



HAL
open science

Réactivité et spectroscopie de systèmes moléculaires d'intérêt atmosphérique et biologique

Mohamed Cheraki

► **To cite this version:**

Mohamed Cheraki. Réactivité et spectroscopie de systèmes moléculaires d'intérêt atmosphérique et biologique. Chimie théorique et/ou physique. Université Paris-Est, 2019. Français. NNT : 2019PESC2075 . tel-02894533

HAL Id: tel-02894533

<https://theses.hal.science/tel-02894533>

Submitted on 9 Jul 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.



UNIVERSITÉ — — PARIS-EST

UNIVERSITÉ PARIS-EST

ÉCOLE DOCTORALE : SCIENCES, INGENIERIE ET ENVIRONNEMENT

Thèse de doctorat

Spécialité : Chimie

Mohamed Cheraki

Réactivité et spectroscopie de systèmes moléculaires d'intérêt atmosphérique et biologique

Thèse dirigée par Majdi Hochlaf

Soutenue le 17 Décembre 2019

Jury :

Gilberte CHAMBAUD Professeur Emérite, Université Paris-Est Marne-La-Vallée
Esmail ALIKHANI Professeur des Universités, Sorbonne Université
Lionel POISSON Directeur de Recherche CNRS, CEA Paris-Saclay
Isabelle KLEINER Directrice de Recherche CNRS, Université Paris-Est Créteil
Aurélie PERRIER Maître de Conférences, Université Paris Diderot
Majdi HOCHLAF Professeur des Universités, Université Paris-Est Marne-La-Vallée

Présidente
Rapporteur
Rapporteur
Examinatrice
Examinatrice
Directeur

Remerciements

Avant toute chose, je voudrais dédier cette thèse à ma petite Maman, c'est tout pour toi. Merci pour tous les sacrifices que tu as fait pour moi. Je veux remercier mes deux frères, sur qui je peux compter, et pour les bonnes rigolades dont j'avais besoin.

Durant ces trois dernières années, j'ai eu l'honneur d'entreprendre cette thèse au sein de l'équipe CT du laboratoire MSME. Je voudrais remercier ces membres pour leur accueil.

Je voudrais remercier le Pr. Majdi Hochlaf pour avoir encadré ce doctorat, pour sa patience, sa compréhension. Je voudrais aussi remercier Pr. Gilberte Chambaud pour avoir accepté d'être la présidente du jury, et pour son aide sur ce manuscrit.

Je voudrais remercier Esmail Alikhani, Lionel Poisson, Isabelle Kleiner et Aurélie Perrier pour avoir accepté d'être membres du jury de cette thèse.

Je voudrais remercier Roberto Linguerra pour son aide et les bons moments, surtout pendant la dernière année. Je voudrais remercier Halima Mouhib, fournisseur officiel de raisins secs enrobés de chocolat. Merci pour tes conseils, tous ces fous rires, les bonnes pauses café.

Pricilia, pour toi la première chose que je peux dire c'est « Ouais mais bon... ». On a bien rigolé, à passer par ton bureau tuer le temps parfois. Tellement de choses pour lesquelles je veux te dire merci, mais tu sais dans la vie....

Rahma, il faut respecter la différence de taille (haha). Je te remercie pour ton soutien et tes encouragements, merci pour ta bonne humeur, mais après tu sais... Peut-être qu'un jour je prendrais un bon Lavazza sans sucre haha.

Mohamed, alors on mange quoi ?! Tu es comme un frère pour moi, quelqu'un avec qui je peux parler de tout et surtout de n'importe quoi, je te remercie pour tout, la liste serait bien longue, mais tu sais de quoi je parle haha.

Tarek, la première personne avec qui j'ai travaillé, je te remercie pour tes conseils, ton aide, ta bonne humeur. Madjid et Zied, il fallait une phrase pour vous deux, « You huh ». Je vous remercie aussi pour les bonnes rigolades, tous les bons moments.

Je remercie tout ceux que je n'ai pas mentionné, mais qui se reconnaîtront.

Table des matières

Introduction générale	4
Plan de la thèse	4
Références	6
Chapitre 1 Méthodologies	
Généralités	7
Equation de Schrödinger	7
Approximation de Born-Oppenheimer et approximation adiabatique	8
Programme utilisé	10
Résolution de l'équation de Schrödinger électronique	10
Méthode Perturbative Møller-Plesset d'ordre 2	11
Méthode des clusters couplés	13
Méthode des clusters couplés explicitement corrélée	15
Méthode d'interaction de configurations	16
Méthode Multi-Configuration Self-Consistent-Field.	17
Méthode Multi-Reference Configuration Interaction.	19
Résolution de l'équation de Schrödinger nucléaire	20
Hamiltonien de vibration-rotation	21
Hamiltonien de vibration	22
Hamiltonien de rotation	23
Bases atomiques	23
Définitions	23
Bases minimales et bases étendues	25
Orbitales diffuses	25
Orbitales de polarisation	25
Bases à corrélation consistantes polarisées	26
Bases explicitement corrélées	26
Extrapolation à la limite de la base complète (CBS)	26
Bases « density fitting » et « resolution of identity »	27
Références	28
Chapitre 2 Etude du système [S,S,N,O]⁻	
Introduction	30
Structures stables, énergétiques et spectroscopie des anions [S,S,N,O] ⁻	35
Structures stables	35
Énergétiques et affinités électroniques	42
Spectroscopie vibrationnelle	45
Fragmentations	49
Etude des états électroniques excités stables	53
Implications des espèces [S,S,N,O] ⁻ dans les processus biologiques	57
Conclusions	60
Références	61
Chapitre 3 Etude du système [O,S,S,O]	
Introduction	65
Méthodologies	67
Le système [O,S,S,O] neutre	68

Structures stables, énergétiques et spectroscopie des espèces neutres du système [O,S,S,O]	68
Fragmentation des molécules du système [S,S,O,O] neutre	73
Etats électroniques excités des espèces [O,S,S,O] et implications	75
Structures stables, énergétiques et spectroscopie des espèces cationiques du système [O,S,S,O] ⁺	76
Structures stables, énergétiques et spectroscopie des espèces dicationiques du système [O,S,S,O] ⁺⁺	79
Conclusions	83
Références	84
Conclusions et perspectives	86
Références	88
Résumé	90
Abstract	90
Annexes	92

Introduction générale

L'étude du milieu interstellaire est en constante progression. La grande majorité des espèces identifiées sont des atomes [1] (comme par exemple l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, le soufre isolé, l'hélium,...) et un faible pourcentage correspond à des molécules diatomiques ou triatomiques [2] (comme par exemple SN, SH, CO₂,...). L'attribution se fait au travers de transitions électroniques, rovibrationnelles ou encore rotationnelles [3].

Cependant, il n'y a pas, ou très peu, de molécules de taille plus grande contenant des liaisons SN ou SS, qui sont l'intérêt de cette étude, comme les S-nitrosothiols (de formule générale RSNO) détectées dans le milieu interstellaire. Il existe des études expérimentales, portant sur la réactivité du soufre avec NO par Andrews *et al* [4], mais celles-ci ne suffisent pas pour aider à l'identification de telles molécules dans le milieu interstellaire.

Au-delà du milieu interstellaire, cette famille de molécules présente un intérêt au niveau biologique. En effet, l'oxyde d'azote NO, par exemple, sert de vasodilatateur et de neurotransmetteur dans le corps [5], et des molécules telles que les S-nitrosothiols peuvent servir de réservoir de NO qui peut alors être délivré.

L'avantage de la chimie théorique dans ce domaine est qu'elle apporte, grâce à ses méthodes performantes, des résultats que ce soit au niveau structurel ou spectroscopique, qui peuvent être prédictifs ou interprétatifs, qui peuvent aider à l'analyse de spectres expérimentaux par exemple.

Plan de la thèse

Cette thèse est décomposée en trois chapitres :

Le premier chapitre se concentre sur la description des méthodes de chimie théorique qui ont été utilisées tout au long de cette étude. Cela comprend l'introduction de l'équation de Schrödinger, sa décomposition en composante électronique et nucléaire et différentes approximations nécessaires à la résolution de ces équations. La résolution de la partie électronique se fait au travers de la méthode Hartree-Fock et des méthodes post Hartree-Fock mono- (MP2, (R)CCSD(T), (R)CCSD(T)-F12) et multiconfigurationnelles (CASSCF, MRCI, MRCI-F12). La partie nucléaire se résout avec les Hamiltoniens de vibration et de rotation.

Le deuxième chapitre est dédié à l'étude du système moléculaire [S,S,N,O]⁻. Cela comprend la description des paramètres géométriques (longueurs de liaisons et angles) et la spectroscopie de vibration des huit isomères identifiés. Par la suite, une sélection des trois isomères les plus pertinents pour la libération d'oxyde d'azote *in vivo* a été faite via une étude de leurs états électroniques excités ainsi que des coupes d'énergies potentielles menant à la dissociation à SS et NO.

Le troisième chapitre correspond à l'étude du système moléculaire $[O,S,S,O]^q$ avec $q=0,+2+$. Tout comme le chapitre précédent, une description des différents paramètres géométriques et spectroscopiques est incluse. Pour le système neutre, 14 isomères stables ont été identifiés, 7 isomères stables pour le système cationique et 6 pour le système dicationique. Nous avons ensuite effectué une étude des états électroniques excités pour le système neutre pour déterminer les isomères responsables pour l'absorption observée sur Vénus [6] entre 320 et 400 nm.

Références

- [1] H. P. S. Muller, F. Schloder, J. Stutzki, and G. Winnewisser, *J.Mol. Struct.*, 742, 215 (2005).
- [2] R Lucas and HS Liszt. Comparative chemistry of diffuse clouds-iii. Sulfurbearing molecules. *Astronomy & Astrophysics*, 384(3) :1054-1061, 2002.
- [3] Douglas McGonagle and William M Irvine. Nitrogen sulfide in giant molecular clouds. *The Astrophysical Journal*, 477(2) :711, 1997.
- [4] L. Andrews, P. Hassanzadeh, G. D. Brabson, A. Citra, and M. Neurock, *J. Phys. Chem.* 100(20), 8273 (1996).
- [5] DS Bredt and SH Snyder. Nitric oxide : a physiologic messenger molecule. *Annual review of biochemistry*, 63(1) :175-195, 1994.
- [6] Frandsen, B. N., P. O. Wennberg, H. G. Kjaergaard (2016), *Geophys. Res. Lett.*, 43, 11,146–11,155.

CHAPITRE 1

METHODOLOGIES

1. Généralités

a. Equation de Schrödinger

Dans le cadre de cette étude, nous cherchons à résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps [1]:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

Ψ est la fonction d'onde du système moléculaire étudié (N noyaux et n électrons). Elle décrit les états stationnaires du système. E représente l'énergie totale du système qui est obtenue en appliquant l'opérateur Hamiltonien \hat{H} sur la fonction d'onde Ψ . L'opérateur \hat{H} s'écrit comme :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} \quad (2)$$

où :

\hat{T}_e est l'opérateur d'énergie cinétique des électrons :

$$\hat{T}_e = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \quad (3)$$

\hat{T}_N est l'opérateur d'énergie cinétique des noyaux :

$$\hat{T}_N = - \sum_{\alpha=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \quad (4)$$

\hat{V}_{ee} est le potentiel coulombien répulsif entre les électrons :

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} \quad (5)$$

\hat{V}_{NN} est le potentiel coulombien répulsif entre les noyaux :

$$\hat{V}_{NN} = \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta>\alpha}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_\alpha - R_\beta|} \quad (6)$$

\hat{V}_{Ne} est le potentiel coulombien attractif entre les noyaux et les électrons :

$$\hat{V}_{Ne} = - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha} e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_{\alpha} - r_i|} \quad (7)$$

avec ∇^2 l'opérateur Laplacien ; R , M et Z les coordonnées, masses et charges des noyaux ; r , m_e les coordonnées et masse des électrons ; et e la charge élémentaire. L'équation (1) ne peut être résolue analytiquement que pour un système mono électronique. Afin d'étudier les systèmes multi électroniques présents dans cette étude, il nous faut appliquer quelques approximations

b. Approximation de Born-Oppenheimer et approximation adiabatique

L'approximation de Born-Oppenheimer [2] découple les mouvements des électrons de ceux des noyaux en se basant sur la différence de masse entre ces deux entités ($\frac{M}{m_e} \sim 2000$). Les électrons sont plus rapides que les noyaux, on peut donc étudier les différents mouvements des électrons dans un champ de noyaux supposés fixes. En termes d'équations, cela revient à séparer la fonction d'onde totale Ψ et l'Hamiltonien total \hat{H} en un produit de fonction d'onde électronique Ψ_e et de fonction d'onde nucléaire Ψ_N d'un côté et d'une somme d'un Hamiltonien électronique \hat{H}_e et d'un Hamiltonien nucléaire \hat{H}_N de l'autre. Pour un système mono électronique cela s'écrit de la façon suivante :

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_N \quad (8)$$

$$\Psi(r, R) = \Psi_e(r, R) \Psi_N(R) \quad (9)$$

Pour un système multi électronique, la fonction d'onde s'écrit :

$$\Psi(r, R) = \sum_{i=1}^n \Psi_N(R) \Psi_{ei}(r, R) \quad (10)$$

où i représente l'indice de l'électron. En ce qui concerne l'Hamiltonien, le terme \hat{H}_e regroupe $\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne}$ et le terme \hat{H}_N regroupe $\hat{T}_N + \hat{V}_{NN}$ que l'on retrouve dans l'égalité (2). La résolution de l'équation (1) devient alors d'une part la résolution de l'équation de Schrödinger électronique et l'équation de Schrödinger nucléaire :

$$\hat{H}_e \Psi_e(r, R) = E_e(R) \Psi_e(r, R) \quad (11)$$

$$\hat{H}_N \Psi_N(R) = E_N(R) \Psi_N(R) \quad (12)$$

On résout d'abord l'équation (11) pour obtenir l'énergie électronique $E_e(R)$ à une configuration de noyaux (ou en d'autres termes, un jeu de coordonnées R) pour ensuite résoudre l'équation (12) pour obtenir l'énergie totale E du système qui est ici appelée E_N (où N représente ici une géométrie de noyaux). Comme toute approximation, l'approximation de Born-Oppenheimer a une limite d'application. Elle n'est applicable que lorsque les mouvements nucléaires n'induisent aucun changement d'états électroniques, afin de pouvoir découpler les mouvements des noyaux et des électrons.

L'approximation adiabatique [3] néglige les interactions entre les différents états électroniques. Si l'on utilise l'expression de Ψ de l'équation (10) dans l'équation de Schrödinger (1) et en multipliant à gauche par le bra $\langle \Psi_{ej} |$ et en appliquant l'orthogonalité des fonctions d'ondes on obtient l'expression suivante :

$$\sum_{i=1}^N [(2 \langle \Psi_{ej} | \nabla_N^2 | \Psi_{ej} \rangle + \langle \Psi_{ej} | \nabla_N^2 | \Psi_{ei} \rangle \Psi_{Ni}(R)] + \nabla_N^2 \Psi_{Nj}(R) + E_{ej}(R) = E \Psi_{Nj}(R) \quad (13)$$

où $\langle \Psi_{ej} | \nabla_N^2 | \Psi_{ei} \rangle$ et $\langle \Psi_{ej} | \nabla_N^2 | \Psi_{ej} \rangle$ sont des éléments de matrices non-diagonaux d'où l'appellation « termes de couplages non-adiabatiques ». En appliquant l'approximation de Born-Oppenheimer (dans le sens où les fonctions d'ondes électroniques Ψ_{ej} et Ψ_{ei} dépendent peu de R) sur ces termes, on peut les négliger. L'équation (13) s'écrit donc de la façon suivante :

$$\hat{T}_N \Psi_{Ni}(R) + E_{ei} \Psi_{Ni}(R) = E \Psi_{Ni}(R) \quad (14)$$

où E_{ei} est l'énergie potentielle des noyaux. En minimisant cette fonction $\Psi_{Ni}(R)$ on obtient la géométrie d'équilibre du système. Par extension, explorer cette fonction revient à tracer une surface d'énergie potentielle selon les différentes coordonnées souhaitées. Le terme Ψ_{Ni}

représente la fonction d'onde nucléaire pour un état électronique donné. Elle contient les informations relatives aux vibrations et rotations du système moléculaire.

c. Programme utilisé

Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé le programme de chimie quantique MOLPRO [4]. Ce code nous permet d'étudier la structure électronique des systèmes concernés dans cette étude. Cela revient à résoudre l'équation de Schrödinger électronique décrite précédemment à travers plusieurs méthodes mono- ou multiconfigurationnelles que nous allons détailler dans la section suivante.

2. Résolution de l'équation de Schrödinger électronique

Afin de résoudre l'équation de Schrödinger électronique, nous avons utilisé plusieurs méthodes dites post Hartree-Fock. Comme le nom l'indique, elles sont basées sur la méthode Hartree-Fock ou SCF (Self-Consistent-Field) [5,6]. Nous n'allons pas développer cette méthode mais donner un bref rappel sur son fonctionnement et ses limites afin de connaître la base des méthodes que nous allons décrire par la suite. La méthode SCF repose sur l'approximation du champ moyen. Pour un système pluri électronique à n électrons, on suppose qu'un électron se déplace dans le champ électrostatique créé par les autres électrons. La fonction d'onde Ψ_e s'écrit comme un produit de fonctions mono électroniques appelées spin-orbitales notées ϕ_i sous la forme d'un déterminant de Slater [7] :

$$\Psi_e(1,2, \dots, n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \dots & \phi_n(1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(n) & \dots & \phi_n(n) \end{vmatrix} \quad (15)$$

L'Hamiltonien mono électronique s'écrit comme une somme d'opérateurs mono- et biélectroniques :

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^n h(i) + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} + \hat{V}_{NN} \quad (16)$$

Le terme $\frac{1}{r_{ij}}$ est le terme qui pose problème dans la résolution de l'équation de Schrödinger électronique. Ce terme prend en compte le mouvement des électrons les uns par rapport aux autres et en termes de résolution d'équation, c'est un terme divergeant que l'on ne sait pas intégrer. Les différentes méthodes de la chimie quantique proposent une façon différente de traiter ce terme. Ici, la méthode Hartree-Fock utilise l'opérateur de Fock $F_i (F_i = h_i + \langle \sum_j \frac{1}{r_{ij}} \rangle)$ qui permet d'écrire ce terme biélectronique sous la forme d'une somme d'opérateurs mono électroniques. On part d'un jeu d'orbitales ϕ_i pour le système. On calcule l'opérateur de Fock correspondant. Ensuite on déduit, par un processus itératif variationnel, un nouveau jeu d'orbitales jusqu'à ce que le champ moyen ressenti par un électron ne change plus d'une itération à une autre d'où l'appellation Self-Consistent-Field. Cette méthode permet d'obtenir ~99% de l'énergie totale E . Reposant sur une approximation, cette méthode a des limites. Tout d'abord, le fait de supposer un champ moyen au lieu de l'interaction électrostatique réelle entre les électrons ne donne pas accès à l'énergie exacte E du système. Le pourcentage d'énergie restant que la méthode Hartree-Fock ne peut pas considérer correspond à la corrélation électronique. Cette corrélation est de deux natures : une dite statique qui reflète le caractère multi configurationnel du système moléculaire et une autre dite dynamique qui correspond à l'interaction instantanée entre électrons. Les méthodes post Hartree-Fock que nous allons détailler proposent des solutions pour recouvrir cette corrélation.

a. Méthode Perturbative Møller-Plesset d'ordre 2

La méthode Møller-Plesset [8] repose sur la théorie de la perturbation de Rayleigh-Schrödinger [9,10] pour prendre en compte la corrélation électronique. Elle est de nature monoconfigurationnelle. La fonction de référence pour cette méthode est celle obtenue par la méthode SCF décrite précédemment.

$$\hat{H}_0 = \sum_i F_i \quad (17)$$

où F_i est l'opérateur de Fock. Le nouvel Hamiltonien perturbé que l'on notera \hat{H}' est la différence entre l'Hamiltonien électronique \hat{H}_e et cet Hamiltonien \hat{H}_0 .

$$\hat{H}' = \hat{H}_e - \hat{H}_0 \quad (18)$$

Résoudre l'équation (18) nous donne accès à l'énergie à l'ordre 0, E_0 .

$$E_0 = \langle \phi_i | \hat{H}_0 | \phi_i \rangle = \sum_i \epsilon_i \quad (19)$$

où ϵ_i est l'énergie de l'orbitale i . L'énergie au premier ordre est quant à elle donnée par :

$$E_1 = \langle \phi_i | \hat{H}' | \phi_i \rangle = \sum_i \sum_{j>i} (J_{ij} - K_{ij}) \quad (20)$$

où J_{ij} est l'intégrale de Coulomb (répulsion électrostatique entre 2 électrons) et K_{ij} est l'intégrale d'échange qui sert à garantir l'antisymétrie de la fonction d'onde. La somme entre E_0 et E_1 est l'énergie Hartree-Fock :

$$E_0 + E_1 = E_{HF} \quad (21)$$

En d'autres termes, appliquer une perturbation à l'ordre 1 nous permet de retrouver l'énergie Hartree-Fock. Pour obtenir la corrélation électronique, il faut aller au-delà, c'est-à-dire aller au moins à l'ordre 2. D'après le théorème de Brillouin, les seuls déterminants pouvant interagir avec la fonction d'onde Hartree-Fock sont générés par des di-excitations électroniques. L'énergie à l'ordre 2 s'écrit comme :

$$E_2 = \sum_a^{virt} \sum_i^{occ} \sum_{b>a}^{virt} \sum_{j>i}^{occ} \frac{\langle \phi_i | \hat{H}' | \phi_{ab}^{ij} \rangle - \langle \phi_{ab}^{ij} | \hat{H}' | \phi_i \rangle}{E_0 - E_{ab}^{ij}} \quad (22)$$

où les orbitales avec les indices i et j sont les spin-orbitales occupées et celles avec les indices a et b sont les spin-orbitales virtuelles. $\langle \phi_i | \hat{H}' | \phi_{ab}^{ij} \rangle$ et $\langle \phi_{ab}^{ij} | \hat{H}' | \phi_i \rangle$ sont des intégrales à deux électrons entre un déterminant Hartree-Fock et un déterminant doublement excité. La

différence d'énergie entre deux déterminants de Slater est la différence d'énergie des orbitales, d'où l'écriture suivante de l'énergie de corrélation à l'ordre 2 [11]:

$$E_2 = \sum_a^{virt} \sum_i^{occ} \sum_{b>a}^{virt} \sum_{j>i}^{occ} \frac{[\langle \phi_i \phi_j | g | \phi_a \phi_b \rangle - \langle \phi_{ab}^{ij} | \hat{H}' | \phi_i \rangle]^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} \quad (23)$$

où g est un opérateur biélectronique. L'énergie donnée par la méthode MP2 sera donc donnée par la somme de cette énergie E_2 et de l'énergie Hartree-Fock E_{HF} .

$$E_{MP2} = E_2 + E_{HF} \quad (24)$$

La méthode MP2 a un coût computationnel faible (N^4 où N est une mesure de la taille du système) et décrit relativement bien les géométries des molécules. En général, on se limite à l'ordre 2 car en passant aux ordres supérieurs, (par exemple MP3 ou MP4), le gain en précision est faible comparé à l'augmentation du coût computationnel correspondant.

b. Méthode des clusters couplés (cc)

La méthode des clusters couplés (coupled clusters en Anglais) est monoconfigurationnelle tout comme les méthodes MPn. Elle prend aussi la fonction d'onde Hartree-Fock comme fonction d'onde de référence mais permet de récupérer plus de corrélation électronique comparée à la méthode MP2. Elle a été proposée par Cížek [12,13]. La fonction d'onde CC s'écrit de la façon suivante :

$$\Psi_{cc} = e^{\hat{T}} \Phi_0 \quad (25)$$

où Φ_0 est la fonction d'onde de référence Hartree-Fock et $e^{\hat{T}}$ s'écrit :

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2!} + \frac{\hat{T}^3}{3!} + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\hat{T}^k}{k!} \quad (26)$$

où \hat{T} est l'opérateur de cluster et s'écrit comme :

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots + \hat{T}_n \quad (27)$$

L'opérateur \hat{T}_i agit sur la fonction d'onde Φ_0 pour former les déterminants de Slater excités i fois. L'opérateur \hat{T}_1 représente les excitations simples, \hat{T}_2 les excitations doubles, etc... Ils s'écrivent de la façon suivante lorsqu'ils agissent sur Φ_0 .

$$\hat{T}_1 \Phi_0 = \sum_i \sum_a t_i^a \Phi_i^a \quad (28)$$

$$\hat{T}_2 \Phi_0 = \sum_{i < j} \sum_{a < b} t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} \quad (29)$$

où t_i^a et t_{ij}^{ab} sont des coefficients associés aux excitations des fonctions d'ondes Φ_i^a et Φ_{ij}^{ab} respectivement. Dès lors, on peut réécrire l'équation de Schrödinger électronique en incluant l'expression de Ψ_{CC} de l'équation (25). On obtient donc :

$$\hat{H} e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle = E_{CC} e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle \quad (30)$$

Sachant que \hat{H}_e ne contient que des termes mono- et biélectroniques et en développant $e^{\hat{T}}$, l'énergie E_{CC} s'écrit de la façon suivante :

$$E_{CC} = E_0 + \sum_a^{\text{occ}} \sum_i^{\text{virt}} t_a^i \langle \Phi_0 | \hat{H}_e | \Phi_a^i \rangle + \sum_a^{\text{occ}} \sum_i^{\text{virt}} \sum_{b>a}^{\text{occ}} \sum_{j>a}^{\text{virt}} (t_{ab}^{ij} + t_a^j + t_b^i) \langle \Phi_0 | \hat{H}_e | \Phi_{ab}^{ij} \rangle \quad (31)$$

En appliquant ensuite le théorème de Brillouin [14], on peut négliger les termes $\langle \Phi_0 | \hat{H}_e | \Phi_a^i \rangle$.

