1–2) :167 – 172, 1996.
- [48] Kazuhiko Ohashi et Nobuyuki Nishi. Photodissociation dynamics of (c6h6)3+ : Role of the extra benzene molecule weakly bound to the dimer core. *The Journal of Chemical Physics*, 109(10), 1998.
- [49] H. Friha, G. Féraud, T. Pino, P. Parneix, Z. Dhaouadi, et Ph. Bréchnignac. Electronic spectra of cationic pah and pah clusters. *European Astronomical Society Publications Series*, 58 :373–378, 1 2012.
- [50] F. Seitz, A. I. S. Holm, H. Zettergren, H. A. B. Johansson, S. Rosén, H. T. Schmidt, A. Ławicki, J. Rangama, P. Rousseau, M. Capron, R. Maissonny, A. Domaracka, L. Adoui, A. Méry, B. Manil, B. A. Huber, et H. Cederquist. Polycyclic aromatic hydrocarbon-isomer fragmentation pathways : Case study for pyrene and fluoranthene molecules and clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 135(6) :064302, 2011.
- [51] Pino, T., Dartois, E., Cao, A.-T., Carpentier, Y., Chamailé, Th., Vasquez, R., Jones, A. P., d’Hendecourt, L., et Bréchnignac, Ph. The 6.2 μm band position in laboratory and astrophysical spectra : a tracer of the aliphatic to aromatic evolution of interstellar carbonaceous dust. *A&A*, 490(2) :665–672, 2008.
- [52] Godard, M., Féraud, G., Chabot, M., Carpentier, Y., Pino, T., Brunetto, R., Duprat, J., Engrand, C., Bréchnignac, P., d’Hendecourt, L., et Dartois, E. Ion irradiation of carbonaceous interstellar analogues. *A&A*, 529 :A146, 2011.
- [53] C. Joblin, C. Pech, M. Armengaud, P. Frabel, et P. Boissel. *A piece of interstellar medium in the laboratory : the PIRENEA experiment*, volume 4 of *EAS Publications Series*. 2002.

- [54] I. Jonathan Amster. Fourier transform mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry*, 31(12) :1325–1337, 1996.
- [55] Alan G. Marshall, Christopher L. Hendrickson, et George S. Jackson. Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry : A primer. *Mass Spectrometry Reviews*, 17(1) :1–35, 1998.
- [56] Francesca Useli Bacchitta. *Photophysique des molécules polycycliques aromatiques hydrogénées d'intérêt interstellaire avec l'expérience PIRENEA*. PhD thesis, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2009.
- [57] A. Simon et C. Joblin. Photodissociation of $[\text{Fe-x}(\text{C}_{24}\text{H}_{12})\text{(y)}](+)$ Complexes in the PIRENEA Setup : Iron-Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Clusters as Candidates for Very Small Interstellar Grains. *J. Phys. Chem.A*, 113 :4878–4888, 2009.
- [58] Gustavo A. Garcia, Héloïse Soldi-Lose, et Laurent Nahon. A versatile electron-ion coincidence spectrometer for photoelectron momentum imaging and threshold spectroscopy on mass selected ions using synchrotron radiation. *Review of Scientific Instruments*, 80(2) : 023102, 2009.
- [59] Amir Karton et Jan M. L. Martin. Explicitly correlated wn theory : W1-f12 and w2-f12. *The Journal of Chemical Physics*, 136(12) :124114, 2012.
- [60] Masaaki Baba, Yasuyuki Kowaka, Umpei Nagashima, Takayoshi Ishimoto, Hitoshi Goto, et Naofumi Nakayama. Geometrical structure of benzene and naphthalene : Ultrahigh-resolution laser spectroscopy and ab-initio calculation. *The Journal of Chemical Physics*, 135(5) :054305, 2011.
- [61] F. Pauzat. Computational ir spectroscopy for pahl : from the early years to the present status. *European Astronomical Society Publications Series*, 46 :75–93, 1 2011.
- [62] Mahadevappa Naganathappa et Ajay Chaudhari. Theoretical infrared and electronic absorption spectra of c16h10 isomers, their ions and doubly ions. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 425(1) :490–505, 2012.
- [63] Alessandra Ricca, Jr. Charles W. Bauschlicher, Christiaan Boersma, Alexander G. G. M. Tielens, et Louis J. Allamandola. The infrared spectroscopy of compact polycyclic aromatic hydrocarbons containing up to 384 carbons. *The Astrophysical Journal*, 754(1) :75, 2012.
- [64] Fumihiko Aiga. Theoretical study on oligoacenes and polycyclic aromatic hydrocarbons using the restricted active space self-consistent field method. *The Journal of Physical Chemistry A*, 116(1) :663–669, 2012.