Déterminer l'énergie E_{CC} revient donc à déterminer les coefficients t_a^i et t_{ab}^{ij} qui sont obtenus en projetant l'équation (30) sur les fonctions d'ondes excitées simples et doubles. Dans la pratique, ces équations sont résolues de manière itérative en prenant $E_{CC} = E_0$ comme énergie initiale. En allant jusqu'à \hat{T}_∞ ou en d'autres termes en développant l'exponentielle $e^{\hat{T}}$ à l'infini, la fonction d'onde CC résultante est similaire à une fonction d'onde obtenue par interaction de configuration totale ou « Full CI ». Cependant, le coût de calcul serait trop important, d'où la troncature de \hat{T} . Par exemple, en tronquant \hat{T} à l'ordre 2, on obtient la méthode CCSD, mais comme son nom l'indique, elle n'inclut pas l'ordre 3 et donc les excitations triples. Aller

jusqu'à l'ordre 3, donc appliquer la méthode CCSDT devient déjà trop lourd en temps de calcul, surtout pour des systèmes de plus en plus grands. Une solution est d'appliquer la méthode CCSD(T) [15] qui est la méthode CCSD avec un traitement perturbatif des excitations triples pour corriger les résultats obtenus par la méthode CCSD. La méthode des clusters couplés est consistante en taille. Cependant sa limite est qu'elle repose sur un seul déterminant de Slater de référence (le déterminant Hartree-Fock). En d'autres termes il faut que le système étudié soit monoconfigurationnel pour que la méthode CC s'applique correctement. Dans le cas où le système étudié ne peut pas être décrit par un seul déterminant, il faut passer à des méthodes multiconfigurationnelles que nous allons développer par la suite.

c. Méthode des clusters couplés explicitement corrélée

La méthode CCSD(T) donne de très bons résultats mais nécessite l'utilisation d'une grande base pour décrire les atomes. Par conséquent un coût de calcul assez important (N^7). En introduisant explicitement les distances électrons-électrons (r_{12}) dans la fonction d'onde [16,17], la convergence est améliorée. La fonction d'onde CCSD(T)-F12 s'écrit de la façon suivante si on considère les excitations simples et doubles :

$$\Psi_{CCSD-F12} = e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2} \Psi_{HF} \quad (32)$$

où \hat{T}_1 et \hat{T}_2 sont les opérateurs d'excitation et s'écrivent comme :

$$\hat{T}_1 = \sum_i \sum_a t_a^i E_{ai} \quad (33)$$

$$\hat{T}_2 = \sum_{j>i} \sum_{b>a} \sum_{\beta>\alpha} T_{ab}^{ij} E_{ai} E_{bj} + T_{\alpha\beta}^{ij} E_{\alpha i} E_{\beta j} \quad (34)$$

Les indices i et j correspondent aux orbitales occupées, les indices a et b correspondent aux orbitales virtuelles et les indices α et β aux orbitales de la base complète. Les termes t_a^i et T_{ab}^{ij} sont, respectivement, les amplitudes simples et doubles. Les amplitudes $T_{\alpha\beta}^{ij}$ sont approximées de la façon suivante :

$$T_{\alpha\beta}^{ij} = \langle \alpha\beta | Q_{12} F_{12} | kl \rangle T_{kl}^{ij} \quad (35)$$

où Q_{12} est un projecteur qui sert à l'orthogonalité de la fonction d'onde et s'écrit comme :

$$Q_{12} = 1 - |rs\rangle\langle rs| - |mx\rangle\langle mx| - |xm\rangle\langle xm| \quad (36)$$

où r et s représentent la base complète des orbitales moléculaires et x la base auxiliaire complémentaire, et F_{12} ou $F(r_{12})$ correspond à la corrélation à courte distance et s'écrit comme :

$$F(r_{12}) = e^{-\beta r_{12}} \quad (37)$$

Il y a deux types d'approximations CCSD(T)-F12. Ces énergies sont notées F12a et F12b [18,19]. L'énergie F12a est obtenue en prenant en compte la contribution des termes explicitement corrélés pour les amplitudes simples et doubles. Si l'on néglige ces contributions et en calculant l'énergie de corrélation comme la somme de l'énergie CCSD(T) et de la correction MP2-F12, le calcul de l'énergie est simplifié. Si l'on ajoute à cela la contribution la plus importante des termes corrélés, cette nouvelle énergie est l'énergie F12b. La méthode CCSD(T)-F12 est très performante et relativement peu coûteuse en temps de calcul. En effet, elle permet, en utilisant une base triple zêta, d'obtenir des résultats similaires à la méthode CCSD(T) couplé avec une base quintuple zêta. Nous aurons l'occasion de voir cette performance dans le prochain chapitre.

d. Méthode d'interaction de configurations

Les méthodes d'interaction de configurations sont des méthodes multiconfigurationnelles. Elles permettent, en utilisant plusieurs déterminants de Slater (dont celui de la méthode Hartree-Fock), de prendre en compte un grand pourcentage de la corrélation électronique. La fonction d'onde CI s'écrit de la façon suivante :

$$\Psi_{CI} = C_0\phi_0 + \sum_S C_S\phi_S + \sum_D C_D\phi_D + \sum_T C_T\phi_T + \dots = \sum_{I=0} C_I\phi_I \quad (38)$$

où ϕ_0 est le déterminant Hartree-Fock accompagné de son coefficient C_0 . ϕ_S , ϕ_D et ϕ_T sont les excitations simples (S), doubles (D) et triples (T) à partir du déterminant HF. Les différents coefficients sont obtenus en minimisant l'énergie du système considéré tout en prenant en compte le fait que la fonction d'onde Ψ_{CI} doit être normalisée. Cela se traduit par un système d'équations à résoudre qui s'écrit comme :

$$C_i\lambda + \sum_j a_j \langle \phi_i | \hat{H}_e | \phi_j \rangle = 0 \quad (39)$$

où λ est un multiplicateur de Lagrange. Ce système d'équations revient à résoudre des équations matricielles séculaires :

$$(H - \lambda I_d)c = 0 \quad (40)$$

En diagonalisant ce système, on obtient les valeurs propres (qui sont ici les énergies du système moléculaire) dont la plus basse est celle correspondant à l'état fondamental. La deuxième valeur correspond au premier état excité, etc...

Lorsque l'on atteint le niveau « Full CI », autrement dit avec tous les déterminants de Slater possibles (i.e toutes les excitations possibles) et une base infinie, on obtient l'énergie exacte du système. Il va de soi que cela n'est pas possible en pratique et donc la fonction d'onde CI est tronquée. Les méthodes que nous allons maintenant aborder proposent différentes méthodes de troncature.

e. Méthode Multi-Configuration Self-Consistent-Field.

La méthode Multi-Configuration Self-Consistent-Field (MCSCF) est une méthode multiconfigurationnelle [20]. La fonction d'onde est décrite par plus d'une configuration électronique. Les coefficients et les orbitales moléculaires sont optimisés par une méthode variationnelle. Un choix est fait quant aux configurations qui sont incluses dans la fonction

d'onde MCSCF. L'ensemble de ces configurations définit l'espace actif du système. Cet espace actif est généralement constitué des orbitales moléculaires susceptibles de subir des excitations électroniques. En d'autres termes, il regroupe les orbitales moléculaires occupées hautes en énergies et les orbitales moléculaires inoccupées les plus basses en énergies. En complément de l'espace actif, il y a l'espace inactif. Il est constitué des orbitales de cœur (qui restent doublement occupées même après excitation du système) et des orbitales virtuelles (qui restent vides même après excitation). Ces orbitales sont dites « gelées » si elles ne sont pas incluses dans l'optimisation et « fermées » si elles le sont. La fonction d'onde MCSCF s'écrit de la façon suivante :

$$\Psi_{MCSCF} = \sum_I C_I \phi_I \quad (41)$$

où les coefficients C_I sont les vecteurs propres du système matriciel et :

$$C_I = \langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_j \rangle \quad (42)$$

$$\sum_I C_I^2 = 1 \quad (43)$$

Les configurations Ψ_i sont formées à partir des déterminants de Slater qui sont eux-mêmes formés à partir des orbitales moléculaires ϕ_k qui sont elles mêmes formées à partir d'une combinaison linéaire des fonctions de base χ_j .

$$\phi_k = \sum_j C_{kj} \chi_j \quad (44)$$

Cette méthode fonctionne pour une symétrie et un spin donné. Lorsque l'évolution du système induit un possible changement de symétrie, la méthode Complete Active-Space Self-Consistent-Field (CASSCF) est utilisée [21]. Elle prend en compte, dans la limite de l'espace actif choisi, toutes les excitations possibles. Le coût computationnel de cette méthode croît fortement avec le nombre de configurations. Le choix de l'espace actif est donc important et repose sur une connaissance du système moléculaire. Pour ce qui est des liaisons chimiques,

la méthode CASSCF fournit une bonne description. Cependant, elle ne tient compte que de ~40% de l'énergie de corrélation électronique (surtout la contribution statique). Son point fort est qu'elle décrit bien la fonction d'onde et les orbitales moléculaires et donne accès aux états électroniques excités. Elle sert de référence à la méthode MRCI.

f. Méthode Multi-Reference Configuration Interaction.

La deuxième méthode multiconfigurationnelle que nous allons décrire est la méthode Multi-Reference Configuration Interaction (MRCI) [16]. La fonction d'onde de référence est la fonction d'onde Ψ_{MCSCF} décrite précédemment. Dans cette étape, les orbitales moléculaires ne sont pas optimisées, la méthode MRCI optimise seulement l'énergie variationnellement. La fonction d'onde s'écrit de la fonction suivante :

$$\Psi_{MRCI} = \sum_I C_I \phi_I + \sum_S \sum_a C_S^a \phi_S^a + \sum_D \sum_{ab} C_D^{ab} \phi_D^{ab} + \dots \quad (45)$$

où ϕ_S^a et ϕ_D^{ab} sont les fonctions simplement (S) ou doublement (D) excitées par rapport à ϕ_I .

Les indices a et b sont ceux des orbitales de l'espace externe (qui sont non occupées dans toutes les configurations de référence). La méthode MRCI utilise trois types d'orbitales : les orbitales de cœur doublement occupées et non corrélées, les orbitales de valence corrélées (vides, simplement ou doublement occupées) et les orbitales externes vides. Un grand nombre de configurations est généré induisant un coût computationnel extrêmement élevé. Pour pallier ce problème, Werner et Knowles [16] ont proposé de contracter une partie de ces configurations. La contraction revient à représenter la combinaison linéaire des configurations par un seul terme. Ces contractions sont implémentées dans le code MOLPRO [4] en regroupant les configurations provenant d'excitations doubles vers le même espace externe, l'espace interne lui peut être différent. Un terme correctif additionnel a été rajouté par Davidson, cela prend en compte les excitations quadruples par une méthode perturbative. Grâce à cela, ~99% de l'énergie de corrélation est prise en compte dans un calcul MRCI. Il permet donc de bien décrire les processus dissociatifs par exemple. Son inconvénient est

qu'elle n'est pas consistante en taille comme la méthode CCSD(T).

3. Résolution de l'équation de Schrödinger nucléaire

Après avoir séparé l'Hamiltonien du système en utilisant l'approximation de Born-Oppenheimer et après avoir résolu la partie électronique, nous allons maintenant nous intéresser à la résolution de la partie nucléaire. Pour rappel, l'Hamiltonien nucléaire s'écrit de la façon suivante, à partir de l'équation (2) :

$$\hat{H}_N = \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} \quad (46)$$

L'énergie potentielle V_{NN} associée à cette égalité dépend uniquement des distances internucléaires. Cela signifie qu'à la géométrie d'équilibre, ce terme est minimum. Pour les systèmes polyatomiques présents dans cette étude, et donc en général pour les systèmes qui ont N atomes, une configuration nucléaire peut-être décrite par $3N$ coordonnées :

- 3 coordonnées de translation du centre de masse
- 3 coordonnées de rotation (2 si le système est linéaire)
- $3N-6$ coordonnées de vibration ($3N-5$ si le système est linéaire)

Les conditions d'Eckart [22] s'écrivent de la façon suivante :

$$\sum_{k=1}^N M_k \vec{r}_k = \vec{0} \quad (47)$$

$$\sum_{k=1}^N M_k \vec{r}_k^e \cdot \vec{r}_k = \vec{0} \quad (48)$$

où M_k est la masse du noyau k . \vec{r}_k et \vec{r}_k^e sont les vecteurs de position instantanée à l'équilibre du noyau k . La première condition d'Eckart, équation (47), permet de découpler la translation de la vibration et de la rotation. En effet, \hat{V}_{NN} ne dépend pas

de la translation, on peut donc réécrire l'Hamiltonien \hat{H}_N comme :

$$\hat{H}_N = \hat{H}_{VR} + \hat{V}_{NN} \quad (49)$$

La deuxième condition d'Eckart, équation (48), quant à elle rend l'interaction vibration-rotation faible. Si on se limite à l'ordre 0, \hat{H}_N peut s'écrire comme :

$$\hat{H}_N^0 = \hat{H}_{VR}^0 = \hat{H}_{vib}^0 + \hat{H}_{rot}^0 \quad (50)$$

Nous allons maintenant rapidement détailler ces différents Hamiltoniens.

a. Hamiltonien de vibration-rotation

Pour une molécule non linéaire, Darling et Denison [23,24] ont proposé une expression simplifiée de l'Hamiltonien de vibration-rotation :

$$\hat{H}_{VR} = \frac{\hbar}{2} \sum_{\alpha,\beta=x,y,z} (J_\alpha - \pi_\alpha) \mu_{\alpha\beta} (J_\beta - \pi_\beta) + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} P_k^2 + U + V \quad (51)$$

où $J_{\alpha=x,y,z}$ représente la projection du moment angulaire total de rotation J sur les axes moléculaires (x,y,z), $\mu_{\alpha\beta}$ est l'inverse du tenseur des moments d'inertie $I_{\alpha\beta}$. P_k est le moment conjugué associé à la coordonnée normale Q_k du mode de vibration k . π_α est la projection du moment vibrationnel sur l'axe mobile (x,y,z). U est un terme correctif lié à la masse dépendant de l'énergie potentielle du système et V représente la fonction potentielle développée suivant les coordonnées normales Q_k de vibration.

L'équation de Schrödinger résolue en utilisant l'Hamiltonien de l'équation (50) ne peut pas être résolue analytiquement. Dans un premier temps, on obtient les fonctions d'ondes et les énergies d'ordre zéro, puis on traite les ordres supérieurs perturbativement. L'Hamiltonien de vibration-rotation s'écrit alors comme :

$$\hat{H}_{VR} = \hat{H}_{VR}^0 + \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \dots \quad (52)$$

$$\hat{H}_{vib}^0 = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} (\hat{P}_k^2 + \lambda_k Q_k^2) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha}^2 \hat{J}_{\alpha}^2 \quad (53)$$

où le terme \hat{H}_1 [25] contient la déformation centrifuge, le couplage vibration-rotation et les termes anharmoniques comme corrections et le termes \hat{H}_2 [26] ajoute les constantes potentielles quadratiques. Le premier terme de \hat{H}_{vib}^0 est l'oscillateur harmonique et le second terme le rotateur rigide que nous allons maintenant aborder.

b. Hamiltonien de vibration

L'expression de l'Hamiltonien de vibration est la suivante :

$$\hat{H}_{vib} = \hat{H}_{vib}^0 + \hat{V}_{anhar} \quad (54)$$

où

$$\hat{H}_{vib}^0 = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} (\hat{P}_k^2 + \lambda_k Q_k^2) \quad (55)$$

Les différentes valeurs de λ_k correspondent aux différents coefficients de rappels des oscillateurs harmoniques k . En utilisant la séparation montrée précédemment, il peut donc y avoir $3N-6$ ou $3N-5$ valeurs différentes. Les valeurs propres associées à cet Hamiltonien de vibration sont :

$$E_{vib}^0 = \sum_{i=1}^{3N-6} \omega_i \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) \quad (56)$$

où d_i et v_i sont respectivement la dégénérescence et les centres de bandes du mode i .

Dans l'expression de \hat{H}_{vib}^0 , il n'y a que des termes quadratiques. Si l'on considère les termes au-delà de l'ordre 2, les énergies de vibrations ne peuvent plus être considérées comme une somme d'oscillateurs harmoniques. La nouvelle expression des énergies de vibration est :

$$E_{vib} = \sum_{i=1}^{3N-6} \omega_i \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) + \sum_{i=1}^l \sum_{l=1}^{3N-6} \chi_{il} \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) \left(v_l + \frac{d_l}{2} \right) \quad (57)$$

où d_l sont les termes de la matrice d'anharmonicité.

c. Hamiltonien de rotation

L'expression de l'Hamiltonien de rotation est la suivante :

$$\hat{H}_{rot}^0 = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha}^2 \hat{J}_{\alpha}^2 = A_e \hat{J}_a^2 + B_e \hat{J}_b^2 + C_e \hat{J}_c^2 \quad (58)$$

où
$$A_e = \frac{1}{2I_{aa}^e}, B_e = \frac{1}{2I_{bb}^e} \text{ et } C_e = \frac{1}{2I_{cc}^e} \quad (59)$$

Tout comme pour la partie vibrationnelle, on cherche à obtenir les valeurs propres E_{rot} . Cela revient à résoudre l'équation :

$$\hat{H}_{rot}^0 | \Psi_{rot} \rangle = E_{rot} | \Psi_{rot} \rangle \quad (60)$$

où
$$\Psi_{rot}(\theta, \varphi, \chi) = \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} [D_{mk}^{(J)}(\theta, \varphi, \chi)] \quad (61)$$

$D_{mk}^{(J)}$ est la matrice de rotation [27] ; J le nombre quantique associé au moment cinétique de l'opérateur de rotation ; k le nombre quantique associé à sa projection ; m sa projection sur l'axe Z ; θ , φ et χ sont les angles d'Euler. Les différents niveaux d'énergie rotationnels dépendent par la suite du type de rotateur étudiée.

4. Bases atomiques

a. Définitions

Les orbitales moléculaires décrivant les électrons dans une molécule sont constituées d'une combinaison linéaire des différentes orbitales atomiques. Cette méthode est appelée méthode LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) [28]. Elles s'écrivent de la façon suivante :

$$\varphi_i = \sum_{p=1}^K C_{ip} \chi_p \quad (62)$$

où K est la dimension des orbitales atomiques et χ_p sont les orbitales atomiques. Trouver les orbitales moléculaires revient donc à déterminer les différents coefficients C_{ip} . Le choix des orbitales atomiques est important et doit remplir plusieurs critères : la base doit bien décrire les différents atomes et leurs interactions afin d'avoir des résultats fiables et de bonne qualité. Elle doit aussi pouvoir garantir une convergence rapide et avoir un coût de calcul raisonnable. Il existe deux grandes catégories d'orbitales atomiques, les fonctions de type Slater (Slater Type Orbital ou STO) et les fonctions gaussiennes (Gaussian Type Orbital ou GTO). Elles s'écrivent respectivement de la façon suivante :

$$\text{type Slater} \quad \phi_{n,l,m,\zeta}(r, \theta, \varphi) = N Y_l^m(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (63)$$

$$\text{type Gaussien} \quad \phi_{n,l,m,\zeta}(r, \theta, \varphi) = N Y_l^m(\theta, \varphi) r^{2n-2-l} e^{-\zeta r^2} \quad (64)$$

où N est un facteur de normalisation. n, l et m les nombres quantiques associés aux différentes orbitales. ζ est une constante associée à la charge effective du noyau. Y_l^m sont les harmoniques sphériques. Les orbitales de type Slater ont un très bon comportement à courte et longue distances mais entraînent un coût de calcul important et restent donc relativement peu utilisées. Les fonctions de type gaussienne sont beaucoup plus utilisées, et accélèrent significativement le calcul de par le fait que le produit de deux gaussiennes est une gaussienne. Leur inconvénient est qu'elles n'ont pas un bon comportement à courte et longue distance. En effet, à courte distance, la dérivée s'annule et à longue distance la gaussienne s'écrase trop rapidement. Pour régler ce problème, on utilise une combinaison de plusieurs gaussiennes pour décrire une orbitale atomique. Cependant, cela alourdit le coût de calcul et pour régler ce second problème, un certain nombre de gaussiennes (que l'on appelle fonctions primitives) sont regroupées pour former des fonctions contractées qui s'écrivent comme :

$$\phi_c = \sum_{c=1}^M C_c \phi_p \quad (65)$$

où C_c sont les coefficients de contraction et M est le nombre de gaussiennes primitives regroupées. Les contractions sont particulièrement efficaces pour décrire les électrons de cœur. En effet, ces électrons sont très peu affectés par leur environnement chimique et peuvent donc être décrits par une seule contraction.

b. Bases minimales et bases étendues

Les bases minimales sont les fonctions qui utilisent un nombre minimum de fonction pour décrire les différents atomes. On prend la configuration électronique de l'atome en question et on utilise une fonction par orbitale. Par exemple, l'oxygène qui a pour configuration $1s^2 2s^2 2p^4$ est décrit par 5 fonctions de base. Le problème est que pour avoir une bonne fonction d'onde et donc une bonne description des électrons à courte et longue portée, il faut augmenter le nombre de fonctions de base. Les bases étendues utilisent donc plus de fonctions de bases pour décrire les électrons de cœur et les électrons de valence qui forment les liaisons chimiques.

c. Orbitales diffuses

Dans l'optique de décrire la densité électronique éloignée des noyaux ou dans un environnement moléculaire, des gaussiennes avec un faible exposant ζ sont ajoutées. Leurs valeurs diminuent donc plus lentement lorsque l'on s'éloigne du noyau. Ces gaussiennes sont appelées fonctions diffuses. Elles sont très souvent utilisées pour décrire les anions, les liaisons hydrogène, les interactions faibles, etc... Ces bases utilisent le préfixe *aug* lors de leur utilisation.

d. Orbitales de polarisation

Afin de représenter la flexibilité du nuage électronique dans une molécule et donc améliorer les résultats, des orbitales dont le nombre quantique azimutal l est supérieur à celui des orbitales de valence sont ajoutées. Ces orbitales sont appelées orbitales de polarisation. Pour

l'hydrogène cela revient à ajouter des orbitales p, des orbitales d pour les atomes allant du lithium au néon et des orbitales f pour les métaux de transition, etc... Ces bases utilisent un préfixe *p* lors de leur utilisation.

e. Bases à corrélation consistantes polarisées

Ces bases atomiques sont utilisées lorsque l'on utilise des méthodes post Hartree-Fock. Ces bases ont été optimisées par Dunning [29,30]. Ces bases sont de très bonne qualité et donnent successivement des couches de gaussiennes contractées supplémentaires, ce qui permet une convergence les rapprochant de plus en plus de la limite de la base complète (Complete Basis Set limit ou CBS) lorsque la taille de la base augmente. Ces bases sont aussi très flexibles permettant une bonne description des électrons de valence lorsque les orbitales se déforment dans une liaison chimique. Ces bases utilisent le préfixe *cc-p* lors de leur utilisation. On peut y ajouter des orbitales diffuses pour les interactions à longue portée et le préfixe devient alors *aug-cc-p*. Par exemple la base « aug-cc-pVTZ » est une base triple zêta qui utilise 3 fonctions gaussiennes contractées pour chaque orbitales atomiques.

f. Bases explicitement corrélées

Ces bases sont de même type que les bases décrites ci-dessus mais elles ont été optimisées pour décrire les effets de corrélation des orbitales « cœur-cœur » et « cœur-valence » en se basant sur les méthodes explicitement corrélées, notamment la méthode (R)CCSD(T)-F12 que nous avons décrite plus haut. Ces bases sont notées « cc-pVXZ-f12 » [31,32] où X=D, T ou Q.

g. Extrapolation à la limite de la base complète (CBS)

En augmentant la taille de la base, on ajoute de plus en plus de corrélation électronique. Cette augmentation nous permet d'extrapoler les résultats comme si on avait utilisé une base infinie. Une extrapolation est possible lorsque l'on utilise deux ou trois bases différentes. Cela revient

à résoudre les équations suivantes [33] :

$$Y_X = Y_{CBS} + AX^{-3} \quad (66)$$

$$\text{ou } Y_X = Y_{CBS} + Ae^{-(X-1)} + Be^{-(X-1)^2} \quad (67)$$

L'équation (66) est utilisée lors d'une extrapolation à deux points et l'équation (67) lors d'une extrapolation à trois points. Les termes A et B sont des paramètres à déterminer lors de la résolution du système. X est le cardinal de la base utilisée (par exemple 3 pour une base triple zêta). Y la quantité que l'on veut extrapoler à la limite de la base complète.

h. Bases « density fitting » et « resolution of identity »

Lors d'un calcul *ab initio*, une grande partie du temps de calcul est dédiée à la résolution d'intégrales biélectroniques. Le code MOLPRO [4] effectue une approximation de ces intégrales, en effectuant un changement de base atomique, afin de réduire le temps de calcul. Une telle opération s'appelle « density fitting ». Pour les méthodes explicitement corrélées, on procède à une approximation de ces intégrales que l'on appelle « resolution of the identity ».

5. Références

- [1] E. Schrödinger, *Ann. Phys.* 79, 361 (1926).
- [2] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 84, 457 (1927).
- [3] A. Messiah. *Mécanique Quantique*, volumes 1 & 2. Dunod, (1969).
- [4] MOLPRO est une série de programmes écrits par H-J. Werner et P.J. Knowles avec les contributions de R.D. Amos, A. Berning, D.L. Cooper, M.J.O. Deegan, A.J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, T. Leininger, R. Lindh, A.W. Loyd, W. Meyer, M.E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, K. Petersen, R. Pitze, P. Pulay, G. Rauhut, M. Schuetz, H. Stoll, A.J. Stone, and T. Thorsteinsson, MOLPRO, version 2010.1, a package of ab initio programs(2010). Plus de détails //www.molpro.net.
- [5] D. R Hartree, *Camb. Phil. Soc.*, 24, 89. (1928).
- [6] V. A. Fock, *Z. Phys.*, 61, 126, (1930).
- [7] Slater, *Phys. Rev.*, 35 (1930) 210 - J.C. Slater, *Phys. Rev.* 34 (1929) 1293.
- [8] C. Moller et M. S. Plesset, *Phys. Rev.* 46, 618 (1934).
- [9] J. W. S. Rayleigh, *Theory of Sound*, 2nd édition Vol. I, Macmillan, Londres (1894).
- [10] E. Schrödinger, *Annalen der Physik*, Vierte Folge, Band 80, 437 (1926).
- [11] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley, England (1999).
- [12] J. Cizek, *J. Chem. Phys.*, 45, 4256 (1966).
- [13] J. Cizek, *Adv. Chem. Phys.*, 14, 35 (1969).
- [14] B. Levy et G. Berthier, *Int. J. Quant. Chem.* 2, 307 (1968).
- [15] C. Hampel, K. A. Peterson et H. J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* 190, 41 (1992).
- [16] P.J. KNOWLES and H.J. WERNER, *Chem. Phys. Lett.* 145, 514 (1988).
- [17] Kinizia, G; Adler, T. B; Werner, H. J, *J. Chem. Phys.* 2009, 130, 054104.
- [18] T. B. Adler, G. Knizia et H.-J Werner, *J. Chem. Phys.* 127, 221106 (2007).
- [19] K. A. Peterson, T. B. Adler et H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* 128, 084102 (2008).

- [20] P.J. KNOWLES and H.J. WERNER, *J. Chem. Phys.* 73, 2342 (1980).
- [21] P.J. KNOWLES and H.J. WERNER, *Chem. Phys. Lett.* 115, 259 (1985).
- [22] C. Eckart, *Phys. Rev* 47, 552 (1935).
- [23] B. T. Darling, D. M. Dennison, *Phys. Rev.* 57, 128 (1940).
- [24] J. K. G. Watson, *Mol. Phys.* 15, 479 (1968).
- [25] M. R. Aliev, J. K. G. Watson, *J. Mol. Spectrosc.* 61, 29 (1976).
- [26] J. K. G. Watson, J. M. Durig, Ed. Elsevier Amsterdam (1977).
- [27] P. F. Bernath, *Spectra of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York (1995).
- [28] C.C.J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* 23, 69, (1951).
- [29] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* 90, 1007 (1989).
- [30] D. E. Woon and T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* 98, 1358 (1993).
- [31] Dunning Jr., T. H.; Peterson, K. A.; Wilson, A. K. *J. Chem. Phys.* 2001, 114, 9244.
- [32] K. A. Peterson, T. B. Adler & H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, 128, 084102 (2008).
- [33] K. A. Peterson, D. E. Woon, Jr. T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, 100, 7410 (1994).

CHAPITRE 2

ETUDE DU SYSTEME [S,S,N,O]⁻

1. Introduction



Figure 1 : Couverture du volume 258 de Science 1992 [1].

En 1998, le prix Nobel de médecine a été décerné à Furchgott, Ignarro et Murad pour leurs découvertes concernant la fonction de l’oxyde nitrique, NO, comme une molécule de signalisation dans le système cardiovasculaire. En 1992, le NO a été désigné par les scientifiques comme la molécule de l’année [1] vu que cette petite molécule est le premier composé gazeux agissant comme neurotransmetteur chimique (Figure 1). Depuis, cette molécule est reconnue pour ses fonctions de régulateur biologique et de molécule de signalisation cellulaire en influençant et en contrôlant un large éventail de fonctions corporelles essentielles (cardiovasculaires, nerveuses et immunitaires) et de processus physiologiques et pathologiques. NO est également connu pour interagir avec les anti- et les prooxydants dans les cellules végétales [2], où sa biodisponibilité et l’homéostasie sont contrôlées par des enzymes possédant la fonction S-NO (par exemple, S-nitrosogluthation réductase). D’autre part, NO régule les enzymes antioxydantes : il y a interaction entre NO et les dérivés réactifs de l’oxygène (DRO) en réponse au stress.

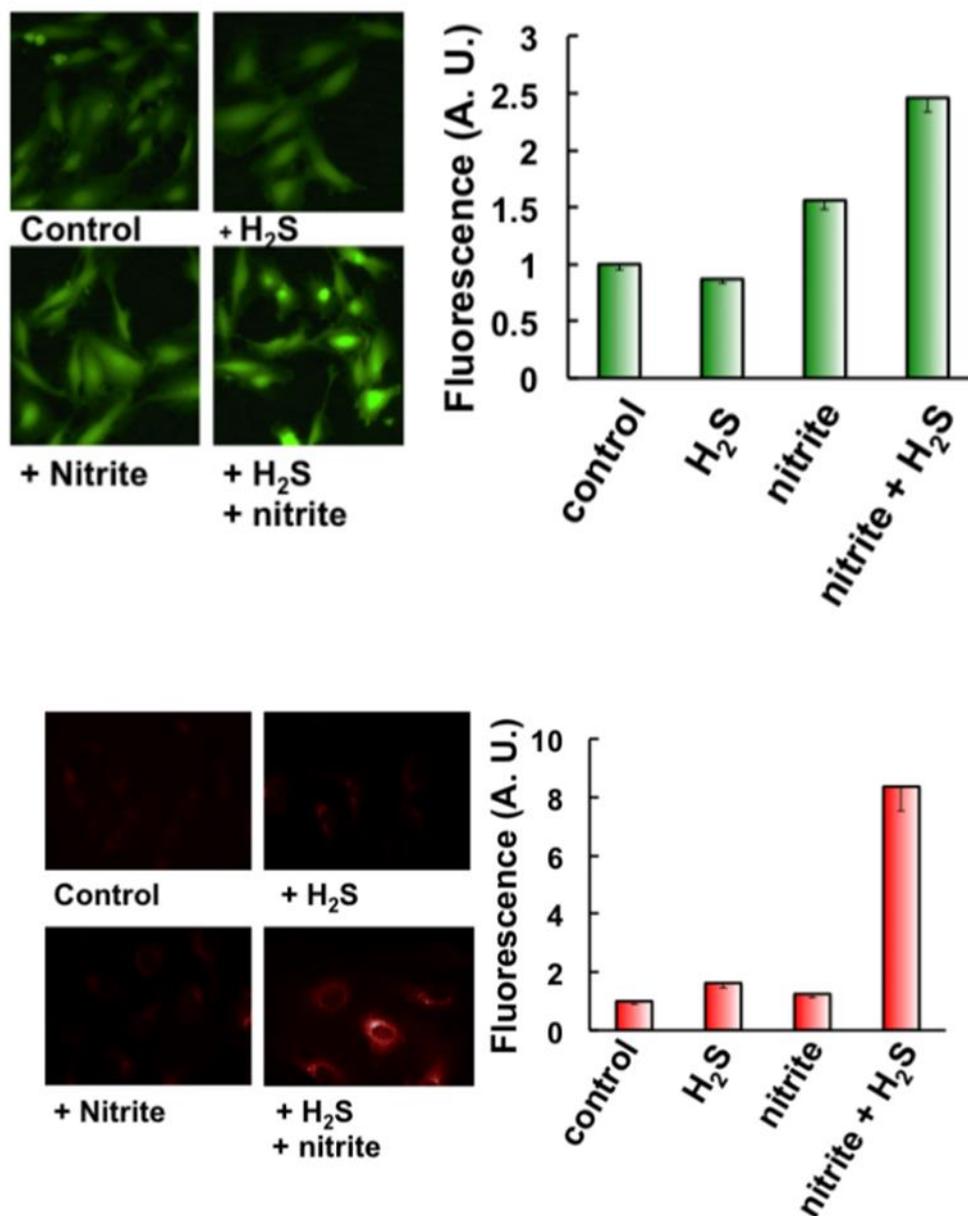


Figure 3 : Résultats expérimentaux de Filipovic et ses collaborateurs [7,13] montrant l'augmentation de la fluorescence pendant la réduction des nitrites catalysée par du fer provenant d'un hème en présence de H₂S.

Filipovic et ses collaborateurs [23] ont fait part de leurs doutes en ce qui concerne l'implication de SSNO^- dans la bioactivité de NO.

L'intermédiaire clé dans les voies de signalisation entre NO et H_2S n'est toujours pas identifié à cause du manque d'information sur les petits systèmes moléculaires qui pourraient être impliqués dans ce processus, cela inclut HSNO et SSNO^- . Néanmoins, des investigations antérieures ont montré que les molécules impliquées devraient posséder

- (i) de petites énergies de dissociation dans leurs états électroniques fondamentaux,
- (ii) des états électroniques répulsifs le long des coordonnées de libération de NO après absorption de photons UV-Vis
- (iii) et des états électroniques de longue durée de vie dans le domaine visible qui peuvent servir d'intermédiaires/précurseurs pour la fluorescence.

En outre, cette espèce moléculaire intermédiaire clé permettrait d'expliquer l'absorbance in vivo observée à ~ 412 nm (Figure 5).

Au cours de cette thèse, nous avons effectué des calculs théoriques de pointe pour déterminer les formes stables et les énergies (affinités électroniques (EAs) et énergies de dissociation) du système moléculaire [S, S, N, O] anionique dans son état fondamental. Nous avons aussi étudié les états électroniques excités de ces espèces. Elles ont également été caractérisées spectroscopiquement, et ces données sont comparées aux bandes mesurées dans les expériences au laboratoire et in vivo. Ainsi, nous soutenons fermement le rôle clé de l'anion SSNO^- dans ces processus biologiques et nous identifions l'isomère intermédiaire correspondant. Dans cette étude, tous les calculs ont été effectués à l'aide du code MOLPRO 2015 [24].

2. Structures stables, énergétiques et spectroscopie des anions [S,S,N,O]⁻

a. Structures stables

Nous avons commencé par rechercher les minima sur la surface d'énergie potentielle (PES) anionique singulet. Les fréquences harmoniques ont également été calculées et les affinités électroniques adiabatiques ont été déduites. Ces géométries stables (toutes les fréquences positives) ont été obtenues en étudiant l'attachement d'un électron sur les 10 structures stables pour le système moléculaire [S, S, N, O] calculé par Ayari et al. [25] (Cf Fig. 7). Ces calculs ont été effectués en utilisant la méthode des clusters couplés avec des traitements perturbatifs des excitations triples ((R)CCSD(T)) [26,27] et sa version explicitement corrélée ((R)CCSD(T)-F12) [28,30]. Avant cela, la nature

monoconfigurationnelle des fonctions d'onde des états fondamentaux du système [S,S,N,O]⁻ a été vérifiée à l'aide de la méthode CASSCF (Complete Active Space Self-Consistent Field) [31,32]. Pour les calculs (R)CCSD(T), les bases utilisées sont : aug-cc-pV(X+d)Z (X = D, T, Q) [33-35] qui tiennent compte des fonctions dites « tight-d » permettant une meilleure description des molécules contenant du soufre telles qu'établies dans les références [36,37]. Pour la méthode (R)CCSD(T)-F12, les atomes ont été décrits en utilisant les bases cc-pVXZ-F12 (X = D, T) [38]. Par la suite, nous avons extrapolé les énergies et les paramètres géométriques à la limite de la base complète (CBS) en utilisant l'équation à deux paramètres. [39]

$$Y_x = Y_{\text{CBS}} + AX^{-3}$$

où X est le cardinal de la base, A est un paramètre et Y_{CBS} est la quantité extrapolée.

Dans la référence [40], Puzzarini a présenté une discussion très détaillée sur la validité de cette procédure d'extrapolation à la CBS pour obtenir des paramètres énergétiques et structuraux précis.

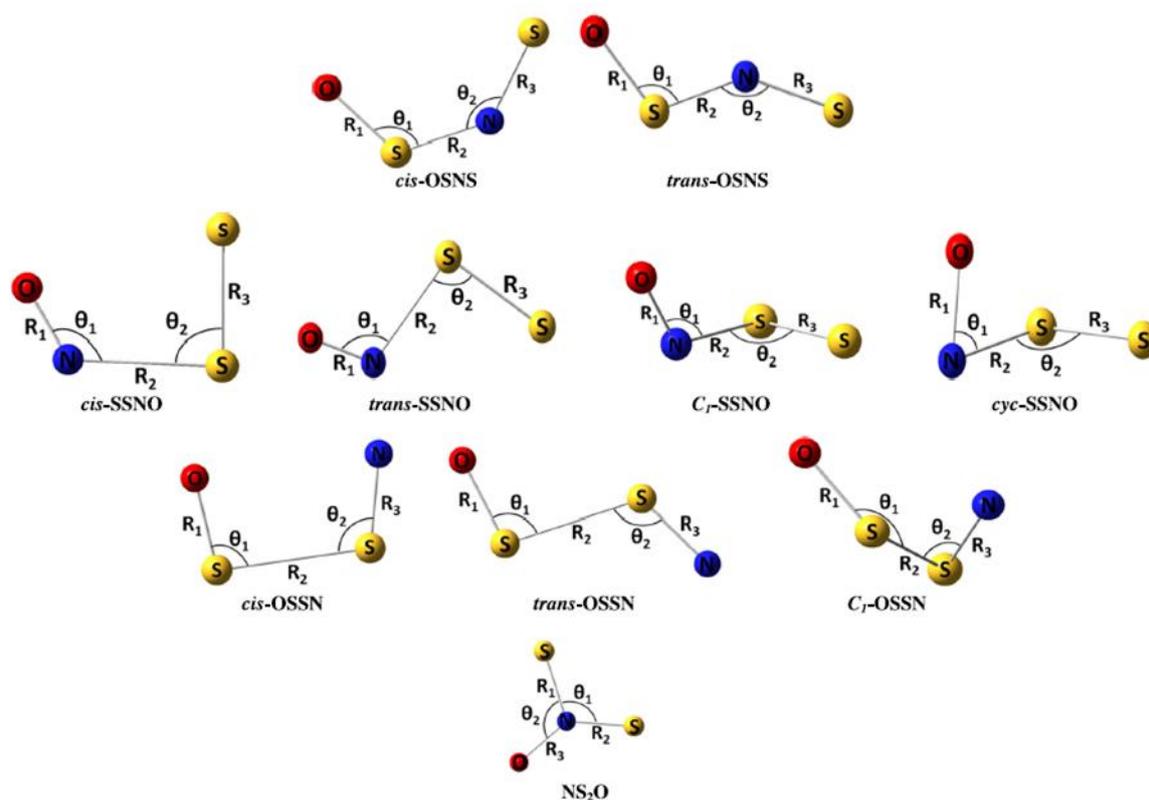


Figure 7: Structures d'équilibre optimisées des isomères neutres OSNS, OSSN, SSNO et NS₂O et la définition des paramètres géométriques définies dans le tableau 1 [25]

Tableau 1 : Paramètres géométriques optimisés (distances en Bohr, angles en degrés) et énergies totales (E en Hartree) des différents isomères de $[S,S,N,O]^-$ calculés au niveau CCSD(T)/aug-cc-pV(X+d)Z (X=D,T,Q) et CCSD(T)-F12/cc-pVXZ-F12 (X=D,T) et les extrapolations CBS correspondantes. Les différents paramètres géométriques sont définis dans la Figure 7. Les énergies relatives (E_R en eV) sont aussi présentées.

Méthode	Base	R ₁	R ₂	R ₃	θ_1	θ_2	θ_3	E	E_R
<i>cis-OSNS⁻</i>									
RCCSD(T)	aug-cc-pV(D+d)Z	2.888	3.005	3.214	120.8	126.4	0.0	-925.10457190	
	aug-cc-pV(T+d)Z	2.827	2.948	3.180	120.9	128.0	0.0	-925.32353675	
	aug-cc-pV(Q+d)Z	2.813	2.932	3.168	120.9	128.4	0.0	-925.38944873	
	CBS	2.805	2.923	3.161	120.9	128.6	0.0	-925.42642034	0.00
RCCSD(T)-F12	cc-pVDZ-F12	2.807	2.925	3.165	121.0	128.7	0.0	-925.38262639	
	cc-pVTZ-F12	2.807	2.926	3.163	120.9	128.6	0.0	-925.42432620	
	CBS	2.807	2.926	3.162	120.9	128.6	0.0	-925.44188401	0.00
<i>trans-OSNS⁻</i>									
RCCSD(T)	aug-cc-pV(D+d)Z	2.889	3.027	3.260	112.3	116.7	180.0	-925.09756944	
	aug-cc-pV(T+d)Z	2.827	2.970	3.220	112.9	118.4	180.0	-925.31579975	
	aug-cc-pV(Q+d)Z	2.813	2.954	3.209	113.1	118.8	180.0	-925.38149291	
	CBS	2.806	2.945	3.203	113.2	119.0	180.0	-925.41834205	0.21
RCCSD(T)-F12	cc-pVDZ-F12	2.806	2.946	3.207	113.3	118.6	180.0	-925.37469390	
	cc-pVTZ-F12	2.806	2.948	3.204	113.2	118.8	180.0	-925.41640041	
	CBS	2.806	2.949	3.203	113.2	118.9	180.0	-925.43396104	0.22
<i>cis-SSNO⁻</i>									
RCCSD(T)	aug-cc-pV(D+d)Z	2.345	3.310	3.822	118.8	113.3	0.0	-925.08836706	
	aug-cc-pV(T+d)Z	2.337	3.236	3.778	119.3	113.6	0.0	-925.29794954	
	aug-cc-pV(Q+d)Z	2.331	3.215	3.758	119.5	113.8	0.0	-925.36288230	
	CBS	2.327	3.203	3.746	119.6	113.9	0.0	-925.39951836	0.73
RCCSD(T)-F12	cc-pVDZ-F12	2.333	3.208	3.747	119.5	113.9	0.0	-925.35350201	
	cc-pVTZ-F12	2.331	3.207	3.747	119.4	113.8	0.0	-925.39654020	
	CBS	2.330	3.207	3.747	119.4	113.8	0.0	-925.41466154	0.74
<i>trans-SSNO⁻</i>									
RCCSD(T)	aug-cc-pV(D+d)Z	2.358	3.337	3.854	113.5	108.1	180.0	-925.08079958	
	aug-cc-pV(T+d)Z	2.349	3.268	3.805	113.8	108.4	180.0	-925.28990460	
	aug-cc-pV(Q+d)Z	2.343	3.250	3.784	113.9	108.6	180.0	-925.35455000	
	CBS	2.339	3.240	3.771	114.0	108.7	180.0	-925.39100823	0.96
RCCSD(T)-F12	cc-pVDZ-F12	2.346	3.242	3.772	113.7	108.8	180.0	-925.34498980	
	cc-pVTZ-F12	2.344	3.241	3.772	113.8	108.7	180.0	-925.38817698	
	CBS	2.343	3.241	3.772	113.8	108.7	180.0	-925.40636106	0.96

<i>cyc-SSNO</i> ⁻									
RCCSD(T)	aug-cc-pV(D+d)Z	3.156	3.132	3.791	60.6	116.4	102.7	-925.00888215	
	aug-cc-pV(T+d)Z	3.111	3.082	3.746	59.8	116.4	102.5	-925.22854491	
	aug-cc-pV(Q+d)Z	3.102	3.068	3.727	59.7	116.4	102.5	-925.29462316	
	CBS	3.097	3.060	3.716	59.7	116.4	102.5	-925.33168296	2.57
RCCSD(T)-F12	cc-pVDZ-F12	3.108	3.058	3.719	59.5	116.4	102.6	-925.28693515	
	cc-pVTZ-F12	3.101	3.060	3.717	59.6	116.4	102.5	-925.32951072	
	CBS	3.097	3.061	3.716	59.6	116.4	102.5	-925.34743728	2.57
<i>NS₂O</i> ⁻									
RCCSD(T)	aug-cc-pV(D+d)Z	3.270	3.270	2.364	120.2	120.0	180.0	-925.07270710	
	aug-cc-pV(T+d)Z	3.229	3.229	2.353	120.3	120.0	180.0	-925.27886682	
	aug-cc-pV(Q+d)Z	3.217	3.217	2.345	120.3	119.9	180.0	-925.34201993	
	CBS	3.210	3.210	2.340	120.3	119.8	180.0	-925.37757094	1.32
RCCSD(T)-F12	cc-pVDZ-F12	3.210	3.210	2.346	120.3	119.9	180.0	-925.33125241	
	cc-pVTZ-F12	3.211	3.211	2.344	120.2	119.9	180.0	-925.37457895	
	cc-pVQZ-F12	3.211	3.211	2.343	120.2	119.9	180.0	-925.38227052	
	CBS	3.211	3.211	2.343	120.2	119.9	180.0	-925.39282170	1.33
<i>cis-OSSN</i> ⁻									
RCCSD(T)	aug-cc-pV(D+d)Z	2.949	4.147	2.889	120.1	126.0	0.0	-925.06001565	
	aug-cc-pV(T+d)Z	2.886	4.025	2.851	119.5	125.3	0.0	-925.27824597	
	aug-cc-pV(Q+d)Z	2.872	3.987	2.838	119.6	125.4	0.0	-925.34439279	
	CBS	2.865	3.966	2.831	119.7	125.5	0.0	-925.38154894	1.22
RCCSD(T)-F12	cc-pVDZ-F12	2.865	3.992	2.834	119.7	125.5	0.0	-925.33894088	
	cc-pVTZ-F12	2.866	3.978	2.833	119.6	125.4	0.0	-925.37977807	
	CBS	2.866	3.972	2.833	119.6	125.4	0.0	-925.39697268	1.22
<i>trans-OSSN</i> ⁻									
RCCSD(T)	aug-cc-pV(D+d)Z	2.972	4.146	2.898	108.9	119.3	180.0	-925.05682789	
	aug-cc-pV(T+d)Z	2.909	4.040	2.859	109.2	119.1	180.0	-925.27445534	
	aug-cc-pV(Q+d)Z	2.896	4.005	2.847	109.2	119.0	180.0	-925.34033643	
	CBS	2.889	3.985	2.840	109.2	118.9	180.0	-925.37733377	1.33
RCCSD(T)-F12	cc-pVDZ-F12	2.886	4.012	2.844	109.3	118.9	180.0	-925.33524657	
	cc-pVTZ-F12	2.888	3.998	2.842	109.3	118.9	180.0	-925.37588951	
	CBS	2.889	3.992	2.841	109.3	118.9	180.0	-925.39300233	1.33

Les angles θ_3 sont les angles qui font sortir les atomes terminaux suivants hors du plan moléculaire :S pour *cis- trans-* et *cyc-SSNO*⁻, N pour *cis-* et *trans-OSSN*⁻, S pour *cis-* et *trans-OSSN*⁻, et O pour *NS₂O*⁻.

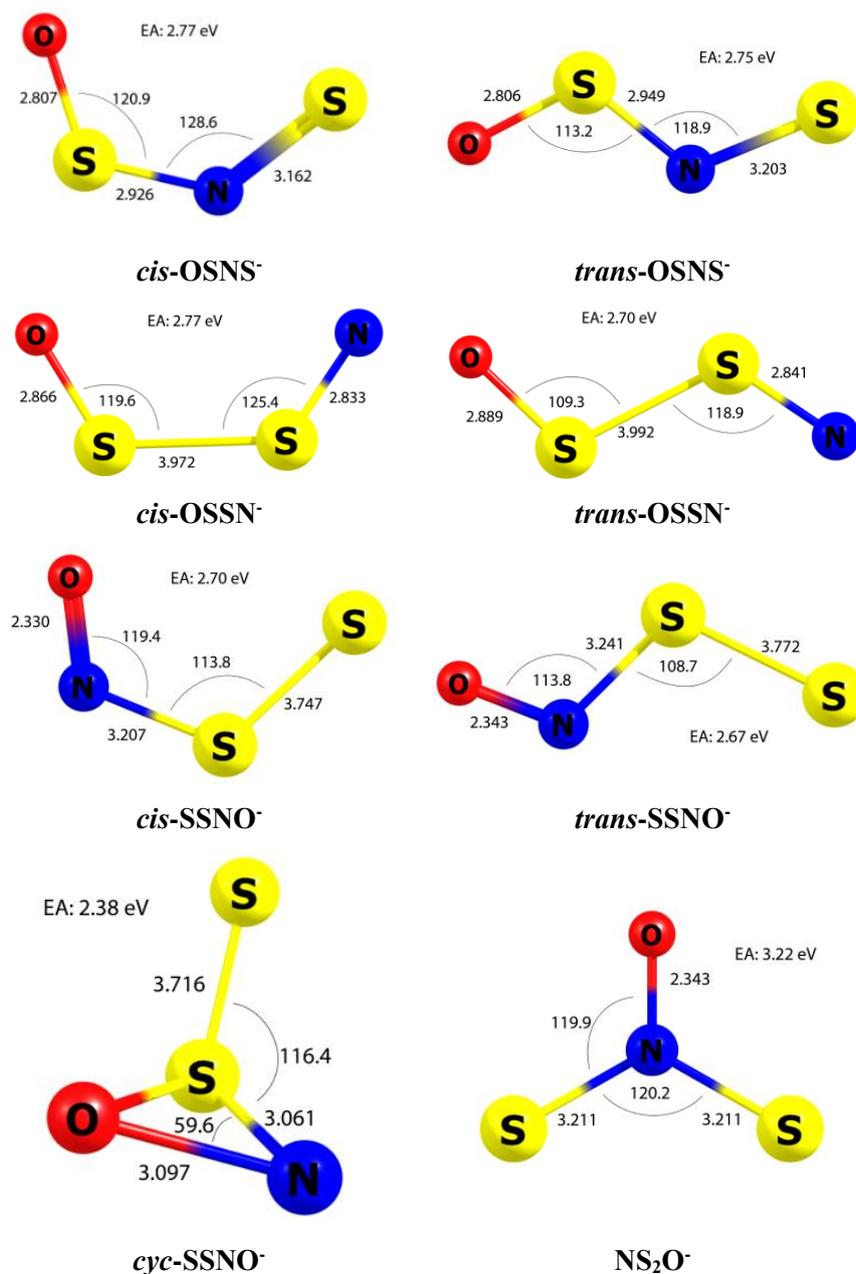


Figure 8 : Formes stables optimisées des anions OSNS⁻, OSSN⁻, SSNO⁻ et NS₂O⁻ et leurs paramètres géométriques, tels que calculés au niveau CCSD(T)-F12/CBS. Les distances sont en bohrs (1 Bohr = 0,520 Å) et les angles sont en degrés. Les affinités électroniques (AE, en eV) sont également données. Cf. Tableau 1 pour plus de détails.