- [65] Oleg V. Shishkin, Przemyslaw Dopieralski, Irina V. Omelchenko, Leonid Gorb, Zdzislaw Latajka, et Jerzy Leszczynski. Dynamical nonplanarity of benzene. evidences from the car–parrinello molecular dynamics study. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2 (22) :2881–2884, 2011.
- [66] Nguyen-Thi Van-Oanh, Pascal Parneix, et Philippe Brechignac. Intramolecular anharmonicity in the naphthalene molecule : thermodynamics and spectral effects. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7 :1779–1784, 2005.
- [67] G. Mallocci, G. Cappellini, G. Mulas, et A. Mattoni. Electronic and optical properties of families of polycyclic aromatic hydrocarbons : A systematic (time-dependent) density functional theory study. *Chemical Physics*, 384(1–3) :19 – 27, 2011.
- [68] Jie Zhang, Colin Harthcock, Fangyuan Han, et Wei Kong. Zero kinetic energy photoelectron spectroscopy of jet cooled benzo[a]pyrene from resonantly enhanced multiphoton ionization. *The Journal of Chemical Physics*, 135(24) :244306, 2011.
- [69] Dahbia Talbi et Graham S. Chandler. Theoretical infrared spectra of biphenyl, terphenyls and tetraphenyls for astrophysical purposes. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 275(0) : 21 – 27, 2012.
- [70] C. W. Bauschlicher, C. Boersma, A. Ricca, A. L. Mattioda, J. Cami, E. Peeters, F. S. de Armas, G. P. Saborido, D. M. Hudgins, et L. J. Allamandola. The NASA Ames Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Infrared Spectroscopic Database : The Computed Spectra. *Astrophys. J. Supp. Series*, 189 :341–351, 2010.
- [71] Giuliano Mallocci, Christine Joblin, et Giacomo Mulas. On-line database of the spectral properties of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Chemical Physics*, 332(2–3) :353 – 359, 2007.
- [72] F. Calvo, M. Basire, et P. Parneix. Temperature effects on the rovibrational spectra of pyrene-based pahs. *J. Phys. Chem.A*, 115(32) :8845–8854, 2013/03/11 2011.
- [73] Cyril Falvo, Florent Calvo, et Pascal Parneix. Probing the spin multiplicity of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons through their infrared emission spectrum : A theoretical study. *J. Chem. Phys.*, 137(6) :064303, 2012.
- [74] A. Simon et C. Joblin. Thermochemistry and infrared Spectroscopy of neutral and cationic iron-polycyclic aromatic hydrocarbon complexes of astrophysical interest : Fundamental density functional theory studies. *J. Phys. Chem.A*, 111 :9745–9755, 2007.
- [75] A. Simon, C. Joblin, N. Polfer, et J. Oomens. Infrared spectroscopy of [XFeC₂₄H₁₂](+) (X = C₅H₅, C-5(CH₃)(5)) complexes in the gas phase : Experimental and computational studies of astrophysical interest. *J. Phys. Chem.A*, 112 :8551–8560, 2008.

- [76] A. Simon et C. Joblin. The Computed Infrared Spectra Of A Variety Of [FePAH](+) Complexes : Mid- And Far-Infrared Features. *ApJ*, 712 :69–77, 2010.
- [77] B. Joalland, A. Simon, C. J. Marsden, et C. Joblin. Signature of [SiPAH](+) pi-complexes in the interstellar medium. *A&A*, 494 :969–976, 2009.
- [78] B. Joalland, M. Rapacioli, A. Simon, C. Joblin, C. J. Marsden, et F. Spiegelman. Molecular Dynamics Simulations of Anharmonic Infrared Spectra of [SiPAH pi-Complexes. *J. Phys. Chem. A*, 114 :5846–5854, 2010.
- [79] Z. Guennoun, C. Aupetit, et J. Mascetti. photochemistry of pyrene with water at low T. *J. Phys. Chem. A*, 115 :1844–1852, 2011.
- [80] Z. Guennoun, C. Aupetit, et J. Mascetti. photochemistry of coronene with water at low T. *J. Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 :7340–7347, 2011.
- [81] A. Engdahl et B. Nelander. BzW in Ne matrix. *J. Phys. Chem.*, 89 :2860–2864, 1985.
- [82] S. J. Kim, H. I. Seo, et B. H. Boo. WBz clusters : DFT. *Mol. Phys.*, 107 :1261–1270, 2009.
- [83] M. Prakash, K. Gopal Samy, et V. Subramanian. BzW clusters, structures and energetics. *J. Phys. Chem. A*, 113 :13845–13852, 2009.
- [84] Anju Maurya, Shantanu Rastogi, Gaél Rouillé, Friedrich Huisken, et Thomas Henning. Experimental and theoretical study on the infrared spectroscopy of astrophysically relevant polycyclic aromatic hydrocarbon derivatives 2- and 9-vinyanthracene. *The Astrophysical Journal*, 755(2) :120, 2012.
- [85] Leandro de Abreu et Alejandro López-Castillo. Theoretical characterization of the bn and bp coronenes by ir, raman, and uv-vis spectra. *The Journal of Chemical Physics*, 137(4) :044309, 2012.
- [86] Adrian M. Gardner et Timothy G. Wright. Consistent assignment of the vibrations of monosubstituted benzenes. *The Journal of Chemical Physics*, 135(11) :114305, 2011.
- [87] Mohammed Bahou, Yu-Jong Wu, et Yuan-Pern Lee. A new method for investigating infrared spectra of protonated benzene (c6h7+) and cyclohexadienyl radical (c-c6h7) using para-hydrogen. *The Journal of Chemical Physics*, 136(15) :154304, 2012.
- [88] Héctor Alvaro Galué et Jos Oomens. On the electronic structure of isolated mono-dehydrogenated polyaromatic hydrocarbon ions and their astrophysical relevance. *The Astrophysical Journal*, 746(1) :83, 2012.