L'ensemble complet des résultats est donné dans la Figure 8 et le Tableau 1. Les valeurs correspondent aux paramètres géométriques d'équilibre des différents isomères, aux fréquences vibrationnelles harmoniques, aux affinités électroniques, aux énergies relatives. Elles ont été calculées aux niveaux CCSD(T)/aug-cc-pV (X + d) Z (X = D, T, Q, CBS) et CCSD(T)-F12/cc-pVXZ-F12 (X = D, T, CBS). Si l'on observe les tendances pour les différents paramètres géométriques lorsque l'on augmente la base, pour la méthode (R)CCSD(T), on peut voir que les distances se trouvent à ~0.05-0.08 Bohr pour la base double zéta, puis à ~0.01 Bohr avec la base quadruple zéta, tous deux par rapport aux paramètres extrapolés à la limite de la base complète (CBS). La convergence au niveau des angles est plus rapide, avec une base double zéta, les angles se trouvent à ~1° de la valeur CBS et ils sont en majorité convergés en quadruple zéta par rapport à la limite CBS. Pour la méthode (R)CCSD(T)-F12, les distances se trouvent déjà à moins de 0,01 Bohr de différence par rapport aux valeurs extrapolées lorsque l'on utilise la base cc-pVDZ-F12. Lorsque l'on passe à la base cc-pVTZ-F12, les distances sont convergées ou diffèrent de quelques millièmes de Bohr par rapport aux valeurs CBS. Pour les angles, la convergence est quasi-immédiate : il n'y a que 0,1° de différence entre les paramètres avec la base cc-pVDZ-F12 et les paramètres extrapolés. On retrouve le fait que les méthodes explicitement corrélées, du fait de la description du « cusp » électron-électron (représenté par le terme r_{12}), nous permet d'obtenir des résultats semblables à la méthode (R)CCSD(T) couplée avec une grande base (quadruple zéta par exemple) avec seulement une base (plus petite) de qualité cc-pVDZ-F12 tout en ayant un coût de calcul moindre. En général, les résultats obtenus au niveau (R)CCSD(T)-F12/CBS et ceux calculés à l'aide de la méthode (R) CCSD (T)/CBS sont très proches. Par exemple, les différences de longueurs de liaisons et d'angles ne dépassent pas les centièmes de Bohrs et les dixièmes de degrés, respectivement.

La Figure 8 présente les formes stables de l'anion $[S, S, N, O]^-$. On obtient huit formes anioniques, tandis que le système neutre possède dix isomères. L'attachement d'un électron aux espèces neutres C_1 -SSNO et C_1 -OSSN conduit à des espèces anioniques instables. Les structures anioniques obtenues appartiennent aux groupes de molécules OSNS⁻, OSSN⁻ et SSNO⁻. OSNS⁻ a deux isomères, à savoir, *cis*-OSNS⁻ et *trans*-OSNS⁻, qui sont des molécules de type plan (groupe ponctuel de symétrie C_s). OSSN⁻ présente également les isomères *cis* et *trans* qui appartiennent au groupe ponctuel de symétrie C_s . Pour SSNO⁻, deux isomères différents sont obtenus, à savoir, *cis*-SSNO⁻ et *trans*-SSNO⁻, qui sont également des espèces de type plan (groupe ponctuel de symétrie C_s). Par la suite, *cyc*-SSNO⁻, qui est une structure

pyramidale; et enfin NS_2O^- , qui est une molécule de même structure que NO_3^- . Elle appartient donc au groupe ponctuel de symétrie C_{2v} . Notez que seuls *cis*- et *trans*- SSNO^- et *cyc*- SSNO^- étaient déjà connus, cela peut expliquer l'absence d'identification complète des espèces de SSNO^- *in vivo*.

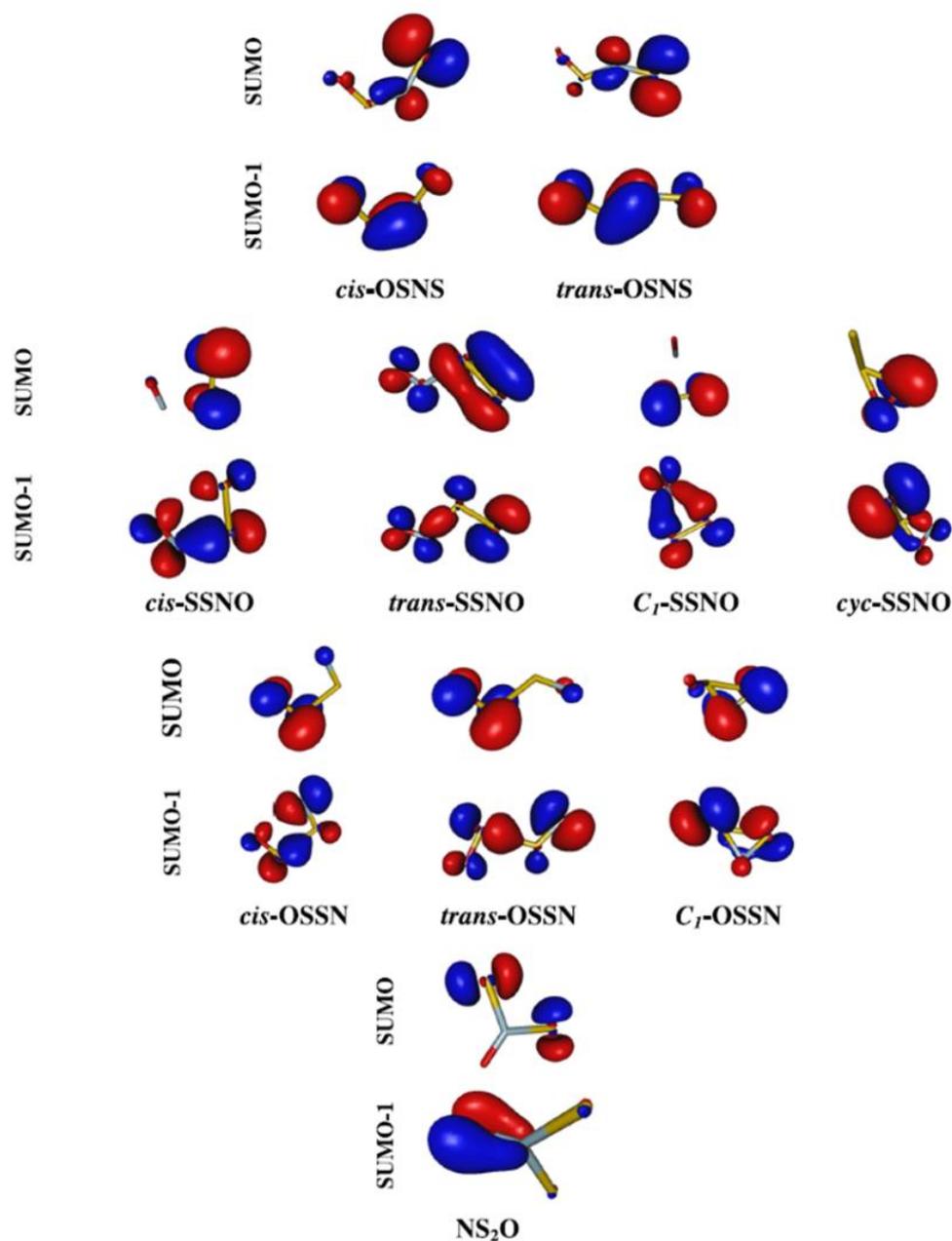


Figure 9 : Orbitales moléculaires frontières (SUMO et SUMO-1) des différents isomères neutres obtenus au niveau CASSCF/aug-cc-pVTZ. [25]

Par rapport à leurs parents neutres [S, S, N, O] (voir annexe 3A pour les différents paramètres) [25], les liaisons NS externes dans *cis*- OSNS^- et *trans*- OSNS^- sont légèrement

plus longues par $\sim 0,2$ Bohr. Compte tenu des orbitales moléculaires frontières (OMs) de ces espèces (cf. Figure 9), ce résultat peut s'expliquer par l'addition d'un électron (pour former l'anion) supplémentaire dans l'orbitale moléculaire semi-occupée (SOMO) qui possède un caractère anti-liant principalement situé dans cette liaison NS. Pour *cis*-OSSN⁻ et *trans*-OSSN⁻, la longueur de la liaison SS centrale est plus longue chez les espèces neutres correspondantes de ~ 0.5 - 0.6 Bohr. Ici, la SOMO a un caractère liant. Ainsi, l'ajout d'un électron à cette MO raccourcira la liaison. Pour *cyc*-SSNO⁻, la longueur de la liaison ON est plus longue chez les espèces anioniques par $\sim 0,6$ Bohr pour la même raison que les isomères OSNS⁻. Pour les isomères *cis*- et *trans*-SSNO⁻, il y a un raccourcissement de la liaison NS centrale lors de l'ajout d'un électron au neutre *cis*- et *trans*-SSNO. Enfin, il convient de noter que l'anion NS₂O⁻ et l'espèce neutre NS₂O possèdent essentiellement les mêmes longueurs de liaison avec une différence de moins de $\sim 0,1$ Bohr entre les deux espèces. Cela peut s'expliquer par la concentration de leurs SOMOs sur les atomes de soufre.

b. Energétiques et affinités électroniques

Tableau 2 : Affinités électroniques (AE en eV) des différents isomères de [S,S,N,O]⁻ calculées au niveau CCSD(T)/aug-cc-pV(X+d)Z (X=D,T,Q) et CCSD(T)-F12/cc-pVXZ-F12 (X=D,T) et les extrapolations CBS correspondantes.

Méthode	Base	AE
<i>cis</i>-OSNS⁻		
RCCSD(T)	aug-cc-pV(D+d)Z	2.62
	aug-cc-pV(T+d)Z	2.68
	aug-cc-pV(Q+d)Z	2.73
	CBS	2.76
RCCSD(T)-F12	cc-pVDZ-F12	2.66
	cc-pVTZ-F12	2.74
	CBS	2.77
<i>trans</i>-OSNS⁻		
RCCSD(T)	aug-cc-pV(D+d)Z	2.66
	aug-cc-pV(T+d)Z	2.69
	aug-cc-pV(Q+d)Z	2.72
	CBS	2.74

RCCSD(T)-F12	cc-pVDZ-F12	2.64
	cc-pVTZ-F12	2.72
	CBS	2.75
<i>cis</i>-SSNO⁻		
RCCSD(T)	aug-cc-pV(D+d)Z	2.38
	aug-cc-pV(T+d)Z	2.57
	aug-cc-pV(Q+d)Z	2.65
	CBS	2.70
RCCSD(T)-F12	cc-pVDZ-F12	2.60
	cc-pVTZ-F12	2.67
	CBS	2.70
<i>trans</i>-SSNO⁻		
RCCSD(T)	aug-cc-pV(D+d)Z	2.38
	aug-cc-pV(T+d)Z	2.55
	aug-cc-pV(Q+d)Z	2.62
	CBS	2.66
RCCSD(T)-F12	cc-pVDZ-F12	2.57
	cc-pVTZ-F12	2.64
	CBS	2.67
<i>cyc</i>-SSNO⁻		
RCCSD(T)	aug-cc-pV(D+d)Z	---
	aug-cc-pV(T+d)Z	2.25
	aug-cc-pV(Q+d)Z	2.33
	CBS	2.36
RCCSD(T)-F12	cc-pVDZ-F12	2.28
	cc-pVTZ-F12	2.35
	CBS	2.38
NS₂O⁻		
RCCSD(T)	aug-cc-pV(D+d)Z	3.01
	aug-cc-pV(T+d)Z	3.11
	aug-cc-pV(Q+d)Z	3.17
	CBS	3.21
RCCSD(T)-F12	cc-pVDZ-F12	3.14

	cc-pVTZ-F12	3.17
	cc-pVQZ-F12	3.20
	CBS	3.22
<i>cis</i>-OSSN⁻		
RCCSD(T)	aug-cc-pV(D+d)Z	2.38
	aug-cc-pV(T+d)Z	2.62
	aug-cc-pV(Q+d)Z	2.71
	CBS	2.76
RCCSD(T)-F12	cc-pVDZ-F12	2.68
	cc-pVTZ-F12	2.74
	CBS	2.77
<i>trans</i>-OSSN⁻		
RCCSD(T)	aug-cc-pV(D+d)Z	2.38
	aug-cc-pV(T+d)Z	2.57
	aug-cc-pV(Q+d)Z	2.65
	CBS	2.70
RCCSD(T)-F12	cc-pVDZ-F12	2.63
	cc-pVTZ-F12	2.68
	CBS	2.70

Tableau 2 présente les affinités électroniques (AE) des différents isomères de [S,S,N,O]⁻ calculées au niveau CCSD(T)/aug-cc-pV(X+d)Z (X=D,T,Q) et CCSD(T)-F12/cc-pVXZ-F12 (X=D,T) et les extrapolations CBS correspondantes. Toutes les huit molécules anioniques présentent des AEs relativement grandes (> 2 eV). Ces grandes AEs sont connues seulement pour très peu d'espèces moléculaires, telles que NO₃ [47], les chaînes de carbone de type C_n et C_nH [48,49] et les composés de type C_nN [49]. En particulier, l'espèce nouvellement identifiée, NS₂O, a une AE supérieure à 3 eV semblable à NO₃ (EA (NO₃) = 3,937 eV [47]). Ces grandes AEs peuvent permettre l'existence d'états excités stables des systèmes anioniques. L'AE pour *cyc*-SSNO⁻ au niveau (R)CCSD(T)/aug-cc-pV(D+d)Z n'a pas été calculée, l'énergie pour le parent neutre correspondant est manquante.

c. Spectroscopie vibrationnelle

Tableau 3 : Fréquences harmoniques (en cm^{-1}) des différents isomères de $[\text{S,S,N,O}]^-$ calculées au niveau CCSD(T)/aug-cc-pV(X+d)Z (X=D,T,Q) et CCSD(T)-F12/cc-pVXZ-F12 (X=D,T).

Méthode	Basis	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	ω_5	ω_6
<i>cis</i>-OSNS⁻							
RCCSD(T)	aug-cc-pV(D+d)Z	1061	851	659	515	155	378
	aug-cc-pV(T+d)Z	1144	914	671	529	153	392
	aug-cc-pV(Q+d)Z	1159	929	674	534	152	395
RCCSD(T)-F12	cc-pVDZ-F12	1169	937	676	537	151	395
	cc-pVTZ-F12	1167	936	678	538	158	396
<i>trans</i>-OSNS⁻							
RCCSD(T)	aug-cc-pV(D+d)Z	1046	797	729	389	220	192
	aug-cc-pV(T+d)Z	1128	857	738	400	214	200
	aug-cc-pV(Q+d)Z	1142	871	742	403	210	200
RCCSD(T)-F12	cc-pVDZ-F12	1153	878	745	405	212	202
	cc-pVTZ-F12	1149	877	745	406	212	203
<i>cis</i>-SSNO⁻							
RCCSD(T)	aug-cc-pV(D+d)Z	1377	670	526	461	139	359
	aug-cc-pV(T+d)Z	1362	682	547	504	148	373
	aug-cc-pV(Q+d)Z	1373	689	557	517	150	377
RCCSD(T)-F12	cc-pVDZ-F12	1373	690	562	520	150	376
	cc-pVTZ-F12	1376	690	561	522	150	378
<i>trans</i>-SSNO⁻							
RCCSD(T)	aug-cc-pV(D+d)Z	1353	682	543	368	182	192
	aug-cc-pV(T+d)Z	1342	696	575	391	192	199
	aug-cc-pV(Q+d)Z	1354	702	527	398	196	201
RCCSD(T)-F12	cc-pVDZ-F12	1351	704	594	400	198	200
	cc-pVTZ-F12	1354	704	593	400	197	201

<i>cyc</i> -SSNO ⁻							
RCCSD(T)	aug-cc-pV(D+d)Z	890	672	560	449	300	232
	aug-cc-pV(T+d)Z	942	727	587	485	314	248
	aug-cc-pV(Q+d)Z	954	740	597	489	316	249
RCCSD(T)-F12	cc-pVDZ-F12	965	749	602	491	320	250
	cc-pVTZ-F12	962	748	603	493	321	253
<i>NS₂O</i> ⁻							
RCCSD(T)	aug-cc-pV(D+d)Z	1336	562	314	554	840	450
	aug-cc-pV(T+d)Z	1322	583	320	571	866	459
	aug-cc-pV(Q+d)Z	1335	589	321	575	875	463
RCCSD(T)-F12	cc-pVDZ-F12	1336	592	323	569	879	464
	cc-pVTZ-F12	1339	592	323	571	878	464
	cc-pVQZ-F12	1340	591	322	573	878	464
<i>cis</i> -OSSN ⁻							
RCCSD(T)	aug-cc-pV(D+d)Z	1096	936	399	333	84	233
	aug-cc-pV(T+d)Z	1143	1003	428	377	98	247
	aug-cc-pV(Q+d)Z	1157	1015	435	387	93	248
RCCSD(T)-F12	cc-pVDZ-F12	1164	1027	437	382	102	246
	cc-pVTZ-F12	1164	1023	440	390	105	251
<i>trans</i> -OSSN ⁻							
RCCSD(T)	aug-cc-pV(D+d)Z	1074	895	470	249	143	136
	aug-cc-pV(T+d)Z	1118	959	501	279	150	149
	aug-cc-pV(Q+d)Z	1133	971	511	287	156	151
RCCSD(T)-F12	cc-pVDZ-F12	1135	985	506	286	157	152
	cc-pVTZ-F12	1137	980	512	290	159	153

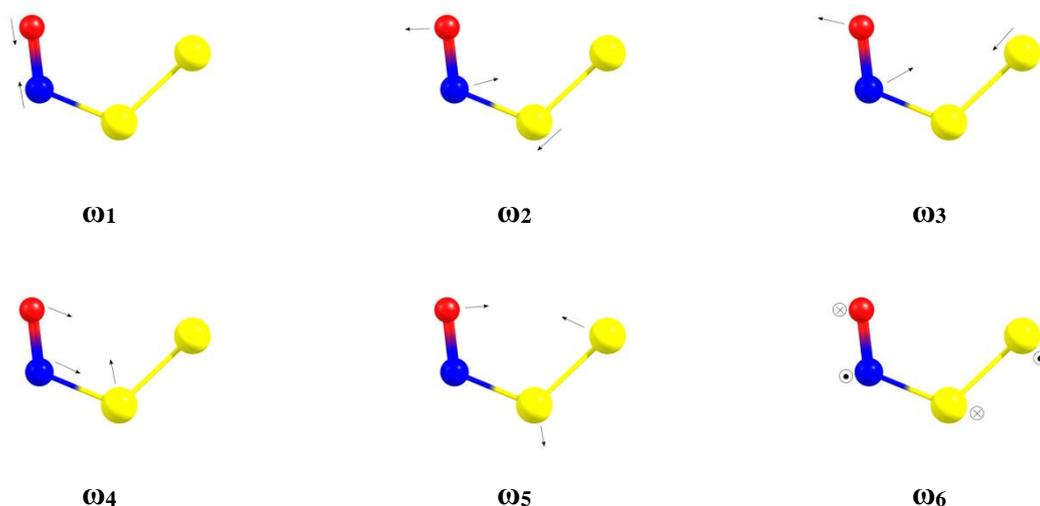


Figure 10 : Modes de vibrations de *cis*-SSNO⁻.

Les Figures 10-13 présentent des illustrations des modes de vibration des différents isomères. Pour les isomères plans de [S, S, N, O]⁻, il y a une torsion hors du plan de symétrie a'', deux modes de pliage et trois modes d'élongations de symétrie a'. Pour *cis*-OSNS⁻ et *trans*-OSNS⁻, ω₁ à ω₃ correspondent aux modes d'élongation, ω₄ et ω₅ aux modes de pliage et ω₆ à la torsion hors du plan. Pour *cis*-OSSN⁻ et *trans*-OSSN⁻, ω₁, ω₂ et ω₄ correspondent aux modes d'élongation, ω₃ et ω₅ aux modes de pliage et ω₆ à la torsion hors plan. Pour *cis*-SSNO⁻ et *trans*-SSNO⁻, ω₁ à ω₃ correspondent aux modes d'élongation, ω₄ et ω₅ aux modes de pliage et ω₆ à la torsion hors du plan (cf. Figures 10 et 11). Pour les isomères *cis*- et *trans*-OSNS⁻ respectivement, on obtient, pour les valeurs de ω₁ à ω₆, 1167 et 1149, 936 et 877, 678 et 745, 538 et 406, 158 et 212, 396 et 203 cm⁻¹. Pour *cis*- et *trans*-SSNO⁻ respectivement, on obtient, 1373 et 1354, 689 et 704, 557 et 593, 517 et 400, 150 et 197, 377 et 201 cm⁻¹. Pour *cis*- et *trans*-OSSN⁻ respectivement, on obtient, 1164 et 1137, 1023 et 980, 440 et 512, 390 et 290, 105 et 159, 251 et 153 cm⁻¹. Les 5 premières fréquences correspondent à celles de symétrie a' et la dernière de symétrie a''. Si l'on compare les méthodes (R)CCSD(T) et (R)CCSD(T)-F12, on voit que les valeurs finales avec les plus grandes bases sont assez proches. La méthode standard est éloignée d'une dizaine à une centaine de nombre d'onde pour les plus petites bases (double zéta) alors que la méthode explicitement corrélée est déjà pratiquement convergée pour les plus petites bases.

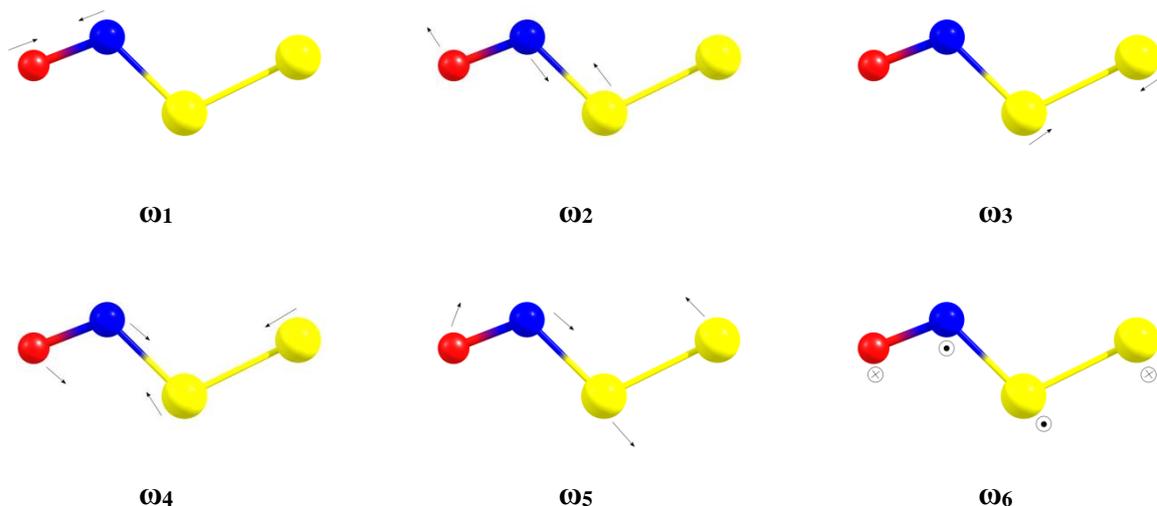


Figure 11 : Modes de vibrations de *trans*-SSNO⁻.

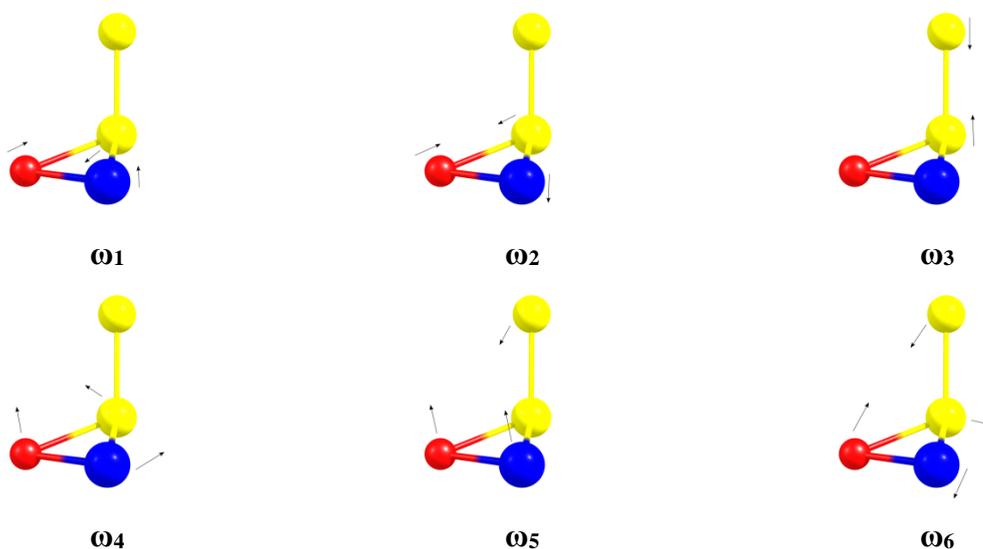


Figure 12 : Illustration des modes de vibration de l'isomère *cyc*-SSNO⁻.

L'isomère *cyc*-SSNO⁻ appartient au groupe ponctuel de symétrie C_1 . Il possède quatre modes d'élongation, un mode de pliage et un mode d'inversion comme illustré dans la Figure 12. ω_1 à ω_4 correspondent aux modes d'élongation, ω_1 est l'élongation des liaisons SO et SN, ω_2 l'élongation antisymétrique des mêmes liaisons, ω_3 l'élongation de la liaison SS et ω_4 l'élongation de la liaison NO. Le mode de pliage est ω_5 et l'inversion est ω_6 . L'inversion correspond au plan SNO qui bascule d'avant en arrière perpendiculairement à l'axe des liaisons SS. Tous les modes sont de symétrie a pour cet isomère. Les valeurs de ω_1 à ω_6 ici sont, 962, 748, 603, 493, 321 et 253 cm^{-1} . On remarque ici aussi une performance similaire entre les méthodes (R)CCSD(T) et (R)CCSD(T)-F12 lorsque l'on augmente la base comparée

à la section précédente.

Pour l'isomère C_{2v} NS_2O^- , il existe trois modes d'élongation, deux modes de pliage et une torsion hors plan. Les modes d'élongation correspondent à ω_1 , ω_2 et ω_4 . ω_1 est l'élongation NO, ω_2 l'élongation symétrique des liaisons NS et ω_4 l'élongation antisymétrique des mêmes liaisons. Les modes de pliage sont ω_3 et ω_5 . ω_3 est le "cisaillement" de NS_2 et ω_5 le basculement de l'atome d'azote entre les atomes de soufre. La torsion hors du plan, l'atome d'azote qui rentre et sort du plan moléculaire, correspond à ω_6 . Les valeurs de ω_1 à ω_6 sont 1340, 591, 322, 573, 878 et 464 cm^{-1} . Le même comportement est observé après augmentation de la base atomique si on compare la méthode standard et la méthode explicitement corrélée. Ici nous sommes allés jusqu'à la base cc-pVQZ-F12 pour la méthode explicitement corrélée. A 1 ou 2 cm^{-1} près, les fréquences sont identiques à la base cc-pVTZ-F12, ce qui montre la convergence rapide de cette méthode pour des tailles de bases plus faibles.

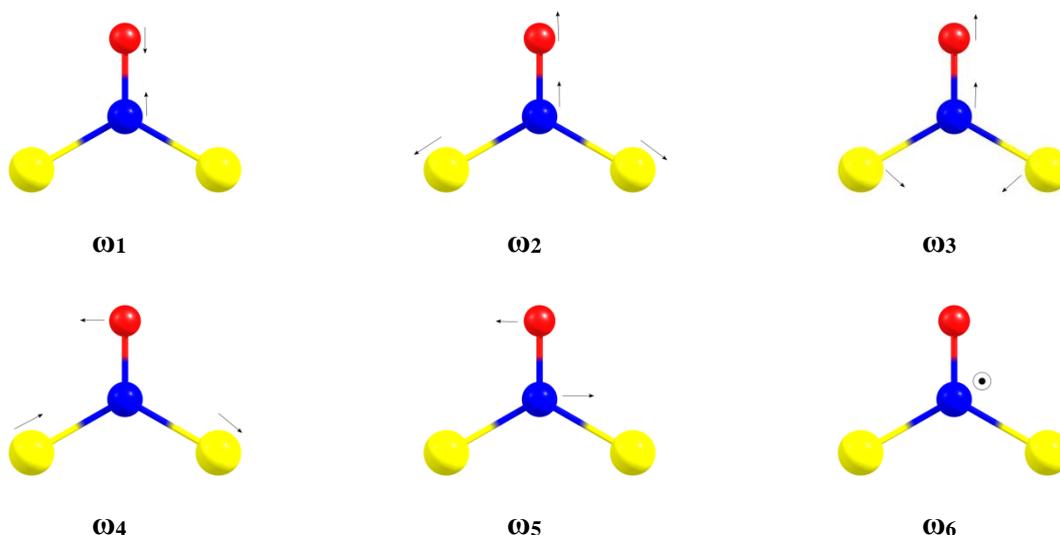


Figure 13 : Illustration des modes de vibration de l'isomère NS_2O^-

3. Fragmentations

Les Tableaux 1A et 2A donnés dans l'Annexe présentent l'ensemble des résultats obtenus sur la fragmentation des espèces $[S,S,N,O]^-$ anioniques en atome + triatomes et en 2 diatomiques. Ces calculs ont été effectués au niveau (R)CCSD (T)/aug-cc-pV (X + d) Z (X = D, T, Q) et (R)CCSD (T)-F12/cc-pVXZ-F12 (X = D, T). Si l'on s'intéresse à la convergence en fonction des différentes bases, les résultats sont assez variés. Pour les énergies de dissociation amenant à des fragments atomiques et triatomiques, la méthode (R)CCSD(T)

commence en dessous de la valeur extrapolée à la limite CBS alors que la méthode (R)CCSD(T)-F12 commence au-dessus. Les écarts sont assez variés entre les différentes bases et leur limites correspondantes mais ces écarts restent inférieurs à 1 eV. L'extrapolation à la limite CBS montre que la méthode (R)CCSD(T) surestime les énergies de dissociations comparées à la méthode (R)CCSD(T)-F12 d'environ 0.2-0.3 eV. En fait, ce sont les valeurs (R)CCSD(T) qui sont correctes car la méthode (R)CCSD(T)-F12 n'est pas consistante en taille comme discuté dans le chapitre précédent.

Pour les énergies de dissociations amenant à des fragments diatomiques, on observe la même tendance pour la méthode (R)CCSD(T), à savoir les énergies de dissociations pour les différentes bases se trouvent en dessous de l'extrapolation à la limite CBS correspondante : les écarts sont de l'ordre de 0,5 à 0,7 eV pour la base aug-cc-pVDZ). Pour la méthode (R)CCSD(T)-F12, la convergence est beaucoup plus rapide. Comme pour les dissociations menant à des fragments triatomiques et atomiques, les énergies pour les différentes bases se trouvent au-dessus des extrapolations correspondantes mais les écarts sont beaucoup plus faibles (<0,1 eV pour la base cc-pVDZ-F12) et les énergies sont pratiquement convergées avec la base cc-pVTZ-F12. Si l'on compare les énergies extrapolées, les deux méthodes donnent des résultats similaires, la différence est de l'ordre de 0,01 eV. Par la suite, seuls les résultats obtenus au niveau (R)CCSD(T)/CBS seront discutés. Ils sont présentés dans les Tableaux 4 et 5.

Tableau 4 : Energies de dissociation calculées au niveau (R)CCSD(T)/CBS (D_0 , en eV) des tetratomiques [O,N,S,S]⁻ produisant des fragments atomiques + triatomiques. Cf. Annexe 1 pour plus de détails. Nous donnons aussi celles des espèces neutres [25].

Réaction	D_0	Réaction	D_0
<i>cis</i>-OSNS⁻			
<i>cis</i> -OSNS ⁻ → O (³ P) + SNS ⁻ (1 ¹ A')	5.00	<i>cis</i> -OSNS → O(³ P)+SNS(1 ² A')	4.31
<i>cis</i> -OSNS ⁻ → O ⁻ (² P) + SNS (1 ² A')	5.62		
<i>cis</i> -OSNS ⁻ → S (³ P) + NSO ⁻ (1 ¹ A')	2.90		
<i>cis</i> -OSNS ⁻ → S ⁻ (² P) + NSO (1 ² A')	3.99		
<i>trans</i>-OSNS⁻			
<i>trans</i> -OSNS ⁻ → O (³ P) + SNS ⁻ (1 ¹ A')	4.79	<i>trans</i> -OSNS → O(³ P)+SNS(1 ² A')	4.11
<i>trans</i> -OSNS ⁻ → O ⁻ (² P) + SNS (1 ² A')	5.42		
<i>trans</i> -OSNS ⁻ → S (³ P) + NSO ⁻ (1 ¹ A')	2.70		

$trans\text{-OSNS}^- \rightarrow \text{S}^- (^2\text{P}) + \text{NSO} (1^2\text{A}')$	3.80		
<i>cis</i>-SSNO⁻			
$cis\text{-SSNO}^- \rightarrow \text{O} (^3\text{P}) + \text{SSN}^- (1^1\text{A}')$	3.96	$cis\text{-SSNO} \rightarrow \text{S} (^3\text{P}) + \text{SNO} (1^2\text{A}')$	3.75
$cis\text{-SSNO}^- \rightarrow \text{O}^- (^2\text{P}) + \text{SSN} (1^2\text{A}')$	5.57		
$cis\text{-SSNO}^- \rightarrow \text{S} (^3\text{P}) + \text{SNO}^- (1^1\text{A}')$	3.26		
$cis\text{-SSNO}^- \rightarrow \text{S}^- (^2\text{P}) + \text{SNO} (1^2\text{A}')$	3.40		
<i>trans</i>-SSNO⁻			
$trans\text{-SSNO}^- \rightarrow \text{O} (^3\text{P}) + \text{SSN}^- (1^1\text{A}')$	3.75	$trans\text{-SSNO} \rightarrow \text{S} (^3\text{P}) + \text{SNO} (1^2\text{A}')$	1.30
$trans\text{-SSNO}^- \rightarrow \text{O}^- (^2\text{P}) + \text{SSN} (1^2\text{A}')$	5.37		
$trans\text{-SSNO}^- \rightarrow \text{S} (^3\text{P}) + \text{SNO}^- (1^1\text{A}')$	3.05		
$trans\text{-SSNO}^- \rightarrow \text{S}^- (^2\text{P}) + \text{SNO} (1^2\text{A}')$	3.18		
<i>cis</i>-OSSN⁻			
$cis\text{-OSSN}^- \rightarrow \text{O} (^3\text{P}) + \text{SSN}^- (1^1\text{A}')$	3.49	$cis\text{-OSSN} \rightarrow \text{O} (^3\text{P}) + \text{SSN} (1^2\text{A}')$	4.48
$cis\text{-OSSN}^- \rightarrow \text{O}^- (^2\text{P}) + \text{SSN} (1^2\text{A}')$	5.11	$C_I\text{-OSSN} \rightarrow \text{O} (^3\text{P}) + \text{SSN} (1^2\text{A}')$	2.46
$cis\text{-OSSN}^- \rightarrow \text{N} (^4\text{S}) + \text{SSO}^- (1^2\text{A}')$	2.62		
<i>trans</i>-OSSN⁻			
$trans\text{-OSSN}^- \rightarrow \text{O} (^3\text{P}) + \text{SSN}^- (1^1\text{A}')$	3.40	$trans\text{-OSSN} \rightarrow \text{O} (^3\text{P}) + \text{SSN} (1^2\text{A}')$	3.78
$trans\text{-OSSN}^- \rightarrow \text{O}^- (^2\text{P}) + \text{SSN} (1^2\text{A}')$	5.01		
$trans\text{-OSSN}^- \rightarrow \text{N} (^4\text{S}) + \text{SSO}^- (1^2\text{A}')$	2.52		
<i>cyc</i>-SSNO⁻			
$cyc\text{-SSNO}^- \rightarrow \text{S} (^3\text{P}) + \text{NSO}^- (1^1\text{A}')$	0.36	$cyc\text{-SSNO} \rightarrow \text{S} (^3\text{P}) + \text{SNO} (1^2\text{A}')$	2.59
$cyc\text{-SSNO}^- \rightarrow \text{S}^- (^2\text{P}) + \text{NSO} (1^2\text{A}')$	1.46	$C_I\text{-SSNO} \rightarrow \text{S} (^3\text{P}) + \text{SNO} (1^2\text{A}')$	2.78
$cyc\text{-SSNO}^- \rightarrow \text{S} (^3\text{P}) + cyc\text{-SNO}^- (1^1\text{A}')$	4.08		
$cyc\text{-SSNO}^- \rightarrow \text{S}^- (^2\text{P}) + cyc\text{-SNO} (1^2\text{A}')$	3.11		
NS₂O⁻			
$\text{NS}_2\text{O}^- \rightarrow \text{O} (^3\text{P}) + \text{SNS}^- (1^1\text{A}')$	3.65	$\text{NS}_2\text{O} \rightarrow \text{O} (^3\text{P}) + \text{SNS} (1^2\text{A}')$	2.48
$\text{NS}_2\text{O}^- \rightarrow \text{O}^- (^2\text{P}) + \text{SNS} (1^2\text{A}')$	4.27		
$\text{NS}_2\text{O}^- \rightarrow \text{S} (^3\text{P}) + \text{SNO}^- (1^1\text{A}')$	2.63		
$\text{NS}_2\text{O}^- \rightarrow \text{S}^- (^2\text{P}) + \text{SNO} (1^2\text{A}')$	2.76		
$\text{NS}_2\text{O}^- \rightarrow \text{S} (^3\text{P}) + cyc\text{-SNO}^- (1^1\text{A}')$	5.27		
$\text{NS}_2\text{O}^- \rightarrow \text{S}^- (^2\text{P}) + cyc\text{-SNO} (1^2\text{A}')$	4.30		

Pour les dissociations conduisant à des fragments triatomiques et atomiques (Tableau 4), les énergies sont relativement élevées, allant de 2,5 à 5 eV, à l'exception de *cyc*-SSNO⁻, qui possède un D₀ de ~ 1 eV pour la perte de SS. Ces valeurs de D₀ sont consistantes avec la rupture de liaisons externes relativement fortes dans [S, S, N, O]⁻. En outre, ces énergies de dissociation sont relativement plus grandes que celles des espèces neutres correspondantes en raison du renforcement du caractère liant des orbitales moléculaires, formant ces liaisons, en ajoutant un électron. Par exemple, nous calculons des énergies de dissociation de 3,75 eV et 5,37 eV pour *trans*-SSNO⁻ → O (³P) + SSN⁻(1¹A') et *trans*-SSNO⁻ → O⁻ (²P) + SSN (1²A'), respectivement, alors que la rupture de liaison de NO dans le neutre *trans*-SSNO (→ S (³P) + SNO (1²A')) nécessite beaucoup moins d'énergie (D₀ ~ 1,30 eV).

Tableau 5 : Energies de dissociation calculées au niveau (R)CCSD(T)/CBS (D₀, en eV) des tétratômiques [O,N,S,S]⁻ produisant deux fragments diatomiques. Cf. Annexe 1 pour plus de détails. Nous donnons aussi celles des espèces neutres [25].

Réaction	D ₀	Réaction	D ₀
<i>cis</i> -OSNS ⁻ → NS (X ² Π) + OS ⁻ (X ² Π)	3.23	<i>cis</i> -OSNS → SO(X ³ Σ ⁻) + SN(X ² Π)	1.94
<i>cis</i> -OSNS ⁻ → NS ⁻ (X ³ Σ ⁻) + OS (X ³ Σ ⁻)	3.17	<i>trans</i> -OSNS → SO(X ³ Σ ⁻) + SN(X ² Π)	1.74
<i>trans</i> -OSNS ⁻ → NS (X ² Π) + OS ⁻ (X ² Π)	3.03	<i>cis</i> -SSNO → S ₂ (X ³ Σ _g ⁻) + NO(X ² Π)	0.50
<i>trans</i> -OSNS ⁻ → NS ⁻ (X ³ Σ ⁻) + OS (X ³ Σ ⁻)	2.97	<i>trans</i> -SSNO → S ₂ (X ³ Σ _g ⁻) + NO(X ² Π)	0.21
<i>cis</i> -SSNO ⁻ → S ₂ ⁻ (X ² Π _g) + NO (X ² Π)	1.24	C ₁ -SSNO → S ₂ (X ³ Σ _g ⁻) + NO(X ² Π)	0.18
<i>trans</i> -SSNO ⁻ → S ₂ ⁻ (X ² Π _g) + NO (X ² Π)	1.03	<i>cyc</i> -SSNO → S ₂ (X ³ Σ _g ⁻) + NO(X ² Π)	-1.05
<i>cis</i> -OSSN ⁻ → NS (X ² Π) + OS ⁻ (X ² Π)	2.05	C ₁ -OSSN → SO(X ³ Σ ⁻) + SN(X ² Π)	1.43
<i>cis</i> -OSSN ⁻ → NS ⁻ (X ³ Σ ⁻) + OS (X ³ Σ ⁻)	1.97	<i>cis</i> -OSSN → SO(X ³ Σ ⁻) + SN(X ² Π)	0.71
<i>trans</i> -OSSN ⁻ → NS (X ² Π) + OS ⁻ (X ² Π)	1.95	<i>trans</i> -OSSN → SO(X ³ Σ ⁻) + SN(X ² Π)	0.67
<i>trans</i> -OSSN ⁻ → NS ⁻ (X ³ Σ) + OS (X ³ Σ)	1.87	NS ₂ O → SO(X ³ Σ ⁻) + SN(X ² Π)	0.24
NS ₂ O ⁻ → S ₂ ⁻ (X ² Π _g) + NO (X ² Π)	0.61		

En ce qui concerne la formation de fragments diatomiques + diatomiques à partir des anions tétratômiques correspondants (Tableau 5), toutes les énergies de dissociation sont positives. Elles sont dans la gamme 0,5 - 2 eV, à l'exception des *cis*-OSNS⁻ et *trans*-OSNS⁻, qui ont une énergie de dissociation de la liaison SN centrale d'environ 3 eV. Encore une fois, le Tableau 3 montre que ces énergies de dissociation sont plus grandes pour les anions que pour les neutres en raison du renforcement du caractère liant des liaisons centrales en ajoutant

un électron supplémentaire à leurs SUMOs. Il est intéressant de noter que les isomères de SSNO^- , biologiquement pertinents, possèdent les liaisons centrales les plus faibles. Par exemple, les valeurs D_0 sont calculées pour être approximativement 1,2, 1,0 et 0,6 eV pour cis-SSNO^- , trans-SSNO^- et NS_2O^- , respectivement. Leur dissociation impliquerait simplement la rupture des liaisons SN pour donner NO et S_2^- , car NO a une affinité électronique (AE) faible ($\text{AE}(\text{NO}) = 0,026 \text{ eV}$ [50]). Ainsi, NS_2O^- présente la plus faible énergie de dissociation, permettant à priori une libération facile de NO. Par rapport à la molécule HNSO, son énergie de dissociation de la liaison centrale est évaluée à 1,08-1,26 eV [14,51], qui est proche de celles de cis- et trans-SSNO^- mais reste plus grande que celle de NS_2O^- . Par conséquent, NS_2O^- remplit mieux la condition (i) (le fait d'avoir de petites énergies de dissociation dans leurs états électroniques fondamentaux) pour la libération de NO fournie ci-dessus.

4. Etude des états électroniques excités stables

Afin d'étudier les états excités du système $[\text{S}, \text{S}, \text{N}, \text{O}]^-$, nous avons utilisé la méthode d'interaction de configuration multi-références (MRCI) [41-43] et les nouvelles méthodes explicitement corrélées (MRCI-F12) [44-46], à la suite d'un calcul CASSCF. Au niveau CASSCF, l'espace actif que nous avons utilisé est la valence complète où les trois orbitales moléculaires de valence les plus basses ont été maintenues doublement occupées. Dans les calculs MRCI, nous avons considéré toutes les configurations dans le développement CI des fonctions d'onde CASSCF comme référence. Nous avons commencé par calculer 8 (4 respectivement) états électroniques pour les isomères appartenant au groupe ponctuel de symétrie C_s (respectivement groupe ponctuel C_1). À partir de ce résultat préliminaire, nous avons sélectionné les états qui étaient situés en dessous de l'état parent neutre correspondant et redémarré les calculs. En effet, notre méthodologie ne permet pas de décrire correctement les états électroniques anioniques situés au-dessus de leur parent neutre correspondant.

Le Tableau 6 liste les états électroniques des différents isomères en utilisant les niveaux de théorie MRCI et MRCI-F12 en conjonction avec les bases aug-cc-pV (Q+d) Z ou cc-pVXZ-F12 (X = D, T), respectivement. Dans ce tableau, seuls les états électroniques anioniques $[\text{S}, \text{S}, \text{N}, \text{O}]^-$ situés en dessous de la molécule neutre correspondante (énergie d'excitation inférieure à l'AE respective) sont présentés. Puisque MRCI et MRCI-F12 fournissent généralement des données semblables, nous nous référerons par la suite à ceux de MRCI-F12/aug-cc-pVTZ. En raison des grandes AEs de ces molécules, ils présentent tous un ou deux états électroniques excités, à l'exception de cyc-SSNO^- , pour lequel aucun état

électronique excité n'est trouvé. Pour toutes ces espèces, les énergies d'excitation sont calculées dans le domaine énergétique 1,9-3,1 eV, qui se trouve dans la région visible. Nous avons par la suite relancé ces calculs en ne prenant en compte que les états qui se trouvent en dessous des affinités électroniques et en ne prenant en compte que les isomères qui présentent une géométrie permettant une libération simple de NO. Sur la base des énergies évoquées ci-dessus et de leurs géométries, les espèces OSNS⁻, OSSN⁻ et *cyc*-SSNO⁻ n'ont pas d'implication dans les phénomènes biologiques car elles devraient d'abord passer par un réarrangement atomique pour ensuite permettre la libération de NO via une rupture de liaison.

Tableau 6 : Niveaux d'énergie (en eV) des états électroniques excités des 8 isomères du système [S, S, N, O]⁻ calculés en utilisant les méthodes CASSCF, MRCI, MRCI-F12. Dans un premier temps, 8 états ont été moyennés ensemble, puis seuls les états dont l'énergie est inférieure à l'affinité électronique ont été recalculés. Ces énergies sont données par rapport à l'état fondamental anionique correspondant à l'équilibre.

<i>cis</i> -OSNS ⁻					<i>cis</i> -SSNO ⁻				
	Base atomique	1 ¹ A'	2 ¹ A''			Base atomique	1 ¹ A'	2 ¹ A''	3 ¹ A'
CASSCF	aug-cc-pV(Q+d)Z	0	3.22		CASSCF	aug-cc-pV(Q+d)Z	0	2.86	3.24
	aug-cc-pVDZ	0	2.59			aug-cc-pVDZ	0	2.64	3.45
	aug-cc-pVTZ	0	2.53			aug-cc-pVTZ	0	2.62	3.48
MRCI	aug-cc-pV(Q+d)Z	0	3.88		MRCI	aug-cc-pV(Q+d)Z	0	3.69	3.97
MRCI-F12	aug-cc-pVDZ	0	2.34		MRCI-F12	aug-cc-pVDZ	0	2.56	3.21
	aug-cc-pVTZ	0	2.27			aug-cc-pVTZ	0	2.55	3.24
<i>trans</i> -OSNS ⁻					<i>trans</i> -SSNO ⁻				
	Base atomique	1 ¹ A'	2 ¹ A''	3 ¹ A'		Base atomique	1 ¹ A'	2 ¹ A''	3 ¹ A'
CASSCF	aug-cc-pV(Q+d)Z	0	2.15	3.49	CASSCF	aug-cc-pV(Q+d)Z	0	2.35	3.10
	aug-cc-pVDZ	0	2.26	3.50		aug-cc-pVDZ	0	2.3	3.07
	aug-cc-pVTZ	0	2.18	3.50		aug-cc-pVTZ	0	2.35	3.09
MRCI	aug-cc-pV(Q+d)Z	0	2.02	3.20	MRCI	aug-cc-pV(Q+d)Z	0	2.27	2.82
MRCI-F12	aug-cc-pVDZ	0	2.10	3.24	MRCI-F12	aug-cc-pVDZ	0	2.28	2.79
	aug-cc-pVTZ	0	2.04	3.22		aug-cc-pVTZ	0	2.27	2.81
<i>cis</i> -OSSN ⁻					NS ₂ O ⁻				
	Base atomique	1 ¹ A'	2 ¹ A''	3 ¹ A'		Base atomique	1 ¹ A' (1 ¹ A ₁)	2 ¹ A'' (2 ¹ A ₂)	3 ¹ A' (3 ¹ B ₂)

CASSCF	aug-cc-pV(Q+d)Z	0	2.17	3.05	CASSCF	aug-cc-pV(Q+d)Z	0	2.32	3.55
	aug-cc-pVDZ	0	2.11	2.93		aug-cc-pVDZ	0	2.33	3.55
	aug-cc-pVTZ	0	2.14	3.00		aug-cc-pVTZ	0	2.33	3.55
MRCI	aug-cc-pV(Q+d)Z	0	2.15	2.96	MRCI	aug-cc-pV(Q+d)Z	0	2.05	3.17
MRCI-F12	aug-cc-pVDZ	0	2.08	2.84	MRCI-F12	aug-cc-pVDZ	0	2.04	3.19
	aug-cc-pVTZ	0	2.11	2.91		aug-cc-pVTZ	0	2.05	3.18
<i>trans</i> -OSSN ⁻									
	Base atomique	1 ¹ A'	2 ¹ A''	3 ¹ A'					
CASSCF	aug-cc-pV(Q+d)Z	0	1.92	2.46					
	aug-cc-pVDZ	0	1.87	2.37					
	aug-cc-pVTZ	0	1.89	2.42					
MRCI	aug-cc-pV(Q+d)Z	0	1.91	2.42					
MRCI-F12	aug-cc-pVDZ	0	1.86	2.32					
	aug-cc-pVTZ	0	1.89	2.38					

5. Implications des espèces [S,S,N,O]⁻ dans les processus biologiques

Tableau 7: Energies d'excitation verticales calculées au niveau MRCI-F12/aug-cc-pVTZ (E, in eV) de *cis*- et *trans*-SSNO⁻ et de NS₂O⁻. L'énergie de référence est l'énergie de l'état fondamental correspondant à l'équilibre. Les longueurs d'onde correspondantes avec (λ_{sol} , en nm) et sans (λ , en nm) considérer les effets de solvant sont également données.

	<i>cis</i> -SSNO ⁻		<i>trans</i> -SSNO ⁻			NS ₂ O ⁻		
	X ¹ A'	1 ¹ A''	X ¹ A'	1 ¹ A''	2 ¹ A'	X ¹ A ₁	1 ¹ A ₂ [b]	1 ¹ B ₂ [c]
E	0.00	2.55	0.00	2.27	2.81	0.00	2.05	3.18
λ	-	486	-	546	441	-	604	390
λ_{sol} [a]	-	~495	-	~555	~450	-	~615	~400
λ depuis des exp <i>in vivo</i>	~412 [d]							
λ depuis des exp au labo [d]	~550 & ~428 [e]							
	~448 [f]							
	~446 [g]							

- Les effets de solvants induisent un shift de ~10 nm en se basant sur les travaux sur NO₃⁻. Voir la Réf. [54] pour plus de détails
- La transition X¹A₁ ← 1¹A₂ n'est pas permise d'où une durée de vie plus longue pour cet état.
- La durée de vie de l'état électronique est estimée à 74,1 ns au niveau MRCI-F12/aug-cc-pVTZ
- Réf. [18]
- Réf. [23]
- Réf. [53]
- Réf. [52]

Le Tableau 7 donne les énergies d'excitation verticales de *cis*- et *trans*-SSNO⁻ et de NS₂O⁻ calculées au niveau MRCI-F12/aug-cc-pVTZ. Nous avons également utilisé les fonctions d'onde MRCI-F12 afin d'estimer le moment de transition dipolaire (R_e) entre les états 1¹B₂ et X¹A₁ de NS₂O. Nous avons calculé R_e et avons obtenu R_e = -4,206 Debye. R_e est utilisé pour déduire la durée de vie radiative (τ in s) de cet état électronique en utilisant la formule suivante :

$$\tau = 6.07706 \times 10^{-6} \times 1/(|R_e|^2 v^3)$$

où v (en eV) est l'énergie de transition correspondante.