- [89] Cyril Falvo, Hela Friha, Thomas Pino, Zoubeida Dhaouadi, Pascal Parneix, Florent Calvo, et Philippe Brechignac. Effects of hydrogen dissociation on the infrared emission spectra of naphthalene : theoretical modeling. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15 :10241–10250, 2013.
- [90] F. Calvo, Cyril Falvo, et Pascal Parneix. A simple but accurate potential for the naphthalene-argon complex : Applications to collisional energy transfer and matrix isolated ir spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 138(3) :034305, 2013.
- [91] R. Car et M. Parrinello. *Phys. Rev. Lett.*, 22 :2471–2474, 1985.
- [92] F. Salama, E. L. O. Bakes, L. J. Allamandola, et A. G. G. M. Tielens. Assessment of the Polycyclic Aromatic Hydrocarbon–Diffuse Interstellar Band Proposal. *ApJ*, 458 :621–+, 1996.
- [93] F. Salama, G. A. Galazutdinov, J. Krelowski, L. Biennier, Y. Beletsky, et In-Ok Song. Polycyclic aromatic hydrocarbons and the diffuse interstellar bands : A survey. *The Astrophysical Journal*, 728(2) :154, 2011.
- [94] Ying Wang, Hu-Jun Qian, Keiji Morokuma, et Stephan Irle. Coupled cluster and density functional theory calculations of atomic hydrogen chemisorption on pyrene and coronene as model systems for graphene hydrogenation. *J. Phys. Chem.A*, 116(26) :7154–7160, 2013/03/12 2012.
- [95] B. Klaerke, Y. Toker, D. B. Rahbek, L. Hornekaer, et L. H. Andersen. Formation and stability of hydrogenated pahs in the gas phase. *A&A*, 549 :A84, Jan 2013.
- [96] Jakob Arendt Rasmussen, Graeme Henkelman, et Bjork Hammer. Pyrene : Hydrogenation, hydrogen evolution, and pi-band model. *J. Chem. Phys.*, 134(16) :164703, 2011.
- [97] M. Bonfanti, S. Casolo, G. F. Tantardini, A. Ponti, et R. Martinazzo. A few simple rules governing hydrogenation of graphene dots. *J. Chem. Phys.*, 135(16) :164701, 2011.
- [98] Ž. Šljivančanin, M. Andersen, L. Hornekær, et B. Hammer. Structure and stability of small H clusters on graphene. *Phys. Rev. B*, 83(20) :205426, May 2011.
- [99] N. Rougeau, D. Teillet-Billy, et V. Sidis. On the pes for the interaction of an h atom with an h chemisorbate on a graphenic platelet. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 :17579–17587, 2011.
- [100] Nicholas J. Demarais, Zhibo Yang, Oscar Martinez, Nadine Wehres, Theodore P. Snow, et Veronica M. Bierbaum. Gas-phase reactions of polycyclic aromatic hydrocarbon anions with molecules of interstellar relevance. *ApJ*, 746(1) :32, 2012.

- [101] A Garcia-Sanz, F Carelli, F Sebastianelli, F A Gianturco, et G Garcia. Dynamics of formation of anthracene anions in molecular clouds and protoplanetary atmospheres. *New J. Phys.*, 15(1) :013018, 2013.
- [102] Y. Zhao et Donald G. Truhlar. Density Functionals for Noncovalent Interaction Energies of Biological Importance. *J. Chem. Theo. Comp.*, 3 :289–300, 2007.
- [103] Y. Zhao, Nathan E. Schultz, et Donald G. Truhlar. Exchange-correlation functional with broad accuracy for metallic and nonmetallic compounds, kinetics, and noncovalent interactions. *J. Chem. Phys.*, 123 :161103–4, 2005.
- [104] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, et B. I. Lundqvist. Van der Waals Density Functional for General Geometries. *Phys. Rev. Lett.*, 92 :246401, 2004.
- [105] Takeshi Sato, Takao Tsuneda, et Kimihiko Hirao. A density-functional study on pi-aromatic interaction : Benzene dimer and naphthalene dimer. *J. Chem. Phys.*, 123 : 104307–10, 2005.
- [106] D. C. Langreth, M. Dion, H. Rydberg, E. Schroder, P. Hyldgaard, et B. I. Lundqvist. Van der Waals density functional theory with applications. *Int. J. Quant. Chem.*, 101 : 599–610, 2005.
- [107] T. Thonhauser, Valentino R. Cooper, Shen Li, Aaron Puzder, Per Hyldgaard, et David C. Langreth. Van der Waals density functional : Self-consistent potential and the nature of the van der Waals bond. *Phys. Rev. B*, 76 :125112–11, 2007.
- [108] O. Anatole von Lilienfeld, Ivano Tavernelli, Ursula Rothlisberger, et Daniel Sebastiani. Optimization of Effective Atom Centered Potentials for London Dispersion Forces in Density Functional Theory. *Phys. Rev. Lett.*, 93 :153004–4, 2004.
- [109] Y. Zhao et Donald G. Truhlar. Hybrid Meta Density Functional Theory Methods for Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, and Noncovalent Interactions : The MPW1B95 and MPWB1K Models and Comparative Assessments for Hydrogen Bonding and van der Waals Interactions. *J. Phys. Chem.A*, 108 :6908–6918, 2004.
- [110] S. D. Chakarova et E. Schroder. van der Waals interactions of polycyclic aromatic hydrocarbon dimers. *J. Chem. Phys.*, 122 :054102–5, 2005.
- [111] Aaron Puzder, Maxime Dion, et David C. Langreth. Binding energies in benzene dimers : Nonlocal density functional calculations. *J. Chem. Phys.*, 124 :164105–8, 2006.
- [112] Valentino R. Cooper, T. Thonhauser, et David C. Langreth. An application of the van der Waals density functional : Hydrogen bonding and stacking interactions between nucleobases. *J. Chem. Phys.*, 128 :204102–4, 2008.

- [113] Shen Li, Valentino R. Cooper, T. Thonhauser, Aaron Puzder, et David C. Langreth. A Density Functional Theory Study of the Benzene - Water Complex. *J. Phys. Chem.A*, 112 :9031–9036, 2008.
- [114] Y. Zhao, Nathan E. Schultz, et Donald G. Truhlar. Design of Density Functionals by Combining the Method of Constraint Satisfaction with Parametrization for Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, and Noncovalent Interactions. *J. Chem. Theor. Comput.*, 2 : 364–382, 2006.
- [115] Y. Zhao et Donald G. Truhlar. *J. Chem. Phys.*, 125 :194101, 2006.
- [116] Y. Zhao et Donald G. Truhlar. *J. Phys. Chem.A*, 110 :5121, 2006.
- [117] Y. Zhao et Donald G. Truhlar. Density Functionals with Broad Applicability in Chemistry. *Acc. Chem. Res.*, 41 :157–167, 2008.
- [118] Y. Zhao et Donald G. Truhlar. A Prototype for Graphene Material Simulation : Structures and Interaction Potentials of Coronene Dimers. *J. Phys. Chem.C*, 112 :4061–4067, 2008.
- [119] Y. Zhao et Donald G. Truhlar. *Theo. Chem. Acc.*, 120 :215–241, 2008.
- [120] Y. Zhao et D. G. Truhlar. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10 :2813–2818, 2008.
- [121] Yan Zhao et Donald Truhlar. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements : two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theo. Chem. Acc. : Theo. Comp. Mod.*, 120 :215–241, 2008.
- [122] J.G. Hill, J.A. Platts, et H.-J. Werner. Calculation of intermolecular interactions in the benzene dimer using coupled-cluster and local electron correlation methods. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8 :4072, 2006.
- [123] R. Podeszwa, R. Bukowski, et K. Szalewicz. Potential Energy Surface for the Benzene Dimer and Perturbational Analysis of Pi-Pi Interactions. *J. Phys. Chem.A*, 110 :10345–10354, 2006.
- [124] Seiji Tsuzuki, Kazumasa Honda, Tadafumi Uchimaru, Masuhiro Mikami, et Kazutoshi Tanabe. *J. Am. Chem. Soc.*, 124 :104–112, 2002.
- [125] Mutasem Omar Sinnokrot, Edward F. Valeev, et C. David Sherrill. Estimates of the Ab Initio Limit for Pi-Pi Interactions : The Benzene Dimer. *J. Am. Chem. Soc.*, 124 : 10887–10893, 2002.

- [126] Mutasem Omar Sinnokrot et C. David Sherrill. Highly Accurate Coupled Cluster Potential Energy Curves for the Benzene Dimer : Sandwich, T-Shaped, and Parallel-Displaced Configurations. *J. Phys. Chem.A*, 108 :10200–10207, 2004.
- [127] Eun Cheol Lee, Dongwook Kim, Petr Jurecka, P. Tarakeshwar, Pavel Hobza, et Kwang S. Kim. Understanding of Assembly Phenomena by Aromatic-Aromatic Interactions : Benzene Dimer and the Substituted Systems. *J. Phys. Chem.A*, 111 :3446–3457, 2007.
- [128] Mathias Rapacioli, Fernand Spiegelman, Dahbia Talbi, Tzonka Mineva, Annick Goursot, Thomas Heine, et Gotthard Seifert. Correction for dispersion and Coulombic interactions in molecular clusters with density functional derived methods : Application to polycyclic aromatic hydrocarbon clusters. *J. Chem. Phys.*, 130 :244304–10, 2009.
- [129] Undine Erlekam, Marcin Frankowski, Gerard Meijer, et Gert von Helden. An experimental value for the b1u c–h stretch mode in benzene. *The Journal of Chemical Physics*, 124(17) : 171101, 2006.
- [130] Vijayanand Chandrasekaran, Ludovic Biennier, E. Arunan, Dahbia Talbi, et Robert Georges. Direct infrared absorption spectroscopy of benzene dimer. *J. Phys. Chem.A*, 115(41) :11263–11268, 2013/03/12 2011.
- [131] S. Grimme. *J. Comput. Chem.*, 25 :1463–1473, 2004.
- [132] Nam Ki Lee et Seong Keun Kim. Ab initio-based intermolecular carbon–carbon pair potentials for polycyclic aromatic hydrocarbon clusters. *J. Chem. Phys.*, 122 :031102–4, 2005.
- [133] S. Grimme. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *J. Comput. Chem.*, 27 :1787–1799, 2006.
- [134] O. A. von Lilienfeld et Denis Andrienko. Coarse-grained interaction potentials for polyaromatic hydrocarbons. *J. Chem. Phys.*, 124 :054307–6, 2006.
- [135] Carlos Gonzalez et Edward C. Lim. Evaluation of the Hartree-Fock Dispersion (HFD) Model as a Practical Tool for Probing Intermolecular Potentials of Small Aromatic Clusters : Comparison of the HFD and MP2 Intermolecular Potentials. *J. Phys. Chem.A*, 107 : 10105–10110, 2003.
- [136] Rafal Podeszwa et Krzysztof Szalewicz. Physical origins of interactions in dimers of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10 :2735, 2008.
- [137] O.I. Oblenski, V.V. Semenikhina, A.V. Solov' yov, et W. Greiner. *Int. J. Quant. Chem.*, 107 :1335–1343, 2007.