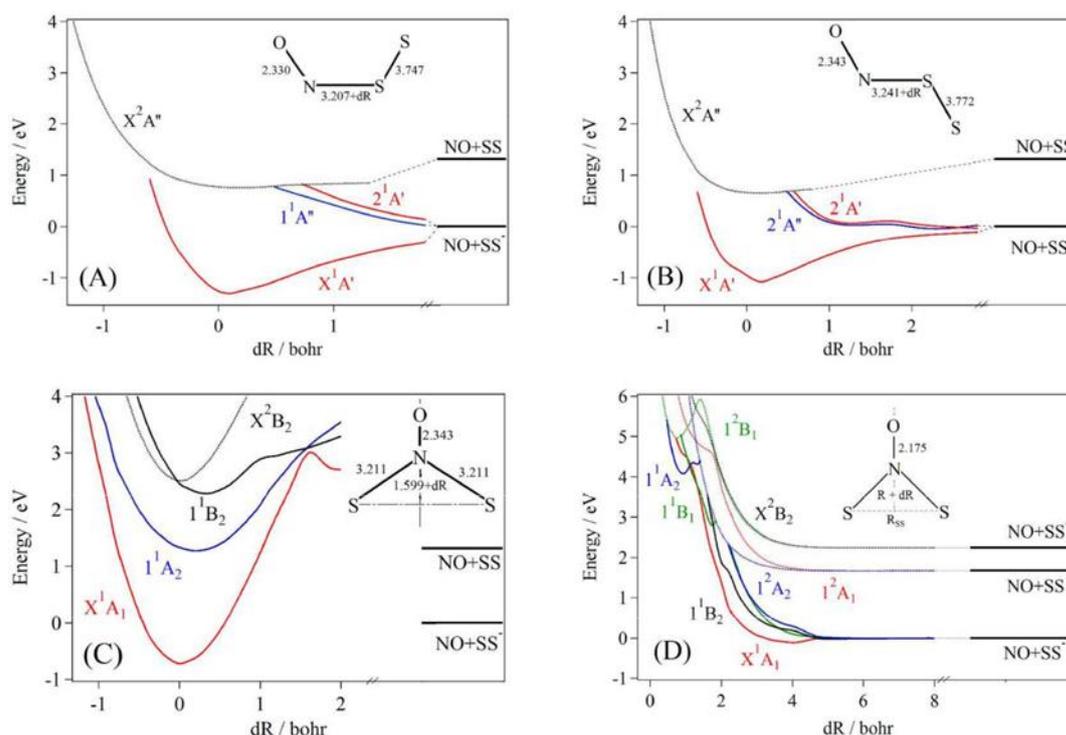


Figure 14: Evolution unidimensionnelle des potentiels calculés au niveau MRCI-F12/aug-cc-pVTZ des états électroniques les plus bas de *cis*-SSNO⁻ (A), *trans*-SSNO⁻ (B) et NS₂O⁻ (C et D) le long du paramètre dR . Nous donnons aussi celles des états électroniques fondamentaux pour les isomères neutres correspondants (courbes noires pointillées). Le paramètre dR correspond aux variations par rapport à la géométrie d'équilibre définie dans chaque coupe. L'énergie de référence est l'énergie de l'asymptote NO ($X^2\Pi$) + S₂⁻ ($X^2\Pi$). Dans (A)/(B), les angles sont fixés à ONS = 119,4°/113,8° et NSS = 113,8°/108,7°. Dans (C), l'angle SNO est fixé à 119,9°. Dans (D), les distances SS et NO sont fixées à leurs valeurs d'équilibres respectives dans les molécules diatomiques correspondantes ($R_{SS} = 3,570$ Bohr et $R_{NO} = 2,175$ Bohr) et $R = 1,911$ Bohr lors du calcul du neutre. Pour l'anion, la distance SS est fixée à 3,789 Bohr, $R_{NO} = 2,175$ Bohr et $R = 1,599$ Bohr. SS* correspond à S₂ ($a^1\Delta_g$).

Les résultats sont donnés dans le Tableau 7. Ce tableau montre que *trans*-SSNO⁻ est probablement formé lors de la réaction entre S + PNP + NO₂⁻ comme décrit dans la référence [23], et les persulfures isolés réagissent avec le nitrite. En effet, le spectre d'absorption mesuré se compose de deux bandes à ~ 428 et ~ 550 nm (Figure 5), qui peuvent être associées à celles calculées ici à ~ 450 nm et à 555 nm pour l'isomère *trans*-SSNO⁻. Pour la première

bande, il y a un meilleur accord avec la bande mesurée à 448 nm par Seel *et al.* en 1985 [53] et plus récemment à ~ 446 nm par Bailey *et al.* [52]. Ainsi, ce bon accord entre les énergies de la bande calculée et mesurée pour *trans*-SSNO⁻ confirme la détection de cet isomère dans les expériences de laboratoire. Néanmoins, aucune des bandes calculées ne correspond à celles mesurées dans les expériences de laboratoire et *in vivo*. Cela rend douteux l'attribution de ces bandes à l'isomère *cis*-SSNO⁻, comme l'ont déclaré Filipovic et ses collègues dans la référence [23].

La Figure 14 présente les coupes unidimensionnelles des surfaces d'énergie potentielle 6D des états singulets les plus bas de *cis*-SSNO⁻, *trans*-SSNO⁻ et NS₂O⁻ calculés au niveau MRCI-F12/aug-cc-pVTZ. Ce sont les candidats probables pour la libération de NO *in vivo*. Cette figure montre que les isomères *cis*- et *trans*-SSNO⁻ ont des états fondamentaux liés mais des états excités répulsifs. Ceci est cohérent avec la décomposition du *trans*-SSNO⁻ en présence de lumière visible observée dans les expériences de Filipovic et de collaborateurs [24]. En revanche, NS₂O⁻ a des états excités liés en plus de son état fondamental. Ainsi, seul NS₂O⁻ a des états électroniques excités de longue durée de vie qui peuvent fluorescer. Cela exclut définitivement l'implication de *cis*- et *trans*-SSNO⁻ dans les processus biologiques dans la mesure où ils ne peuvent pas expliquer les bandes de fluorescence observées expérimentalement. De plus, NS₂O⁻ remplit les exigences énoncées dans la référence [23] (conditions i, ii, et iii mentionnées dans l'introduction de ce chapitre) et ses caractéristiques sont complètement cohérentes avec les observations expérimentales *in vivo* de Cortese-Krott et al. [17,18] et de Bianco et Fukuto. [19]. Comme indiqué ci-dessus, cette espèce possède une faible énergie de dissociation pour libérer NO. NS₂O⁻ est également l'espèce qui permet d'attribuer la bande observée *in vivo* à ~ 412 nm [18]. Cette bande correspond à la population du deuxième état excité de NS₂O⁻ (à $\lambda \sim 400$ nm après avoir examiné les effets induits par les solvants, Tableau 7). En outre, notez que la transition S₀-S₁ est interdite pour NS₂O⁻; ainsi, le spectre de NS₂O⁻ devrait disposer d'une bande unique, comme observé expérimentalement. Cela confère également un caractère de longue durée de vie à l'état S₁ de cette espèce. Par ailleurs, la Figure 2D montre que les formes des états électroniques excités de NS₂O⁻ évoluent de lié à répulsif lorsque la distance SS est allongée. Ceci est en accord avec la libération facile de NO après la photoexcitation où des mouvements de grandes amplitudes sont attendus. Nous trouvons également un minimum local sur le potentiel fondamental lorsque la distance SS est fixée à sa valeur dans S₂⁻(X²Π_g). Ce minimum local peut jouer un rôle au cours des processus biochimiques. En conclusion, on peut affirmer que NS₂O⁻ est très probablement l'intermédiaire clé dans les voies de signalisation impliquant NO et H₂S.

6. Conclusions

Après une étude systématique sur les paramètres géométriques, spectroscopiques et états électroniques des isomères de $[S, S, N, O]^-$ et la comparaison avec des observations in vitro et in vivo, nous proposons l'isomère de forme C_{2v} , NS_2O^- , comme l'intermédiaire clé dans les voies de signalisations entre NO et H_2S dans le milieu biologique. Cette étude fournit les paramètres géométriques et spectroscopiques (vibrationnels et électroniques) qui peuvent être utilisés pour l'identification de l'anion NS_2O^- expérimentalement.

La synthèse et caractérisation des systèmes moléculaires biochimique exotiques est un domaine très actif de la chimie physique et chimie inorganique, où de nouvelles voies de synthèses sont explorées [16,55]. Notre travail devrait aussi motiver un approfondissement des études expérimentales in vivo afin de mieux comprendre le rôle central de NS_2O^- dans la biochimie impliquant NO et H_2S .

7. Références

- [1] D. E. Koshland Jr., *Science*, 258, 1861 (1992).
- [2] F. Groß, J. Durner, F. Gaupels, *Front. Plant. Sci*, 4, 419 (2013).
- [3] C. C. Peers; D. S. Steele, *J. Mol. Cell Cardiol.*, 52, 359 (2012).
- [4] B. D. Paul; S. H. Snyder, *Trends in Biochemical Sciences*, 40, 687 (2015).
- [5] B. D. Paul; S. H. Snyder *Nature Rev. Mol. Cell Biology*, 13, 499 (2012).
- [6] L. Lamattina, C. García-Mata. ISBN: 978-3-319-40711-1 (Print) 978-3-319-40713-5.
- [7] M. R. Filipovic, J. L. Miljkovic, T. Nauser, M. Royzen, K. Klos, T. Shubina, W. H. Koppenol, S. J. Lippard, I. Ivanović-Burmazović, *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 12016 (2012).
- [8] P. Pacher, J. S. Beckman, L. Liaudet, *Physiological Reviews*, 87, 315 (2007).
- [9] C. Szabó, H. Ischiropoulos, R. Radi, *Nature Reviews Drug Discovery*, 6, 662 (2007).
- [10] J. S. Beckman, W. H. Koppenol, *Am J Physiol Cell Physiol.*, 271, C1424 (1996).
- [11] S. E. Bari, J. A. Olabe, pp 289-327 (2016).
- [12] X. Jia, Q. Chen, Y. Yang, Y. Tang, R. Wang, Y. Xu, W. Zhu, X. Qian, *J. Am. Chem. Soc.*, 138, 10778 (2016).
- [13] J. L. Miljkovic, I. Kenkel, I. Ivanović-Burmazović, M. R. Filipovic, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52, 1 (2013).
- [14] M. Hochlaf, R. Linguerri, J. S. Francisco, *J. Chem. Phys.*, 139, 234304 (2013).
- [15] L. V. Ivanova, B. J. Anton, Q. K. Timerghazin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 8476 (2014).
- [16] M. Nava, M.-A. Martin-Drumel, C. A. Lopez, K. N. Crabtree, C. C. Womack, T. L. Nguyen, S. Thorwirth, C. C. Cummins, J. F. Stanton, M. C. McCarthy, *J. Am. Chem. Soc.*, 138, 11441 (2016).
- [17] M. M. Cortese-Krott, B.O. Fernandez, J. L. T. Santos, E. Mergia, M. Grman, P. Nagy, M. Kelm, A. Butler, M. Feelisch, *Redox Biology*, 2, 234 (2014).
- [18] M. M. Cortese-Krott, G. G. C. Kuhnle, A. Dyson, B. O. Fernandez, M. Grman, J. F. DuMond, M. P. Barrow, G. McLeod, H. Nakagawa, K. Ondrias, et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 112, E4651 (2015).
- [19] C. L. Bianco, J. M. Fukuto, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 112, 10573 (2015).
- [20] J. P. Marcolongo, U. N. Morzan, A. Zeida, D. A. Scherlisa, J. A. Olabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18, 30047 (2016).
- [21] Y. Gao, A. Toubaei, X. Kong, G. Wu, *Chemistry*, , 21, 17172 (2015).
- [22] N. J. Hartmann, G. Wu, T. W. Hayton, *J. Am. Chem. Soc.*, 138, 12352 (2016).

- [23] R. Wedmann, A. Zahl, T. E. Shubina, M. Dürr, F. W. Heinemann, B. E. C. Bugenhagen, P. Burger, I. Ivanovic-Burmazovic, M. R. Filipovic, *Inorg. Chem.*, **54**, 9367 (2015).
- [24] MOLPRO est une série de programmes écrits par H.-J. Werner et P.J. Knowles avec les contributions de R.D. Amos, A. Berning, D.L. Cooper, M.J.O. Deegan, A.J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, T. Leininger, R. Lindh, A.W. Loyd, W. Meyer, M.E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, K. Petersen, R. Pitze, P. Pulay, G. Rauhut, M. Schuetz, H. Stoll, A.J. Stone, and T. Thorsteinsson, MOLPRO, version 2012.1, a package of ab initio programs (2012). Plus de détails //www.molpro.net.
- [25] T. Ayari, N.E. Jaidane, M. Mogren Al Mogren, J. S. Francisco, M. Hochlaf, *J. Chem Phys.*, **144**, 234316 (2016).
- [26] P. J. Knowles, C. Hampel, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, **99**, 5219 (1993).
- [27] P. J. Knowles, C. Hampel, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, **112**, 3106 (2000).
- [28] H. J. Werner, T. B. Adler, F. R. Manby, *J. Chem. Phys.*, **126**, 164102 (2007).
- [29] T. B. Adler, G. Knizia, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, **127**, 221106 (2007).
- [30] G. Knizia, T. B. Adler, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, **130**, 054104 (2009).
- [31] P. J. Knowles, H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.*, **115**, 259 (1985).
- [32] H.-J. Werner, P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.*, **82**, 5053 (1985).
- [33] R. A. Kendall, T. H. Dunning, Jr. R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.*, **96**, 6796 (1992).
- [34] D. E. Woon, T. H. Dunning, Jr. *J. Chem. Phys.*, **98**, 1358 (1993).
- [35] T. H. Dunning, Jr., K. A. Peterson, A. K. Wilson, *J. Chem. Phys.*, **114**, 9244 (2001).
- [36] S. Ben Yaghlane, N.-E. Jaidane, C. E. Cotton, J. S. Francisco, M. Mogren Al Mogren, R. Linguerri, M. Hochlaf, *J. Chem. Phys.*, **140**, 244309 (2014).
- [37] S. Ben Yaghlane, C. E. Cotton, J. S. Francisco, M. Mogren Al Mogren, R. Linguerri, M. Hochlaf, *J. Chem. Phys.*, **139**, 174313 (2013).
- [38] K. A. Peterson, T. B. Adler, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, **128**, 084102 (2008).
- [39] T. Helgaker, W. Klopper, H. Koch, J. Noga, *J. Chem. Phys.*, **106**, 9639 (1997).
- [40] C. Puzzarini, *J. Phys. Chem. A*, **113**, 14530–14535 (2009).
- [41] H.-J. Werner, P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.*, **89**, 5803 (1988).
- [42] P. J. Knowles, H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.*, **145**, 514 (1988).
- [43] K. R. Shamasundar, G. Knizia, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, **135**, 054101 (2011).
- [44] T. Shiozaki, G. Knizia, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, **134**, 034113 (2011).
- [45] T. Shiozaki, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, **134**, 184104 (2011).
- [46] T. Shiozaki, H.-J. Werner, *Mol. Phys.*, **111**, 607 (2013).
- [47] A. Weaver, D.W. Arnold, S.E. Bradforth, D.M. Neumark, *J. Chem. Phys.*, **94**, 1740

(1991).

[48] M. L. Senent,; M. Hochlaf, *Ap. J.*, 768, 59 (2013).

[49] <http://webbook.nist.gov>

[50] M.J. Travers, D.C. Cowles, G.B. Ellison, *Chem. Phys. Lett.*, 164, 449 (1989).

[51] Q. K. Timerghazin, G. H. Peslherbe, A. M. English, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10, 1532 (2008).

[52] T. S. Bailey, H. A. Henthorn, M. D. Pluth, *Inorg. Chem.*, 55, 12618 (2016).

[53] F. Seel, R. Kuhn, G. Simon, M. Wagner, *Z. Naturforsch. B*, 40b, 1607 (1985).

[54] A. M. Ejsing, S. B. Nielsen, *J. Chem. Phys.*, 126, 154313 (2007).

[55] Z. Wu, Q. Liu, J. Xu, H. Sun, D. Li, C. Song, D. M. Andrada, G. Frenking, T. Trabelsi, J S. Francisco, et al. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 56, 2140 (2017).

[56] G. K. Kolluru, X. Shen, C. G. Kevil. *Redox Biology*, 1, 1, 313-318 (2013).

CHAPITRE 3

ETUDE DU SYSTEME [O,S,S,O]

1. Introduction

L'oxygène et le soufre sont deux chalcogènes. Ils appartiennent au même groupe dans le tableau périodique, les deux ayant six électrons de valence. Alors que la plupart des molécules ayant un nombre pair d'électrons sont des singulets ($S = 0$) dans leur état fondamental, les diatomiques O_2 , S_2 et SO ont un état électronique fondamental triplet ($S = 1$). Les tétramères pouvant être formées par l'interaction des dimères identiques ($O_2 + O_2 \rightarrow O_4$, $S_2 + S_2 \rightarrow S_4$ ou $SO + SO \rightarrow S_2O_2$) ont des structures moléculaires de multiplicité de spin singulet. La structure de ces tétramères a été le sujet de divers travaux théoriques et expérimentaux à cause de la difficulté de déterminer de telles structures par les outils de la chimie quantique et de former et de caractériser ces molécules au laboratoire. En effet, une structure cyclique a été proposée pour O_4 en se basant sur des calculs *ab initio* [1-8]. Ceci n'était pas confirmé expérimentalement. Il en résulte que la forme liée chimiquement de O_4 (i.e. un cycle à 4 avec des liaisons OO simples) est plutôt une espèce électroniquement excitée et que O_4 dans son état fondamental est un complexe van der Waals [3-4,9]. Pour S_4 , 11 structures stables ont été prédites. Jusqu'à peu, il y avait un grand débat pour savoir si la structure cyclique D_{2h} «fermée» ou la structure chaîne C_{2v} «ouverte» était la structure d'énergie la plus basse. Comparé à O_4 et à S_4 , des difficultés supplémentaires sont prévisibles pour trouver les structures stables de S_2O_2 . En effet, les structures S_2O_2 de plus basses énergies peuvent résulter de l'interaction de deux unités SO reliées via les atomes de soufre, ou par les oxygènes, ou par un soufre et un oxygène. Également S_2O_2 peut être obtenu via l'interaction entre S_2 et O_2 . Les tétramères de S_2O_2 peuvent être des cycles, des chaînes en cis, en trans ou ils peuvent adopter une structure ramifiée de symétrie C_{2v} , C_s ou encore C_1 . Il en ressort qu'il y a un plus grand nombre de structures possibles pour S_2O_2 par rapport à O_4 et S_4 .

La molécule S_2O_2 a été découverte par Lovas et al. [10] en 1974 par spectroscopie micro-ondes. Cette molécule a été formée par une décharge électrique dans SO_2 . Dans cette expérience, une chaîne plane cis OSSO de symétrie C_{2v} (cis-OSSO) a été identifiée avec des liaisons doubles SO et une liaison SS ayant un caractère de double liaison partielle. Les études théoriques ultérieures [11-17] ont confirmé l'existence de cette structure. Par ailleurs, ces études théoriques ont montré l'existence d'autres isomères de S_2O_2 [11,17-20]. En effet, les calculs SCF de Marsden et Smith [11] ont prédit une forme trigonale plane de symétrie C_{2v} , similaire à la structure de SO_3 comme étant la plus stable et donc plus basse en énergie que l'isomère cis-OSSO. Ils ont également trouvé une structure trans (trans-OSSO) dont l'énergie est très proche de celle de la forme cis correspondante. Récemment, Goodarzi et al. [16-17] ont effectué une étude détaillée au niveau B3LYP / 6-311G ++ (3df, 3pd) pour déterminer

tous les isomères stables de S_2O_2 et des états de transition les reliant, ainsi que les canaux de dissociation de la réaction $S_2 + O_2$. Cette étude a confirmé les prédictions ultérieures de Marsden et Smith. L'ordre en énergie des trois isomères les plus stables (i.e. trigonale puis cis-OSSO puis trans-OSSO) a été confirmé encore une fois par des simulations de dynamique moléculaire Born–Oppenheimer DFT (BO-DFT-MD) [20]. A ce jour, la forme cis-OSSO et la forme trigonale [15] ont été expérimentalement observées et identifiées.

Un des intérêts majeurs à étudier les espèces moléculaires contenant de l'oxygène et du soufre provient de l'importance de ces espèces pour l'atmosphère terrestre et planétaire. Par exemple, l'atmosphère de Vénus a une forte concentration en SO. Ceci signifie que les dimères de SO, S_2O_2 , devraient également être présents dans l'atmosphère vénusienne. D'ailleurs, Frandsen et al [21] ont récemment proposé que l'absorption atmosphérique dans la gamme 320 à 400 nm soit due à deux isomères différents de S_2O_2 , cis-OSSO et trans-OSSO, qui sont formés en quantités significatives et sont éliminés principalement par photolyse après absorption des photons UV proche. Auparavant, l'isomère de S_2O_2 de plus basse énergie, la forme trigonale C_{2v} , était considéré comme étant formé dans l'atmosphère de Vénus [22]. Cette suggestion reposait sur l'étude théorique de Marsden et Smith [11].

Dans la littérature, très peu d'études théoriques ou expérimentales existent traitant les ions de S_2O_2 . Dans la revue [23], il y a une présentation succincte des travaux sur $S_2O_2^+$ et $S_2O_2^-$. A noter également les travaux de Cheng et Hung [24] qui ont permis de déterminer l'énergie d'ionisation de S_2O_2 . Les expériences de détachement d'électrons de $S_2O_2^-$ ont donné une estimation de l'énergie de détachement électronique de cet anion [15,25].

Cette présentation des travaux antérieurs traitant S_2O_2 et ses isomères montre qu'il n'existe pas de travaux systématiques utilisant des méthodes de chimie quantique très poussées telles que les méthodes cluster couplés standard ou explicitement corrélés pour déterminer les structures stables de cette espèce; ou encore des méthodes multiconfigurationnelles pour traiter leurs états électroniques excités. Dans le chapitre précédent, nous avons montré que de telles méthodologies permettent de donner des réponses sans ambiguïté sur les espèces anioniques $SSNO^-$ qui peuvent être formées dans le milieu biologique. Dans le cadre de cette thèse, nous avons entrepris de telles études sur S_2O_2 . Les résultats correspondants sont présentés dans ce chapitre. Nous avons déterminé la structure et les fréquences de vibrations très précises des isomères du système [O,S,S,O] et leur stabilité relative. Ceci permettra de les identifier au laboratoire par exemple par spectroscopies IR ou UV. Le spectre de leurs états électroniques excités permettra, par exemple, de confirmer ou pas l'hypothèse émise par Frandsen et al [21] quant à l'attribution de l'absorption dans le

proche UV de l'atmosphère vénusienne exclusivement à cis-OSSO et à trans-OSSO. Nous avons également effectué le même type de travail pour traiter les ions positifs $S_2O_2^+$ et $S_2O_2^{++}$ pour lesquels il existe peu ou pas de données dans la littérature. Nous avons également considéré les réactions de formation (et de décomposition) de ses espèces à partir des diatomiques et atome/triatomes correspondants.

2. Méthodologies

Tous les calculs ont été effectués à l'aide du code Molpro 2015 [26]. Nous avons commencé par chercher des minima sur les surfaces d'énergies potentielles singulet et triplet pour les systèmes neutres et dicationiques $[O,S,S,O]^{0,++}$ et doublet pour le système cationique $[O,S,S,O]^+$. Nous avons cherché les isomères stables pour le système neutre, puis nous avons enlevé un puis deux électrons pour trouver les isomères cationiques et dicationiques stables respectifs. Les fréquences harmoniques ont également été calculées et les énergies de simples et doubles ionisation adiabatiques ont été déduites.

Les méthodes que nous avons utilisées pour les calculs électroniques sont la méthode (R)CCSD(T) [27-28] et la méthode (R)CCSD(T)-F12 explicitement corrélée [29-30]. Ces deux méthodes traitent les triples excitations par une méthode perturbative. Au préalable, la nature monoconfigurationnelle des états fondamentaux du système $[O,S,S,O]^q$ ($q=0,+,,++$) a été vérifiée après avoir effectué des calculs à l'aide de la méthode Complete Active Space Self-Consistent Field (CASSCF) [31-32]. Ces calculs ont montré que les fonctions d'onde des états électroniques fondamentaux sont décrites par une configuration électronique dominante ($> 90\%$).

Contrairement au chapitre précédent où nous avons déployé une étude systématique pour décrire les différents isomères de $[S,S,N,O]^-$, ici nous avons opté pour une méthodologie différente. En effet, le chapitre précédent nous a montré que la méthode (R)CCSD(T) décrit bien les structures, le choix de la base aug-cc-pV(T+d)Z [33-35] sert de bon point de départ, en plus d'être un bon compromis entre temps de calcul et précision. Donc pour les calculs avec la méthode (R)CCSD(T), la base atomique utilisée est la base aug-cc-pV(T+d)Z qui prend en compte les fonctions dites « tight-d » permettant une meilleure description des molécules contenant du soufre. Par la suite, on a reoptimisé ces structures avec la méthode (R)CCSD(T)-F12 explicitement corrélée couplée avec la base cc-pVTZ-F12 [36]. En effet, nous avons aussi déjà montré que la méthode (R)CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-F12 donne des résultats très proches de la limite de la base complète.

Afin d'étudier les états excités, nous avons utilisé la méthode CASSCF [31-32] suivie par la technique MRCI [37-39] où les atomes sont décrits par la base aug-cc-pV(Q+d)Z. La transition que nous recherchons est susceptible d'être due à la première ou la deuxième excitation, nous avons donc pris en compte 4 états électroniques afin de tenir compte des différentes symétries présentes dans ces systèmes.