- [138] Hiroshi Takeuchi. Structural features of small benzene clusters $(c6h6)_n$ ($n \leq 30$) as investigated with the all-atom opls potential. *The Journal of Physical Chemistry A*, 116(41) : 10172–10181, 2012.
- [139] J. L. Llanio-Trujillo, J. M. C. Marques, et F. B. Pereira. An evolutionary algorithm for the global optimization of molecular clusters : Application to water, benzene, and benzene cation. *J. Phys. Chem.A*, 115(11) :2130–2138, 2013/03/12 2011.
- [140] M. Rapacioli, F. Calvo, F. Spiegelman, C. Joblin, et D.J. Wales. Stacked Clusters of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecules. *J. Phys. Chem.A*, 109 :2487–2497, 2005.
- [141] P. A. Pieniazek, A. I. Krylov, et S. E. Bradforth. Electronic structure of the benzene dimer cation. *J. Chem. Phys.*, 127 :044317–16, 2007.
- [142] Eugene S. Kryachko. Dicationic states of benzene dimer : Benzene dimer cation and benzene dication parenthood patterns. *International Journal of Quantum Chemistry*, 107 (14) :2741–2755, 2007.
- [143] P. A. Pieniazek, S. E. Bradforth, et A. I. Krylov. Charge localization and Jahn-Teller distortions in the benzene dimer cation. *J. Chem. Phys.*, 129 :074104–11, 2008.
- [144] B. Bouvier, V. Brenner, P. Millié, et J.-M. Soudan. *J. Phys. Chem.A*, 106 :10326–10341, 2002.
- [145] Y. M. Rhee, T. J. Lee, M. S. Gudipati, L. J. Allamandola, et M. Head-Gordon. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 104 :5274, 2007.
- [146] M. Rapacioli et F. Spiegelman. Modelling singly ionized coronene clusters. *Eur. Phys. J. D*, 52 :55–58, 2009.
- [147] Eisaku Miyoshi, Norifumi Yamamoto, Masahiro Sekiya, et Kiyoshi Tanaka. Structure and bonding of the $(c6h6)^+ 2$ radical. *Molecular Physics*, 101(1-2) :227–232, 2003.
- [148] Florent Xavier Gadea, Jiří Šavřda, et Ivana Paidarová. The structure of ar_3^+ . *Chemical Physics Letters*, 223(4) :369 – 376, 1994.
- [149] Jose Alejandro Gascon. *Electronic And Structural Properties Of Rare Gas Cation Clusters*. PhD thesis, Faculty of the Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College, 2002.
- [150] Donald W. Brenner. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films. *Phys. Rev. B*, 42 :9458–9471, 1990.
- [151] DW Brenner, OA Shenderova, JA Harrison, SJ Stuart, B Ni, et SB Sinnott. *J. Phys. Cond. Mat.*, 14 :783–802, 2002.

- [152] Adri C. T. van Duin, Siddharth Dasgupta, Francois Lorant, et William A. Goddard. ReaxFF : A Reactive Force Field for Hydrocarbons. *J. Phys. Chem.A*, 105 :9396–9409, 2001.
- [153] Adri C. T. van Duin, Alejandro Strachan, Shannon Stewman, Qingsong Zhang, Xin Xu, et William A. Goddard. ReaxFFSiO Reactive Force Field for Silicon and Silicon Oxide Systems. *J. Phys. Chem.A*, 107 :3803–3811, 2003.
- [154] Qing Zhang, Yue Qi, Louis G. Hector, Tahir Çagbrevein, et William A. Goddard. Atomic simulations of kinetic friction and its velocity dependence at Al/Al and alpha - Al₂O₃ / alpha - Al₂O₃ interfaces. *Phys. Rev. B*, 72 :045406–12, 2005.
- [155] Sam Cheung, Wei-Qiao Deng, Adri C. T. van Duin, et William A. Goddard. ReaxFFMgH Reactive Force Field for Magnesium Hydride Systems. *J. Phys. Chem.A*, 109 :851–859, 2005.
- [156] Jeffery Ludwig, Dionisios G. Vlachos, Adri C. T. van Duin, et William A. Goddard. Dynamics of the Dissociation of Hydrogen on Stepped Platinum Surfaces Using the ReaxFF Reactive Force Field. *J. Phys. Chem.B*, 110 :4274–4282, 2006.
- [157] S. S. Han, J. K. Kang, H. M. Lee, A. C. T. van Duin, et W. A. Goddard. *J. Chem. Phys.*, 123 :114704–7, 2005.
- [158] Markus J. Buehler, Adri C. T. van Duin, et William A. Goddard. Multiparadigm Modeling of Dynamical Crack Propagation in Silicon Using a Reactive Force Field. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :095505–4, 2006.
- [159] Yingkai Zhang et Weitao Yang. Comment on «Generalized Gradient Approximation Made Simple». *Phys. Rev. Lett.*, 80 :890–890, 1998.
- [160] M. Born et R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389 (20) :457–484, 1927.
- [161] D. R. Hartree. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 24 :89, 1928.
- [162] V. Fock. *Z. Phys.*, 65 :126, 1930.
- [163] Chr. Møller et M. S. Plesset. Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems. *Phys. Rev.*, 46 :618–622, 1934.
- [164] B. O. Roos. *Advances in Chemical Physics ; Ab Initio Methods in Quantum Chemistry – II*, volume 69, 399–445. Lawley, K. P, Wiley & Sons, Chichester, 1987.

- [165] Björn O. Roos, Peter R. Taylor, et Per E. M. Siegbahn. A complete active space scf method (casscf) using a density matrix formulated super-ci approach. *Chemical Physics*, 48(2) :157–173, 5 1980.
- [166] H. J. Werner. *Mol. Phys.*, 89 :645, 1996.
- [167] Kerstin Andersson, Per-Ake Malmqvist, et Bjorn O. Roos. Second-order perturbation theory with a complete active space self-consistent field reference function. *The Journal of Chemical Physics*, 96(2) :1218–1226, 1992.
- [168] Kerstin. Andersson, Per Aake. Malmqvist, Bjoern O. Roos, Andrzej J. Sadlej, et Krzysztof. Wolinski. Second-order perturbation theory with a casscf reference function. *The Journal of Physical Chemistry*, 94(14) :5483–5488, 2013/09/20 1990.
- [169] Kerstin. Andersson, Per Aake. Malmqvist, Bjoern O. Roos, Andrzej J. Sadlej, et Krzysztof. Wolinski. Second-order perturbation theory with a casscf reference function. *The Journal of Physical Chemistry*, 94(14) :5483–5488, 2013/09/20 1990.
- [170] Jiří Čížek. On the Correlation Problem in Atomic and Molecular Systems. Calculation of Wavefunction Components in Ursell-Type Expansion Using Quantum Field Theoretical Methodes. *The Journal of Chemical Physics*, 45(11), 1966.
- [171] O. Sinanoğlu. Many-Electron Theory of Atoms and Molecules. I. Shells, Electron Pairs vs Many-Electron Correlations. *J. Chem. Phys.*, 36 :706–717, February 1962.
- [172] Rodney J. Bartlett. Coupled-cluster approach to molecular structure and spectra : a step toward predictive quantum chemistry. *The Journal of Physical Chemistry*, 93 :1697–1708, 1989.
- [173] R. J. Bartlett. *Coupled-Cluster Theory : An Overview of Recent Developments*. Yarkony, D. R., World Scientific, Singapore, 1995, p 1047-1131.
- [174] L. H. Thomas. The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23 :542–548, 1 1927.
- [175] E. Fermi. Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente. *Zeitschrift für Physik*, 48(1-2) :73–79, 1928.
- [176] P. Hohenberg et W. Kohn. *Phys. Rev.* , 136 :B864–B871, 1964.
- [177] L.J. Kohn et Sham. *Phys. Rev.* , 140 :A1133–A1138, 1965.
- [178] D. Porezag, T. Frauenheim, T. Köhler, G. Seifert, et R. Kaschner. *Phys. Rev. B*, 51 : 12947–12957, 1995.

- [179] M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, T. Frauenheim, S. Suhai, et G. Seifert. *Phys. Rev. B*, 58 :7260–7268, 1998.
- [180] G. Seifert, D. Porezag, et T. Frauenheim. *Int. J. Quant. Chem.*, 58 :185–192, 1996.
- [181] Augusto Oliveira, Gotthard Seifert, Thomas Heine, et Helio duarte. revue2009. *J. Braz. Chem. Soc.*, 20 :1193–1205, 2009.
- [182] R. S. Mulliken. Electronic Population Analysis on LCAO[Single Bond]MO Molecular Wave Functions. I. *J. Chem. Phys.*, 23 :1833–1840, 1955.
- [183] Alan E. Reed, Larry A. Curtiss, et Frank Weinhold. Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. *Chem. Rev.*, 88 :899–926, 1988.
- [184] R. F. Bader. *Atoms in Molecules : a Quantum Theory*. Oxford University Press, 1990.
- [185] U. Chandra Singh et Peter A. Kollman. An approach to computing electrostatic charges for molecules. *Journal of Computational Chemistry*, 5(2) :129–145, 1984.
- [186] Brent H. Besler, Kenneth M. Merz, et Peter A. Kollman. Atomic charges derived from semiempirical methods. *Journal of Computational Chemistry*, 11(4) :431–439, 1990.
- [187] J.A. Kalinowski, B. Lesyng, J.D. Thompson, C.J. Cramer, et D.G. Truhlar. Class IV Charge Model for the Self-Consistent Charge Density-Functional Tight-Binding Method. *J. Phys. Chem.A*, 108 :2545–2549, 2004.
- [188] J. Li, T. Zhu, C.J. Cramer, et D.G. Truhlar. New Class IV Charge Model for Extracting Accurate Partial Charges from Wave Functions. *J. Phys. Chem.A*, 102 :1820–1831, 1998.
- [189] I. Mayer. Charge, Bond Order And Valence In The AbInitio SCF Theory. *Chem. Phys. Lett.*, 97 :270–274, 1983.
- [190] J. Gräfenstein et D. Cremer. The self-interaction error and the description of non-dynamic electron correlation in density functional theory. *Theo. Chem. Acc. : Theo. Comp. Model.*, 123 :171–182, 2009.
- [191] Takeshi Sato, Takao Tsuneda, et Kimiko Hirao. Long-range corrected density functional study on weakly bound systems : Balanced descriptions of various types of molecular interactions. *J. Chem. Phys.*, 126 :234114–12, 2007.
- [192] S. D. Chakarova-Kack, E. Schroder, B. I. Lundqvist, et D. C. Langreth. Application of van der Waals Density Functional to an Extended System : Adsorption of Benzene and Naphthalene on Graphite. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :146107–4, 2006.

- [193] J. P. Lewis et O. F. Sankey. Geometry and energetics of DNA basepairs and triplets from first principles quantum molecular relaxations. *Biophys. J.*, 69 :1068–1076, 1995.
- [194] Evert Jan Meijer et Michiel Sprik. A density-functional study of the intermolecular interactions of benzene. *J. Chem. Phys.*, 105 :8684–8689, 1996.
- [195] F. A. Gianturco, F. Paesani, M. F. Laranjeira, V. Vassilenko, et M. A. Cunha. Intermolecular forces from density functional theory. III. A multiproperty analysis for the Ar([sup 1]S)-CO([sup 1]Sigma) interaction. *J. Chem. Phys.*, 110 :7832–7845, 1999.
- [196] Marcus Elstner, Pavel Hobza, Thomas Frauenheim, Sandor Suhai, et Efthimios Kaxiras. Hydrogen bonding and stacking interactions of nucleic acid base pairs : A density-functional-theory based treatment. *J. Chem. Phys.*, 114 :5149–5155, 2001.
- [197] Qin Wu et Weitao Yang. Empirical correction to density functional theory for van der Waals interactions. *J. Chem. Phys.*, 116 :515–524, 2002.
- [198] Urs Zimmerli, Michele Parrinello, et Petros Koumoutsakos. Dispersion corrections to density functionals for water aromatic interactions. *J. Chem. Phys.*, 120 :2693–2699, 2004.
- [199] A. Goursot, T. Mineva, R. Kevorkyants, et D. Talbi. Interaction between n-Alkane Chains : Applicability of the Empirically Corrected Density Functional Theory for Van der Waals Complexes. *J. Chem. Theor. Comput.*, 3 :755–763, 2007.
- [200] Q. Wu, C.-L. Cheng, et T. Van Voorhis. Configuration interaction based on constrained density functional theory : A multireference method. *J. Chem. Phys.*, 127 :164119, 2007.
- [201] Q. Wu et T. Van Voorhis. Extracting electron transfer coupling elements from constrained density functional theory. *J. Chem. Phys.*, 125 :164105, 2006.
- [202] Q. Wu et T. Van Voorhis. Constrained Density Functional Theory and Its Application in Long-Range Electron Transfer. *J. Chem. Theor. Comput.*, 2 :765–774, 2006.
- [203] Qin Wu et Troy Van Voorhis. Direct Calculation of Electron Transfer Parameters through Constrained Density Functional Theory. *J. Phys. Chem.A*, 110 :9212–9218, 2006.
- [204] Aurélien de la Lande et Dennis R. Salahub. Derivation of interpretative models for long range electron transfer from constrained density functional theory. *Journal of Molecular Structure : {THEOCHEM}*, 943(1–3) :115 – 120, 2010. Conceptual Aspects of Electron Densities and Density Functionals.
- [205] Jan Řezáč, Bernard Lévy, Isabelle Demachy, et Aurélien de la Lande. Robust and efficient constrained dft molecular dynamics approach for biochemical modeling. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 8(2) :418–427, 2012.