8. Le système [O,S,S,O] neutre

a. Structures stables, énergétiques et spectroscopie des espèces neutres du système [O,S,S,O]

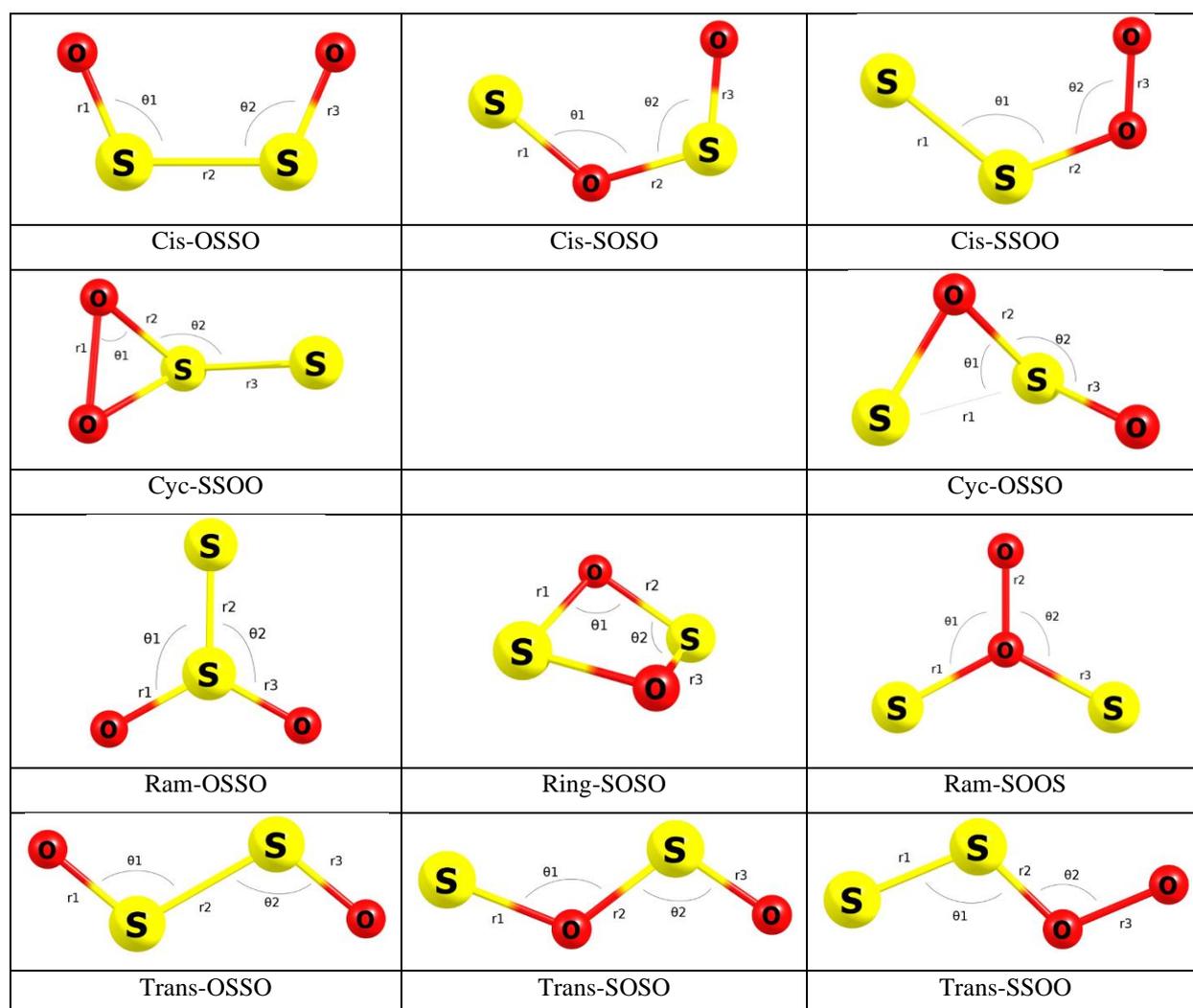


Figure 1: Formes stables optimisées des différents isomères du système [O,S,S,O]^q (q=0,+,++) et la définition de leurs paramètres géométriques donnés dans le Tableau 1.

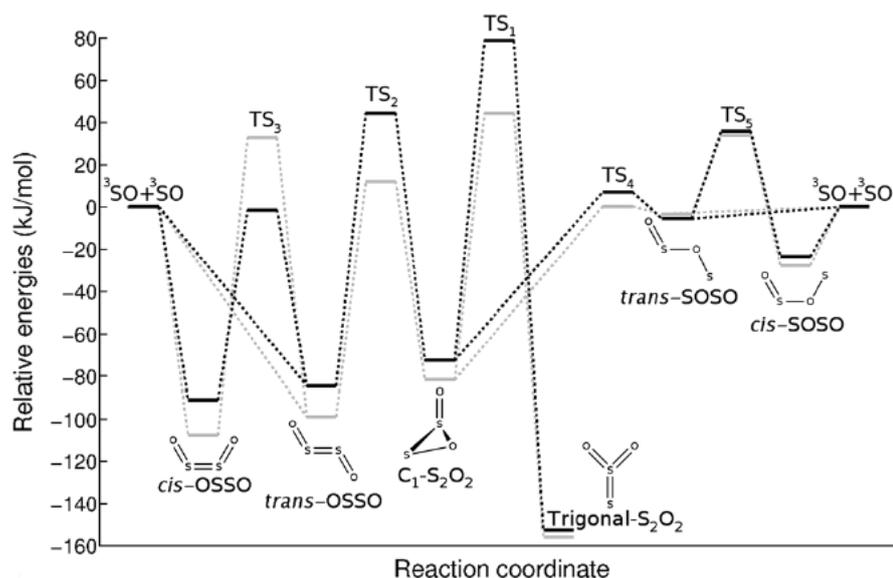


Figure 2 : Formes stables optimisées des différents isomères du système [O,S,S,O] neutre déterminées par Frandsen et al. [21].

Pour le système neutre, nous avons obtenu 14 isomères stables (10 étant de multiplicité singulet et 4 étant de multiplicité triplet). Ils sont présentés dans la Figure 1. Leurs paramètres structuraux d'équilibre, leur énergies absolues et relatives sont donnés dans le Tableau 1. Pour les isomères ayant des multiplicités singulets, 4 isomères sont de symétrie C_{2v} , 1 de symétrie C_{2h} , 4 isomères appartiennent au groupe de symétrie C_s , et 1 au groupe de symétrie C_1 . Pour le groupe de molécules que nous avons appelé OSSO, nous avons 4 isomères, à savoir *cis*-OSSO et *trans*-OSSO, *cyc*-OSSO qui est de symétrie C_1 et *ram*-OSSO qui est de symétrie C_{2v} . Pour le groupe de molécules que nous avons appelé SOSO, nous avons également un isomère *cis*- et un isomère *trans*- et un troisième isomère en forme d'anneau de symétrie C_{2v} que nous avons nommé ring-SOSO. Pour le groupe de molécules que nous avons appelé SOOS, nous avons un isomère de symétrie C_{2v} nommé *ram*-SOOS. Pour le groupe de molécules que nous avons appelé SSOO, nous avons deux isomères *cis*-SSOO et *trans*-SSOO et un isomère C_s , *cyc*-SSOO. Pour les isomères de spin triplets, nous avons 1 isomère dans le groupe OSSO (*trans*-OSSO de symétrie C_{2h}), 1 dans le groupe SOSO (*trans*-SOSO de symétrie C_s) et 2 dans le groupe SSOO (*cis*-SSOO et *trans*-SSOO de symétrie C_s). Les 11 formes représentées dans la figure 1 sont les formes possibles des molécules, le fait que nous ayons 14 formes pour le système neutre vient de l'existence d'isomères de multiplicité de spin triplet.

Tableau 1 : Paramètres géométriques optimisés (longueurs de liaisons en Bohr, angles en degrés) au niveau (R)CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-F12 pour les isomères du système [O,S,S,O]. Les énergies relatives (ER en eV) par rapport à l'espèce la plus stable sont en eV. E est l'énergie totale en Hartree (E_h).

Terme spectroscopique	r_1	r_2	r_3	θ_1	θ_2	θ_3	E	ER
<i>cis</i>-OSSO								
X ¹ A ₁	2.795	3.828	2.795	113.1	113.1	0.0	-945.70214847	0.39
(a)	2.779	3.807	2.779	115.6	115.6	0.0		
(b)	2.781	3.650	2.781	114.3	114.3	0.0		
(c)	2.805	3.851	2.805	114.0	114.0	0.0		
(d)	2.756	3.826	2.756	112.7	112.7	0.0		
<i>cis</i>-SOSO								
X ¹ A'	3.131	3.057	2.756	123.3	110.9	0.0	-945.66831152	1.31
<i>cis</i>-SSOO								
X ¹ A'	3.556	4.319	2.351	82.0	98.1	0.0	-945.60074514	3.15
1 ³ A'	3.569	4.800	2.325	82.6	97.5	0.0	-945.59975513	3.18
<i>cyc</i>-OSSO								
X ¹ A	2.905	3.148	3.556	62.5	113.3	102.9	-945.61072743	2.88
(a)	2.735	2.966	3.164					
(b)	2.682	2.750	3.631					
(c)	2.762	3.008	3.163					
<i>cyc</i>-SSOO								
X ¹ A'	3.362	3.098	2.732	76.1	112.7	106.2	-945.68988577	0.73
<i>ram</i>-OSSO								
X ¹ A ₁	2.716	2.716	3.558	119.4	120.3	180.0	-945.71660248	0.00
<i>ram</i>-SOOS								
X ¹ A ₁	3.202	3.203	2.586	123.5	118.3	180.0	-945.46052055	6.97
(a)	3.219	3.219	2.516	123.0		180.0		
(b)	3.040	3.040	3.503	131.7		180.0		
(c)	3.223	3.223	2.522	123.0		180.0		
<i>ring</i>-SOSO								
X ¹ A ₁	3.228	3.228	3.229	89.0	84.4	26.9	-945.62018450	2.62
<i>trans</i>-OSSO								
X ¹ A _g	2.804	3.885	2.804	110.1	110.1	180.0	-945.69729706	0.52
1 ³ A'	2.817	4.241	2.817	104.1	104.1	180.0	-945.66952646	1.28

(a)	2.790	3.832	2.790	110.7	110.7	180.0		
(b)	2.796	3.667	2.796	109.2	109.2	180.0		
(c)	2.817	3.866	2.817	110.3	110.3	180.0		
<i>trans</i> -SOSO								
X ¹ A'	3.154	3.094	2.752	120.5	107.7	180.0	-945.65864816	1.58
1 ³ A'	3.113	3.250	2.770	109.7	105.6	180.0	-945.65682351	1.63
(a)	3.189	2.968	2.735	127.4	110.1	180.0		
(b)	3.803	2.745	2.682	124.0	114.9	180.0		
(c)	3.187	3.009	2.762	126.8	109.1	180.0		
<i>trans</i> -SSOO								
1 ³ A'	3.594	3.453	2.468	104.2	108.2	180.0	-945.58476140	3.59

(a) Ref. [17]

(b) Ref. [11]

(c) Ref. [18]

(d) Ref. [10]

Ces résultats montrent la présence d'une structure particulièrement stabilisée que nous avons notée comme *ram*-OSSO. Elle correspond à la structure trigonale C_{2v} déjà identifiée par les travaux théoriques et expérimentaux précédents (cf. introduction). Pour les espèces de multiplicité singulet, les travaux de Goodarzi et al. [16-17] au niveau B3LYP n'ont identifié que 9 formes pour le systèmes [S,S,O,O] i.e. toutes celles données dans la Figure 1 et Tableau 1 sauf Cyc-SSOO. Par contre, Frandsen et al. [21] n'ont trouvé que 6 formes au niveau DFT/RI-SCS-MP2/cc-pVDZ de la théorie (cf. Figure 2). Pour les espèces de spin triplet, Goodarzi et al. [16-17] ont localisé 4 formes : 2 de types *ram*-OSSO, une de type *cis*-OSSO et une de type *cis*-SOSO. Nos calculs montrent l'existence également des structures de type *cis*-SSOO, *trans*-OSSO, *trans*-SOSO et *trans*-SSOO. Ces formes sont en fait proches en énergie par rapport aux structures singulets correspondantes (cf. Tableau 1).

Tableau 2 : Fréquences harmoniques (en cm⁻¹) des différents isomères de [O,S,S,O] calculées au niveau (R)CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-F12.

Isomère	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	ω_5	ω_6
<i>cis</i> -OSSO (X ¹ A ₁)	1170	471	464	271	129	1118
<i>cis</i> -SOSO (X ¹ A')	1222	629	507	300	171	772
<i>cis</i> -SSOO (X ¹ A')	726	545	375	311	39	1326
<i>cis</i> -SSOO (1 ³ A')	788	728	389	230	179	1420

<i>cyc</i> -OSSO (X^1A)	916	731	614	576	319	266
<i>cyc</i> -SSOO (X^1A')	1266	802	559	454	413	269
<i>ram</i> -OSSO (X^1A_1)	1504	1161	343	281	203	531
<i>ram</i> -SOOS (X^1A_1)	767	700	435	351	297	524
<i>ring</i> -SOSO (X^1A_1)	765	737	656	647	513	293
<i>trans</i> -OSSO (X^1A_g)	1140	552	332	182	173	1112
<i>trans</i> -OSSO ($1^3A'$)	1515	512	269	205	120	1283
<i>trans</i> -SOSO (X^1A')	851	628	366	185	125	1232
<i>trans</i> -SOSO ($1^3A'$)	822	663	340	203	73	1203
<i>trans</i> -SSOO ($1^3A'$)	700	560	262	162	61	1111

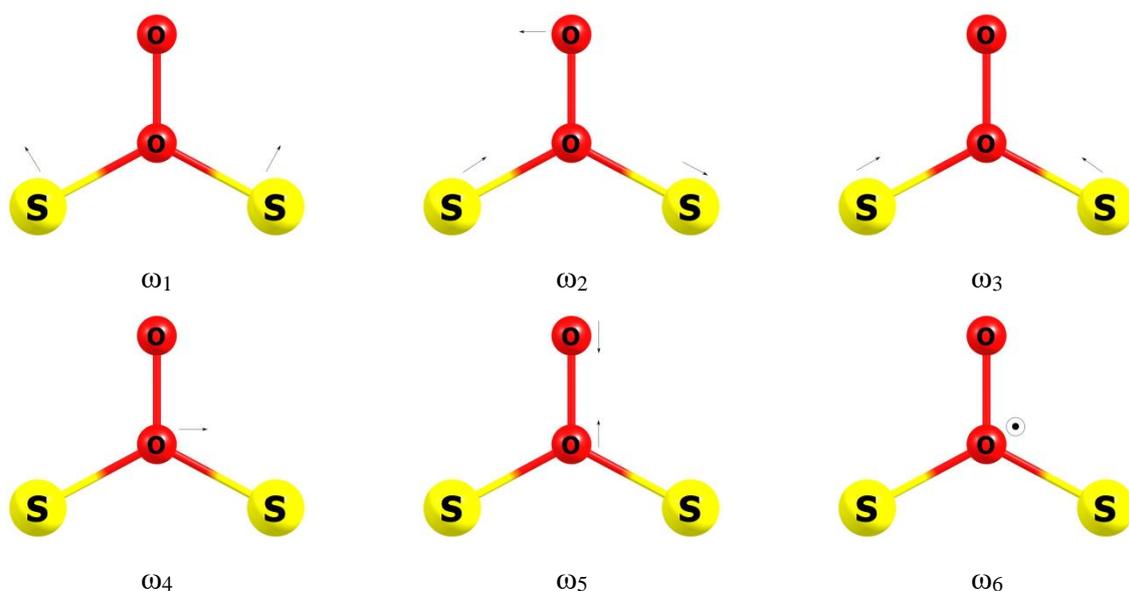


Figure 3 : Modes de vibrations de *ram*-SOOS

Au niveau de la spectroscopie vibrationnelle, les différents isomères possèdent différents modes de vibrations selon le groupe de symétrie auxquels ils appartiennent : pour les molécules dans le groupe de symétrie C_s , il a 3 modes d'étirement, 2 modes de pliages et 1 mode de torsion hors plan. Pour les molécules dans le groupe de symétrie C_1 , il a 4 modes d'étirement, 1 mode de pliage et 1 mode d'inversion. Les résultats sont donnés dans le Tableau 2. Par exemple, l'isomère *ram*-SOOS appartient au groupe de symétrie C_{2v} . Il a trois modes d'étirement, deux modes de pliage et une torsion hors plan (Figure 3). Les modes d'étirement correspondent à ω_3 jusqu'à ω_5 . ω_3 est l'étirement symétrique des liaisons OS, ω_4

l'étirement antisymétrique des deux liaisons OS et ω_5 l'étirement de la liaison OO. Les modes de pliage sont ω_1 et ω_2 , ω_1 est le mouvement de « cisaillement » de OS₂ et ω_2 le basculement de l'atome d'oxygène qui n'est pas lié au soufre. La torsion hors du plan, ω_6 , correspond à l'atome d'oxygène central entrant et sortant du plan moléculaire. De ω_1 à ω_6 nous avons : 767, 700, 435, 351, 297 et 524 cm⁻¹.

b. Fragmentation des molécules du système [S,S,O,O] neutre

Tableau 3 : Énergies de dissociation (en eV) des molécules tétratômiques [O,S,S,O] formant les fragments diatomique + diatomique correspondants. D_e correspond aux énergies de dissociation sans la correction ZPE. D_0 correspond aux énergies de dissociation avec la correction ZPE. Chaque isomère et fragments ont été optimisés au niveau (R)CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-F12.

Réaction	D_e (eV)	D_0 (eV)
<i>cis</i> -OSSO (X^1A_1) = SO ($X^3\Sigma^-$) + SO ($X^3\Sigma^-$)	1.35	1.26
<i>cis</i> -SOSO (X^1A') = SO ($X^3\Sigma$) + SO ($X^3\Sigma^-$)	0.43	0.35
<i>cis</i> -SSOO (X^1A') = SS ($X^3\Sigma_g^-$) + OO ($X^3\Sigma_g^-$)	-0.20	-0.27
<i>cis</i> -SSOO ($1^3A'$) = SS ($X^3\Sigma_g^-$) + OO ($X^3\Sigma_g^-$)	-0.23	-0.32
<i>cyc</i> -OSSO (X^1A) = SO ($X^3\Sigma^-$) + SO ($X^3\Sigma^-$)	-1.14	-1.22
<i>cyc</i> -SSOO (X^1A') = SS ($X^3\Sigma_g^-$) + OO ($X^3\Sigma_g^-$)	2.23	2.14
<i>ram</i> -OSSO (X^1A_1) = SS ($X^3\Sigma_g^-$) + OO ($X^3\Sigma_g^-$)	2.95	2.86
<i>ram</i> -SOOS (X^1A_1) = SS ($X^3\Sigma_g^-$) + OO ($X^3\Sigma_g^-$)	-4.02	-4.09
<i>ring</i> -SOSO (X^1A_1) = SO ($X^3\Sigma^-$) + SO ($X^3\Sigma^-$)	-0.88	-0.96
<i>trans</i> -OSSO (X^1A_g) = SO ($X^3\Sigma^-$) + SO ($X^3\Sigma^-$)	1.22	1.12
<i>trans</i> -OSSO ($1^3A'$) = SO ($X^3\Sigma^-$) + SO ($X^3\Sigma^-$)	0.46	0.37
<i>trans</i> -SOSO (X^1A') = SO ($X^3\Sigma^-$) + SO ($X^3\Sigma^-$)	0.17	0.10
<i>trans</i> -SOSO ($1^3A'$) = SO ($X^3\Sigma^-$) + SO ($X^3\Sigma^-$)	0.12	0.03
<i>trans</i> -SSOO ($1^3A'$) = SS ($X^3\Sigma_g^-$) + OO ($X^3\Sigma_g^-$)	-0.63	-0.71

Tableau 4 : Énergies de dissociation (en eV) des molécules tétratômiques [O,S,S,O] formant les fragments atomique + triatomique. D_e correspond aux dissociations énergies sans la correction ZPE. Chaque isomère et fragments ont été optimisés au niveau (R)CCSD(T)-

Réaction	D_e
<i>cis</i> -OSSO (X^1A_1) = O (3P) + SSO ($1^1A'$)	3.30
<i>cis</i> -SOSO (X^1A') = S (3P) + OSO ($1^1A'$)	0.14
<i>cis</i> -SOSO (X^1A') = O (3P) + SOS ($1^1A'$)	5.04
<i>cis</i> -SSOO (X^1A') = S (3P) + SOO ($1^1A'$)	3.33
<i>cis</i> -SSOO (X^1A') = O (3P) + SSO ($1^1A'$)	0.54
<i>cis</i> -SSOO ($1^3A'$) = S (3P) + SOO ($1^1A'$)	3.31
<i>cis</i> -SSOO ($1^3A'$) = O (3P) + SSO ($1^1A'$)	0.51
<i>cyc</i> -OSSO (X^1A) = O (3P) + SSO ($1^1A'$)	0.81
<i>cyc</i> -SSOO (X^1A') = S (3P) + SOO ($1^1A'$)	5.76
<i>ram</i> -OSSO (X^1A_1) = S (3P) + OSO ($1^1A'$)	1.45
<i>ram</i> -SOOS (X^1A_1) = O (3P) + SOS ($1^1A'$)	-0.61
<i>ring</i> -SOSO (X^1A_1) = O (3P) + SOS ($1^1A'$)	3.73
<i>ring</i> -SOSO (X^1A_1) = S (3P) + OSO ($1^1A'$)	0.93
<i>trans</i> -OSSO (X^1A_g) = O (3P) + SSO ($1^1A'$)	3.17
<i>trans</i> -OSSO ($1^3A'$) = O (3P) + SSO ($1^1A'$)	2.41
<i>trans</i> -SOSO (X^1A') = S (3P) + OSO ($1^1A'$)	-0.12
<i>trans</i> -SOSO (X^1A') = O (3P) + SOS ($1^1A'$)	4.78
<i>trans</i> -SOSO ($1^3A'$) = S (3P) + OSO ($1^1A'$)	-0.17
<i>trans</i> -SOSO ($1^3A'$) = O (3P) + SOS ($1^1A'$)	4.73
<i>trans</i> -SSOO ($1^3A'$) = S (3P) + SOO ($1^1A'$)	2.90
<i>trans</i> -SSOO ($1^3A'$) = O (3P) + SSO ($1^1A'$)	0.10

Les Tableaux 3 et 4 donnent les énergies de dissociation des espèces moléculaires du système [S,S,O,O]. Nous avons considéré des fragmentations en atome + triatomes et diatome + diatome. Ces énergies ont été calculées en soustrayant les énergies des tétratômiques et celles des fragments correspondants. Elles correspondent à l'énergie de dissociation proprement dite dans le cas où le potentiel le long de la coordonnée réactionnelle est de type morse. Sinon, ces énergies renseignent sur la stabilité relative des espèces tétratômiques par rapport aux fragments correspondants. Ceci explique les énergies de dissociation négatives. Dans ce cas, le potentiel doit admettre une barrière le long du chemin de dissociation. Ceci est par exemple le cas de *ram*-SOOS qui possède des énergies de dissociations négatives pour

libérer des fragments atomiques et triatomiques d'un côté, et des fragments diatomiques de l'autre. L'allure du potentiel décrit ici a déjà été présenté pour d'autres systèmes tétratomiques de type AX₃ telles que NO₃⁺ [40], CO₃ [41].

Les énergies de dissociations menant à des fragments diatomiques se trouvent en majorité entre 0 et 1 eV. Deux isomères présentent des énergies de dissociations entre 2 et 3 eV et quelques-unes sont négatives. Cela montre une relative facilité à rompre la liaison SO dans ce système moléculaire. Pour les énergies de dissociation menant à des fragments atomiques et triatomiques, elles se situent en général de 3 à 5 eV. Si l'on compare ces résultats avec les énergies de formation des fragments diatomiques, cela montre que les liaisons externes de ces molécules sont en général plus fortes que les liaisons centrales. Par exemple si on prend l'isomère *cis*-SOSO, il faut fournir 5,04 eV pour libérer un atome de soufre et 0,43 eV pour briser la liaison centrale.

c. Etats électroniques excités des espèces [O,S,S,O] et implications

Tableau 5 : Niveaux d'énergies (en eV) des états électroniques excités pour les différents isomères neutres du système [O,S,S,O] calculés au niveau MRCI/aug-cc-pV(Q+d)Z. Pour les isomères de symétrie C_s, 2 états ont été calculés pour chaque symétrie, pour les isomères de symétrie C₁, 3 états ont été calculés. Ces énergies sont données par rapport à l'état fondamental de chaque espèce.

Espèce moléculaire	<i>cis</i> -OSSO				<i>ram</i> -OSSO			
Etat électronique	X ¹ A'	1 ¹ A''	1 ¹ A'	2 ¹ A''	X ¹ A'	1 ¹ A''	1 ¹ A'	2 ¹ A''
Energie d'excitation verticale (eV)	0	2.75	4.12	4.48	0	3.04	3.04	3.36
Longueur d'onde d'excitation (nm)	0	451	301	277	0	408	408	369
(a)	0	443	313		0	313		273
Espèce moléculaire	<i>cis</i> -SOSO				<i>trans</i> -OSSO			
Etat électronique	X ¹ A'	1 ¹ A''	1 ¹ A'	2 ¹ A''	X ¹ A'	1 ¹ A''	1 ¹ A'	2 ¹ A''
Energie d'excitation verticale (eV)	0	0.89	2.91	4.39	0	2.47	3.66	4.10
Longueur d'onde d'excitation (nm)	0	1393	426	282	0	502	339	302
(a)	0	971	375		0	501	370	
Espèce moléculaire	<i>cis</i> -SSOO				<i>trans</i> -SOSO			
Etat électronique	X ¹ A'	1 ¹ A''	1 ¹ A'	2 ¹ A''	X ¹ A'	1 ¹ A''	1 ¹ A'	2 ¹ A''
Energie d'excitation verticale (eV)	0	2.43	2.68	2.84	0	0.71	2.32	4.16
Longueur d'onde d'excitation (nm)	0	510	463	437	0	1746	534	298
(a)					0	1169	449	

Espèce moléculaire	<i>cyc</i> -OSSO				<i>ring</i> -SOSO			
Etat électronique	X ¹ A	1 ¹ A	2 ¹ A		X ¹ A	1 ¹ A	2 ¹ A	
Energie d'excitation verticale (eV)	0	2.90	3.40		0	1.88	2.87	
Longueur d'onde d'excitation (nm)	0	428	365		0	659	432	
(a)	0	397	305					
Espèce moléculaire	<i>cyc</i> -SSOO							
Etat électronique	X ¹ A	1 ¹ A	2 ¹ A					
Energie d'excitation verticale (eV)	0	0.69	0.94					
Longueur d'onde d'excitation (nm)	0	1797	1319					

(a) Ref. [21]

La transition que nous recherchons se situe entre 320 et 400 nm, ce qui correspond à une gamme d'énergie de 3.10 à 3.87 eV. Parmi ces isomères, *cyc*-OSSO, *ram*-OSSO, *trans*-OSSO et *cis*-SOSO sont les candidats potentiels pour le système neutre. En effet, Frandsen *et al.* ont proposé que les espèces qui absorbent entre 320 et 400 nm dans l'atmosphère vénusienne constituent un mélange des isomères *cis*- et *trans*-OSSO. Après avoir étudié les états électroniques excités, nous retrouvons bien l'isomère *trans*-OSSO (transition de l'état X¹A' vers 1¹A' à 370 nm) mais l'isomère *cis*-OSSO semble être hors de cette gamme. Nous proposons l'implication additionnelle des isomères *cyc*-OSSO (de symétrie C₁), *ram*-OSSO (de symétrie C_{2v} et qui est aussi appelé Trigonal-S₂O₂ dans l'article publié par Frandsen *et al*) et *cis*-SOSO (de symétrie C_s) basé sur les critères énergétiques du tableau précédent.