- [206] Mathias Rapacioli, Fernand Spiegelman, Anthony Scemama, et André Mirtschink. Modeling Charge Resonance in Cationic Molecular Clusters : Combining DFT-Tight Binding with Configuration Interaction. *J. Chem. Theor. Comput.*, 7 :44–55, 2011.
- [207] Per-Olov Lowdin. On the Non-Orthogonality Problem Connected with the Use of Atomic Wave Functions in the Theory of Molecules and Crystals. *J. Chem. Phys.*, 18 :365–375, 1950.
- [208] A. D. Becke. A multicenter numerical integration scheme for polyatomic molecules. *J. Chem. Phys.*, 88 :2547–2553, 1988.
- [209] Qin Wu et Troy Van Voorhis. Direct optimization method to study constrained systems within density-functional theory. *Phys. Rev. A*, 72 :024502–4, 2005.
- [210] M. Rusyniak, Y. Ibrahim, E. Alsharaeh, M. Meot-Ner(Mautner), et M.S. El-Shall. Mass-Selected Ion Mobility Studies of the Isomerization of the Benzene Radical Cation and Binding Energy of the Benzene Dimer Cation. Separation of Isomeric Ions by Dimer Formation. *J. Phys. Chem.A*, 107 :7656–7666, 2003.
- [211] Michael Meot-Ner, Peter Hamlet, Edward P. Hunter, et Frank H. Field. Bonding energies in association ions of aromatic compounds. correlations with ionization energies. *J. Am. Chem. Soc.*, 100(17) :5466–5471, 1978.
- [212] Kenzo Hiraoka, Susumu Fujimaki, Kazuo Aruga, et Shinichi Yamabe. Stability and structure of benzene dimer cation (C₆H₆)⁺ in the gas phase. *J. Chem. Phys.*, 95 :8413–8418, 1991.
- [213] Ronald A. Aziz, Alec R. Janzen, et Michael R. Moldover. *Ab Initio* calculations for helium : A standard for transport property measurements. *Phys. Rev. Lett.*, 74 :1586–1589, Feb 1995.
- [214] Shuichi Nosé. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of Chemical Physics*, 81(1), 1984.
- [215] William G. Hoover. Canonical dynamics : Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A*, 31 :1695–1697, Mar 1985.
- [216] Philippe H. Hünenberger. Thermostat algorithms for molecular dynamics simulations. In Christian Holm et Kurt Kremer, editors, *Advanced Computer Simulation*, volume 173 of *Advances in Polymer Science*, pages 105–149. Springer Berlin Heidelberg, 2005.
- [217] Nguyen-Thi Van-Oanh, Pascal Parneix, et Philippe Bréchnignac. Vibrational dynamics of the neutral naphthalene molecule from a tight-binding approach. *The Journal of Physical Chemistry A*, 106(43) :10144–10151, 2002.

- [218] Aude Simon, Mathias Rapacioli, Mathieu Lanza, Baptiste Joalland, et Fernand Spiegelman. Molecular dynamics simulations on [FePAH]⁺ [small pi]-complexes of astrophysical interest : anharmonic infrared spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 :3359–3374, 2011.
- [219] Nicholas Metropolis et S. Ulam. The monte carlo method. *Journal of the American Statistical Association*, 44(247) :335–341, 1949. PMID : 18139350.
- [220] Nicholas Metropolis, Arianna W. Rosenbluth, Marshall N. Rosenbluth, Augusta H. Teller, et Edward Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *The Journal of Chemical Physics*, 21(6), 1953.
- [221] W. K. HASTINGS. Monte carlo sampling methods using markov chains and their applications. *Biometrika*, 57(1) :97–109, 1970.
- [222] Robert H. Swendsen et Jian-Sheng Wang. Replica monte carlo simulation of spin-glasses. *Phys. Rev. Lett.*, 57 :2607–2609, Nov 1986.
- [223] David J. Earl et Michael W. Deem. Parallel tempering : Theory, applications, and new perspectives. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7 :3910–3916, 2005.
- [224] F. Calvo. All-exchanges parallel tempering. *J. Chem. Phys.*, 123(12) :124106–7, 09 2005.
- [225] Martin Vala, Jan Szczepanski, Françoise Pauzat, Olivier Parisel, Dahbia Talbi, et Yves Ellinger. Electronic and vibrational spectra of matrix-isolated pyrene radical cations : Theoretical and experimental aspects. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(37) :9187–9196, 2013/09/19 1994.
- [226] Jürgen Gauss et John F. Stanton. The equilibrium structure of benzene. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104(13) :2865–2868, 2000.
- [227] S.G. Lias. 'Ionization Energy Evaluation' in *NIST Chemistry WebBook*. Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov>, 2014.
- [228] Y. Ibrahim, E. Alsharaeh, M. Rusyniak, S. Watson, M. M. N. Mautner, et M. S. El-Shall. Separation of isomers by dimer formation : isomerically pure benzene(+) and toluene(+) ions, and their dimers : A initio calculations on (benzene)(2)(+). *Chem. Phys. Lett.*, 380 : 21–28, 2003.
- [229] Y. Itagaki, N. P. Benetis, R. M. Kadam, et A. Lund. Structure of dimeric radical cations of benzene and toluene in halocarbon matrices : an EPR, ENDOR and MO study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2 :2683–2689, 2000.

- [230] Eisaku Miyoshi, Tetsuya Ichikawa, Tomonari Sumi, Yoshiko Sakai, et Norihiro Shida. Ab initio CASSCF and MRSDCI calculations of the $(C_6H_6)_2^+$ radical. *Chem. Phys. Lett.*, 275 :404–408, 1997.
- [231] Tomáš Kubař, P. Benjamin Woiczikowski, Gianaurelio Cuniberti, et Marcus Elstner. Efficient Calculation of Charge-Transfer Matrix Elements for Hole Transfer in DNA. *J. Phys. Chem. B*, 112 :7937–7947, 2008.
- [232] O. Berné, C. Joblin, M. Rapacioli, J. Thomas, J.-C. Cuillandre, et Y. Deville. Extended Red Emission and the evolution of carbonaceous nanograins in NGC 7023. *A&A*, 479 : L41–L44, 2008.
- [233] Erich Runge et E. K. U. Gross. Density-functional theory for time-dependent systems. *Phys. Rev. Lett.*, 52 :997–1000, Mar 1984.
- [234] M. Petersilka, U. J. Gossmann, et E. K. U. Gross. Excitation energies from time-dependent density-functional theory. *Phys. Rev. Lett.*, 76 :1212–1215, Feb 1996.
- [235] M. Rapacioli, F. Calvo, C. Joblin, P. Parneix, et F. Spiegelman. Vibrations and Thermodynamics of Clusters of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecules : The Role of Internal Modes. *J. Phys. Chem. A*, 111 :2999–3009, 2007.
- [236] T. Heine, M. Rapacioli, S. Patchkovskii, J. Frenzel, A. Koster, P. Calaminici, H. A. Duarte, S. Escalante, R. Flores-Moreno, A. Goursot, J. Reveles, D. Salahub, et A. Vela. deMon-Nano Experiment 2009, <http://physics.jacobs-university.de/theine/research/deMon/>.
- [237] Christophe Iftner, Aude Simon, Kseniia Korchagina, Mathias Rapacioli, et Fernand Spiegelman. A density functional tight binding/force field approach to the interaction of molecules with rare gas clusters : Application to $(c_6h_6)_n^+$ clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 140(3) :034301, 2014.

La modélisation des agrégats moléculaires neutres ou cationiques représente encore un enjeu difficile pour les approches *ab initio* dès que les molécules impliquées sont de grande taille ou que leur nombre dépasse plusieurs unités. Nous développons, dans cette thèse, une méthode mixte fondée sur la combinaison de la méthode DFTB, une approximation de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), avec un schéma d'Interaction de Configurations (CI). Cette méthode (DFTB-CI) présente une approche originale et efficace permettant une description correcte de la résonance de charge au sein des agrégats cationiques. L'application aux agrégats d'hydrocarbures aromatiques polycycliques intéresse plusieurs domaines tels la physico-chimie du milieu interstellaire, la chimie de l'atmosphère ou encore les processus de combustion.

Ce travail a permis de caractériser les propriétés structurales de l'état fondamental des agrégats neutres et cationiques de pyrène et de coronène contenant jusqu'à une dizaine de molécules. Il a nécessité la mise en place d'une stratégie multi-méthodes afin de rendre efficace la recherche des structures les plus stables à l'aide de l'algorithme d'exploration globale, « *Parallel Tempering Monte-Carlo* ». A la suite des propriétés structurales, nous avons déterminé les grandeurs caractérisant la stabilité des agrégats (énergies de cohésion et de dissociation) ainsi que les propriétés électroniques comme la dépendance des potentiels d'ionisation en fonction de la taille, en très bon accord avec les résultats expérimentaux.

Finalement, nous avons proposé une extension du modèle DFTB-CI pour calculer les états excités des agrégats moléculaires. Les applications aux dimères sont en bon accord avec les calculs *ab initio*. Une application aux petits agrégats cationiques de benzène et de pyrène a permis la détermination de leurs spectres électroniques d'absorption.

Modeling of neutral or cationic molecular clusters remains a challenge in *ab initio* approaches as soon as the molecules involved are large or when their number exceed several units. We develop, in this thesis, a mixed method based on the combination of the DFTB method, an approximation of the Density Functional Theory (DFT), with a Configuration Interaction (CI). This method (DFTB-CI) provides an original and efficient approach to obtain a correct description of the charge resonance within cationic clusters. The application to polycyclic aromatic hydrocarbons clusters is of interest in various fields such as physics and chemistry of the interstellar medium, chemistry of the atmosphere and also combustion processes.

This work has enabled the description of structural properties of the ground state of neutral and cationic clusters of pyrene and coronene containing up to ten molecules. A multi-method strategy has been implemented in order to efficient search for the most stable structures with the global exploration algorithm "*Parallel Tempering Monte Carlo*". In addition to the structural properties, we have determined the quantities characterizing the stability of these clusters (binding and dissociation energies) as well as their electronic properties such as the dependency of the ionization potentials on the size in good agreement with experimental results.

Finally, we propose an extension to the DFTB-CI model in order to compute the excited states of molecular clusters. The results on dimers are found in good agreement with *ab initio* calculations. An application to small cationic clusters of benzene and pyrene presents the determination of their electronic absorption spectra.