4. Structures stables, énergétiques et spectroscopie des espèces cationiques du système [O,S,S,O]⁺

A partir des 14 structures stables neutres nous avons détaché un électron et obtenu 7 espèces cationiques stables. Nous avons 4 isomères qui appartiennent au groupe OSSO (2 de symétrie C_s, 1 de symétrie C_{2v} et 1 de symétrie C₁), 1 isomère dans le groupe SOSO qui est de symétrie C_s, 1 isomère dans le groupe SOOS qui est de symétrie C_{2v} et 1 isomère dans le groupe SSOO de symétrie C_s. Pour *cis*-OSSO, la liaison centrale SS s'allonge pour le cation par rapport au neutre de ~0,3 Bohr ce qui suppose un caractère liant de cette liaison. Pour *cyc*-OSSO, le détachement d'un électron n'affecte pas la structure de manière significative. Pour *ram*-OSSO, le détachement d'un électron résulte en un changement d'angle SSO de 119 à 131°. Pour *ram*-SOOS, il y a un raccourcissement de la liaison OO de ~0,3 Bohr. Pour *trans*-OSSO, la liaison centrale SS est allongée de ~0.3 Bohr, et pour *trans*-SOSO la liaison centrale OS est raccourcie de ~0,2 Bohr.

Tableau 6 : Paramètres optimisés (longueurs de liaisons en Bohr, angles en degrés) au niveau (R)CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-F12 pour les isomères cationiques du système [O,S,S,O]. Les énergies relatives (ER) par rapport à l'espèce la plus stable et les énergies d'ionisation (EI) adiabatiques pour former les espèces cationiques à partir des espèces neutres sont en eV. Ici tous les isomères sont de multiplicité doublet.

r ₁	r ₂	r ₃	θ ₁	θ ₂	θ ₃	E	ER	EI
<i>cis</i> -OSSO ⁺								
2.758	4.177	2.758	101.3	101.3	0.0	-945.33786749	0.00	9.91
<i>cyc</i> -OSSO ⁺								
2.965	3.052	3.748	60.9	109.5	101.4	-945.23237389	2.87	10.30
<i>ram</i> -OSSO ⁺								
2.688	2.688	3.712	131.2	114.5	180.0	-945.27617840	1.68	11.98
<i>ram</i> -SOOS ⁺								
3.244	3.245	2.250	109.0	125.5	180.0	-945.10964609	6.21	9.55
<i>ring</i> -SSOO ⁺								
4.089	2.697	2.760	104.2	101.7	0.0	-945.33255846	0.14	7.30
<i>trans</i> -OSSO ⁺								
2.764	4.103	2.764	106.3	106.3	180.0	-945.33472044	0.09	9.87
<i>trans</i> -SOSO ⁺								
3.298	2.947	2.682	114.1	110.3	180.0	-945.32682451	0.30	9.03

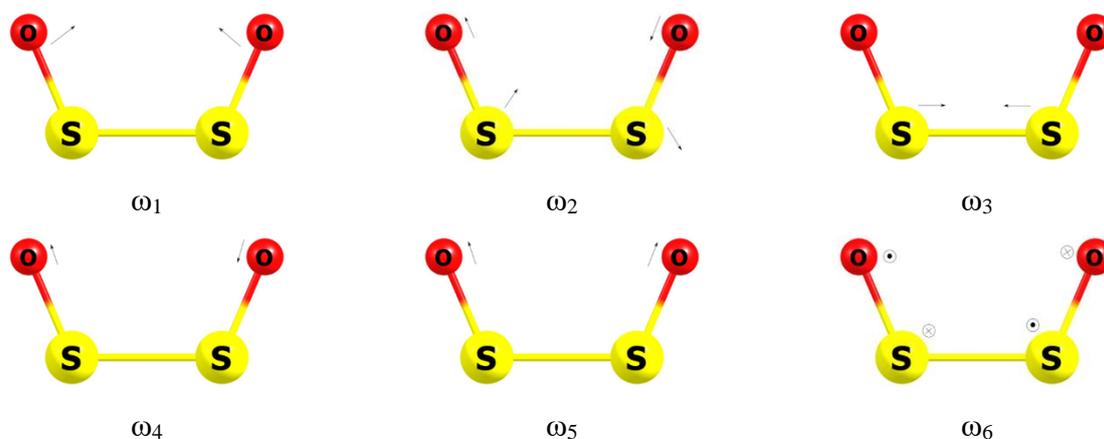


Figure 4 : Modes de vibrations de *cis*-OSSO⁺

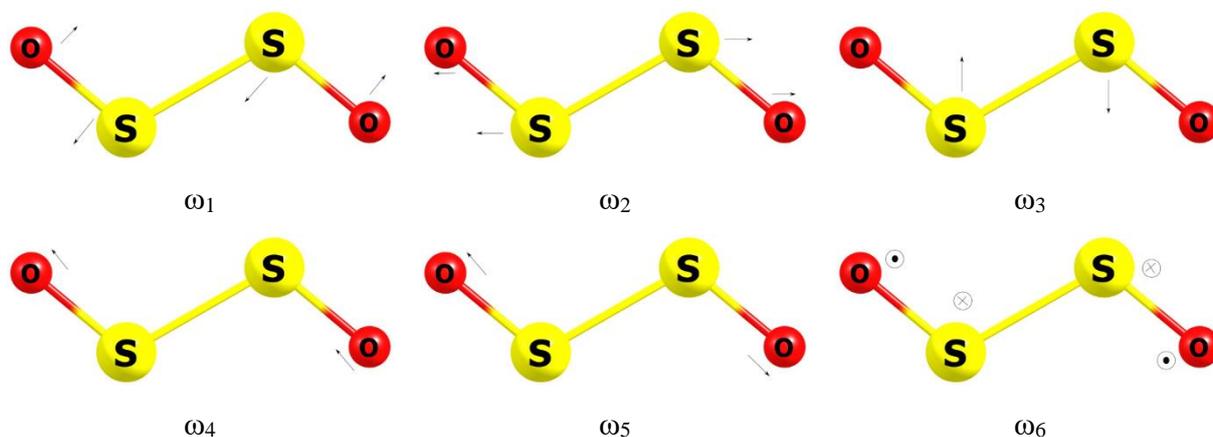


Figure 5 : Modes de vibrations de *trans*-OSSO⁺

Tableau 7: Fréquences harmoniques de vibration des différents isomères de [O,S,S,O]⁺ calculées au niveau RCCSD(T)-F12/cc-pVTZ-F12.

Isomère	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	ω_5	ω_6
<i>cis</i> -OSSO ⁺	1205	418	349	193	179	1194
<i>cyc</i> -OSSO ⁺	967	720	639	515	249	201
<i>ram</i> -OSSO ⁺	1501	604	402	374	235	1183
<i>ram</i> -SOOS ⁺	972	528	469	280	218	498
<i>ring</i> -SSOO ⁺	1747	1144	442	259	210	189
<i>trans</i> -OSSO ⁺	1198	505	256	141	139	1174
<i>trans</i> -SOSO ⁺	880	703	381	190	108	1347
<i>trans</i> -SSOO ⁺	801	664	357	175	-36	978

Pour les molécules du groupe de symétrie C_s, il y a une torsion hors plan, deux modes de pliage et trois modes d'étirement. Si on prend les exemples de *cis*-OSSO⁺ et *trans*-OSSO⁺, ω_3 à ω_5 correspondent aux modes d'étirement, ω_1 et ω_2 aux modes de pliage et ω_6 à la torsion hors plan. ω_1 correspond au pliage symétrique de la molécule (les atomes d'oxygène bougent dans des directions opposées), ω_2 est le pliage antisymétrique de la molécule (les atomes d'oxygènes se déplacent dans la même direction). ω_3 est l'étirement de la liaison SS, ω_4 l'étirement antisymétrique des liaisons OS et ω_5 l'étirement symétrique de ces mêmes liaisons. Dans le mode ω_6 , la molécule se tord avec un atome sur 2 en phase par rapport aux deux autres. Les valeurs de ω_1 à ω_6 pour *cis*- et *trans*-OSSO⁺ sont respectivement : 1205 et 1198, 418 et 505, 349 et 256, 193 et 141, 179 et 139, 1194 et 1174 cm⁻¹. Pour ces deux isomères et les autres de symétrie C_s, ω_1 à ω_5 sont de symétrie a' et ω_6 de symétrie a''.

5. Structures stables, énergétiques et spectroscopie des espèces dicationiques du système [O,S,S,O]⁺⁺

Nous avons ensuite détaché 2 électrons des différents isomères neutres. Nous avons obtenu 6 isomères dicationiques stables (3 de multiplicité singulet et 3 de multiplicité triplet). Pour les singulets, nous avons 2 isomères dans le groupe SOSO (*cis*-SOSO⁺⁺ et *ring*-SOSO⁺⁺ de symétrie C_s) et 1 isomère dans le groupe SSOO (*cis*-SSOO⁺⁺ de symétrie C_s). Pour les triplets, nous avons 2 isomères dans le groupe OSSO (*cyc*-OSSO⁺⁺ de symétrie C₁ et *ram*-OSSO⁺⁺ de symétrie C_{2v}) et 1 isomère dans le groupe SOSO (*trans*-SOSO⁺⁺ de symétrie de C_s). Pour le détachement de deux électrons, pour *cis*-SOSO, l'angle SOS s'ouvre de ~20°. Pour *cis*-SSOO⁺⁺, la liaison centrale SO s'allonge de ~0,4 Bohr, pour *cyc*-OSSO⁺⁺ la liaison SO dans le plan s'allonge de ~0,9 Bohr, pour *ram*-OSSO⁺⁺, la liaison SS s'allonge de ~0,9 Bohr, pour *ring*-SOSO⁺⁺, la structure devient plane et perd sa symétrie C_s. Enfin pour *trans*-SOSO⁺⁺, les liaisons ne sont affectées que de ~0,1 Bohr mais l'angle SOS s'ouvre de ~21°.

Tableau 8 : Paramètres géométriques optimisés (longueurs de liaisons en Bohr, angles en degrés) au niveau RCCSD(T)-F12/cc-pvtz-f12 pour les isomères dicationiques du système [O,S,S,O]. Les énergies relatives (ER) par rapport à l'espèce la plus stable et les énergies de double ionisation (EDI) adiabatiques pour former les espèces dicationiques à partir des espèces neutres sont en eV.

	r ₁	r ₂	r ₃	θ ₁	θ ₂	θ ₃	E	ER	EDI
<i>cis</i> -SOSO ⁺⁺									
Singulet	3.019	3.177	2.664	141.2	113.2	0.0	-944.75504346	0.00	24.85
<i>cis</i> -SSOO ⁺⁺									
Singulet	3.562	4.709	2.217	81.8	98.2	0.0	-944.62229840	3.61	26.62
<i>cyc</i> -OSSO ⁺⁺									
Triplet	2.993	3.012	4.480	60.2	100.3	95.9	-944.60693582	4.03	27.31
<i>ram</i> -OSSO ⁺⁺									
Triplet	2.674	2.674	4.440	140.4	108.8	180.0	-944.67094158	2.29	28.45
<i>ring</i> -SOSO ⁺⁺									
Singulet	3.081	3.081	3.082	96.4	83.6	0.0	-944.74115368	0.38	23.92
<i>trans</i> -SOSO ⁺⁺									
Triplet	3.007	3.210	2.659	141.5	105.8	180.0	-944.75241627	0.07	25.71

Tableau 9 : Énergies de dissociation (en eV) des molécules tétratômiques [O,S,S,O]⁺⁺ aux fragments diatomique+diatomique. D_e correspond aux énergies de dissociation sans la correction ZPE, D₀ correspond aux énergies de dissociation avec la correction ZPE. Chaque isomère et leurs fragments ont été optimisés au niveau (R)CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-F12.

Réaction	D _e	D ₀
<i>cis</i> -SOSO ⁺⁺ (X ¹ A') = SO ⁺ (² π) + SO ⁺ (² π)	-3.92	-3.99
<i>cis</i> -SSOO ⁺⁺ (X ¹ A') = SS ⁺ (² π _g) + OO ⁺ (² π _g)	-5.50	-5.59
<i>cyc</i> -OSSO ⁺⁺ (X ³ A) = SO ⁺ (² π) + SO ⁺ (² π)	-7.95	-8.03
<i>ram</i> -OSSO ⁺⁺ (X ³ A') = SS ⁺ (² π _g) + OO ⁺ (² π _g)	-4.17	-4.26
<i>ring</i> -SOSO ⁺⁺ (X ¹ A) = SS ⁺ (² π _g) + OO ⁺ (² π _g)	-2.26	-2.36
<i>trans</i> -SOSO ⁺⁺ (X ³ A') = SO ⁺ (² π) + SO ⁺ (² π)	-3.99	-4.07

Tableau 10 : Énergies de dissociation (en eV) des molécules tétratômiques [O,S,S,O]⁺⁺ aux fragments atome+triatomique. D_e correspond aux énergies de dissociation sans la correction ZPE. Chaque isomère et leurs fragments ont été optimisés au niveau (R)CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-F12.

Réaction	D _e
<i>cis</i> -SOSO ⁺⁺ (X ¹ A') = S ⁺ (⁴ S) + OSO ⁺ (² A')	-0.14
<i>cis</i> -SOSO ⁺⁺ (X ¹ A') = O ⁺ (⁴ S) + SOS ⁺ (² A')	6.82
<i>cis</i> -SSOO ⁺⁺ (X ¹ A') = S ⁺ (⁴ S) + SOO ⁺ (² A')	-0.40
<i>cis</i> -SSOO ⁺⁺ (X ¹ A') = O ⁺ (⁴ S) + SSO ⁺ (² A')	1.47
<i>cyc</i> -OSSO ⁺⁺ (X ³ A) = O ⁺ (⁴ S) + SSO ⁺ (² A')	1.05
<i>ram</i> -OSSO ⁺⁺ (X ³ A') = S ⁺ (⁴ S) + OSO ⁺ (² A')	-2.43
<i>trans</i> -SOSO ⁺⁺ (X ³ A') = S ⁺ (⁴ S) + OSO ⁺ (² A')	-0.21
<i>trans</i> -SOSO ⁺⁺ (X ³ A') = O ⁺ (⁴ S) + SOS ⁺ (² A')	6.75

Lorsque l'on passe aux dications, toutes les énergies de dissociations sont négatives pour libérer des fragments diatomiques chargés chacun une fois positivement. Donc ces dications sont des espèces métastables. Cela est en bon accord avec les espèces neutres qui possèdent des énergies de dissociations faibles. Pour les fragments atomiques et triatomiques, les énergies de dissociations restent relativement faibles (légèrement négatives ou autour de 1 eV) mais toutefois plus difficiles à rompre comparées aux liaisons centrales même après ionisation. Deux isomères présentent cependant des liaisons externes particulièrement fortes. L'isomère *cis*-SOSO⁺⁺ et *trans*-SOSO⁺⁺ requièrent presque 7 eV afin de briser les liaisons SO menant à la libération d'un atome d'oxygène chargé positivement.

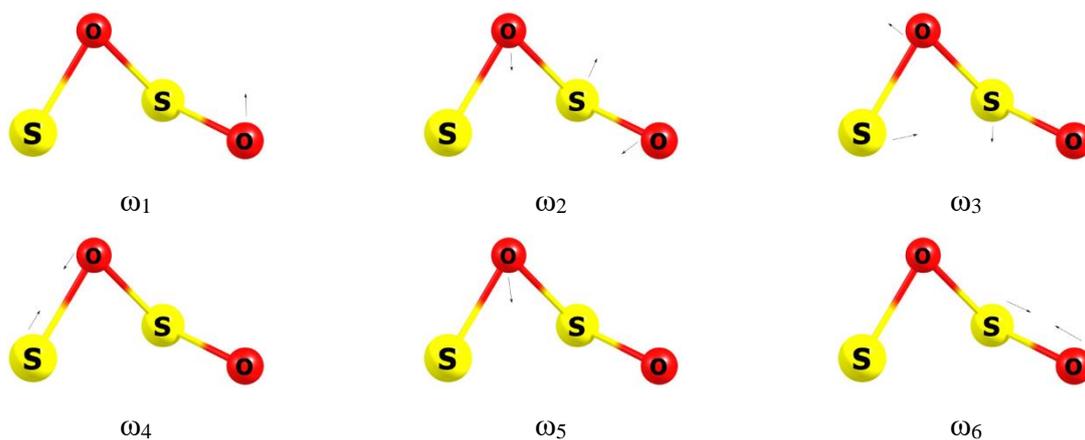


Figure 6 : Modes de vibrations de *cyc*-SSOO⁺⁺

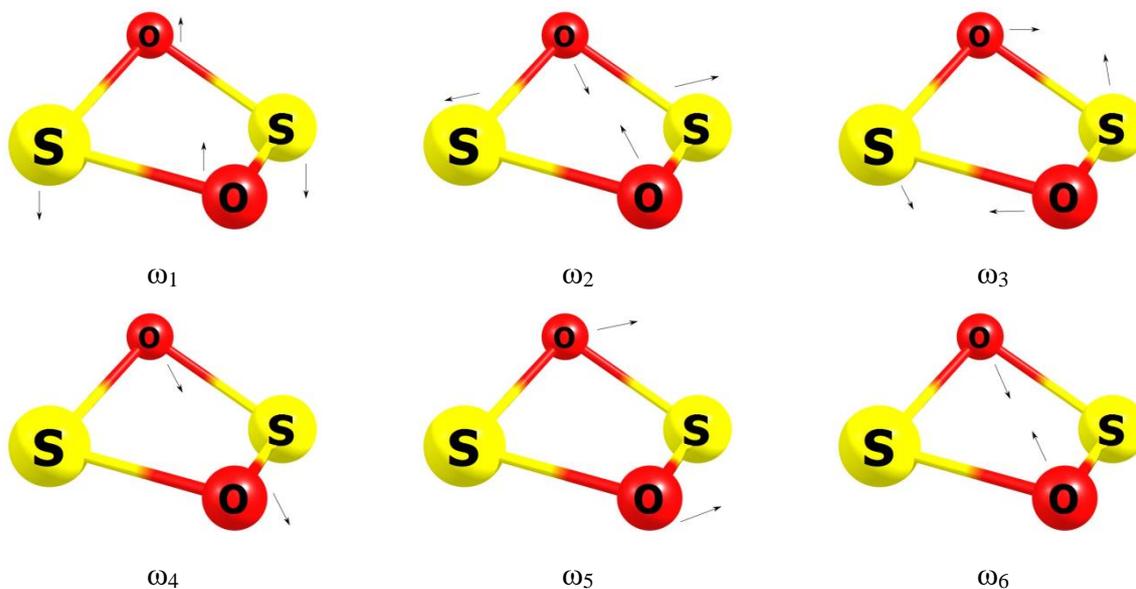


Figure 7 : Modes de vibrations de *ring*-SOSO⁺⁺

Isomère	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	ω_5	ω_6
Cis-SOSO ⁺⁺ (singlet)	1366	535	426	185	126	859
Cis-SSOO ⁺⁺ (singlet)	1411	675	596	332	299	274
Cyc-OSSO ⁺⁺ (triplet)	997	746	567	311	199	159
Ram-OSSO ⁺⁺ (triplet)	1507	457	284	188	170	1139
Ring-SOSO ⁺⁺ (singlet)	891	797	743	660	619	447
Trans-SOSO ⁺⁺ (triplet)	1373	893	530	338	165	120

Tableau 11 : Fréquences harmoniques de vibration des différents isomères de [O,S,S,O]⁺⁺ calculées au niveau (R)CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-f12

Pour les isomères dans le groupe de symétrie C_1 , il y a 4 modes d'étirement, 1 mode de pliage et 1 mode d'inversion. Avec l'exemple de *cyc*-SSOO⁺⁺ dans la figure ci-dessus, le pliage correspond à ω_1 où l'atome d'oxygène externe (ici à droite) au plan SSO se déplace parallèlement à ce plan, ω_2 est l'inversion où l'atome central S change de côté par rapport au plan formé par le reste des 3 atomes, et ω_3 à ω_6 sont les étirements : ω_3 est l'étirement de la liaison SS, ω_4 l'étirement de la liaison SO, ω_5 l'étirement symétrique des liaisons SO contenues dans le plan SSO mentionné précédemment et ω_6 l'étirement de la liaison SO externe au plan. ω_3 l'étirement de la liaison SS et ω_4 l'étirement de la liaison OO. Le mode de pliage est ω_5 et l'inversion est ω_6 . Cette inversion correspond au mouvement du plan SOO en avant et en arrière perpendiculairement à l'axe de la liaison SS. De ω_1 à ω_6 pour *cyc*-OSSO, on obtient : 997, 746, 567, 311, 199 et 159 cm^{-1} . Pour *ring*-SOSO⁺⁺, ω_1 est l'inversion où les atomes d'oxygènes se déplacent en phase et en direction opposée aux atomes de soufre, ω_2 est le pliage où les atomes d'oxygènes se rapprochent et pendant que les atomes de soufre s'éloignent et vice versa. Les étirements correspondent à ω_3 jusqu'à ω_6 ou ω_3 est l'étirement symétrique d'une paire de liaison SO opposée, ω_4 l'étirement symétrique des deux liaisons SO liées au même atome d'oxygène tandis que les deux autres liaisons SO s'étirent dans une direction opposée (en d'autres termes lorsqu'une paire de liaison SO se raccourcit, l'autre paire s'allonge), ω_5 est le même type d'étirement mais dans une direction perpendiculaire à la précédente et ω_6 est l'étirement symétrique de toutes les liaisons SO (elles s'allongent et se raccourcissent ensembles). Pour cet isomère, les valeurs de ω_1 à ω_6 sont : 891, 797, 743, 660, 619 et 447 cm^{-1} . Pour tous les isomères appartenant au groupe de symétrie C_1 , les modes sont de symétrie a.

6. Conclusions

Au cours de ce travail, nous avons déterminé les structures stables du système [S,S,O,O] neutre, simplement et doublement chargés. Nous avons également calculé leurs paramètres géométriques, fréquences de vibration, énergies de dissociation ainsi que les énergies d'ionisation simple et double des espèces neutres. Plusieurs structures sont identifiées ici pour la première fois. Ceci peut aider à les caractériser au laboratoire ou dans les atmosphères planétaires.

Par ailleurs nous avons montré que la bande d'absorption dans le proche UV mesurée dans l'atmosphère vénusienne est due à l'isomère *trans*-OSSO qui est en accord avec Frandsen *et al.* [21] mais aussi aux isomères *cis*-SOSO, *cyc*-OSSO et *ram*-SOSO qui présentent tous une transition entre 320 et 400 nm

7. Conclusions

- [1] V. Adamantides, D. Neisius, G. Verhaegen, *Chem. Phys.* 48 (1980) 215.
- [2] E.T. Seidl, H.F. Schaefer, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 1176.
- [3] D.S. Peterka, M. Ahmed, A.G. Suits, K.J. Wilson, A. Korokin, M. Nooijen, R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 6095
- [4] D. Schröder, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 41 (2002) 573
- [5] R. Hernández-Lamoneda, A. Ramírez-Solís, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 4139
- [6] R. Hernández-Lamoneda, A. Ramírez-Solís, *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 10084
- [7] M. Caffarel, R. Hernández-Lamoneda, A. Scemama, A. Ramírez-Solís, *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007) 153001
- [8] H. Helm, C.W. Walter, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 544
- [9] F. Cacace, G. de Petris, A. Troiani, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 4062
- [10] F.J. Lovas, E. Tiemann, D.R. Johnson, *J. Chem. Phys.* 1974, 60, 5005
- [11] C.J. Marsden, B.J. Smith, *Chem. Phys.* 141 (1990) 335
- [12] C.D. Paulse, R.A. Poirier, R. Wellington Davis, *Chem. Phys. Lett.* 172 (1990) 43
- [13] P. Mathies, F.O. Sladky, B.M. Rode, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 7 (1982) 335
- [14] I. Mayer, M. Révész, *Inorg. Chim. Acta* 77 (1983) L205
- [15] T.G. Clements, H.-J. Deyerl, R.E. Continetti, *J. Phys. Chem. A* 106 (2002) 279
- [16] M. Goodarzi, M. Vahedpour, F. Nazari, *Chem. Phys. Lett.* 497 (2010) 1
- [17] M. Goodarzi, M. Vahedpour, F. Nazari, *Chem. Phys. Lett.* 494 (2010) 315
- [18] Chen, W. K., J. Q. Li, Y. F. Zhang, K. N. Ding et Y. Li (2004), *Chin. J. Struct. Chem.*, 23 469–473
- [19] Murakami, Y., S. Onishi, T. Kobayashi, N. Fujii, N. Isshiki, K. Tsuchiya, A. Tezaki et H. Matsui (2003), *J. Phys. Chem. A.*, 107, 10 996-11 000
- [20] Ramirez-Solis, A., F. Jolibois et L. Maron (2011), *Chem. Phys. Lett.*, 510, 21-26
- [21] Frandsen, B. N., P. O. Wennberg, H. G. Kjaergaard (2016), *Geophys. Res. Lett.*, 43, 11,146–11,155.
- [22] Krasnopolsky, V. A. (2012), *Icarus*, 218, 230–246
- [23] R. Steudel in *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Aufl., Schwefeloxide, Springer, Berlin, 1980, pp. 1–69
- [24] Bing-Ming Cheng and Wen-Ching Hung. *J. Chem. Phys.* 110, 188 (1999)
- [25] T. A. Field, A. E. Slattery, D. J. Adams, D. D. Morrison. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 38 (2005) 255–264

- [26] MOLPRO est une série de programmes écrits par H.-J. Werner et P.J. Knowles avec les contributions de R.D. Amos, A. Berning, D.L. Cooper, M.J.O. Deegan, A.J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, T. Leininger, R. Lindh, A.W. Loyd, W. Meyer, M.E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, K. Petersen, R. Pitze, P. Pulay, G. Rauhut, M. Schuetz, H. Stoll, A.J. Stone, and T. Thorsteinsson, MOLPRO, version 2010.1, a package of ab initio programs(2010). Plus de détails //www.molpro.net.
- [27] P. J. Knowles, C. Hampel, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, 99, 5219 (1993).
- [28] P. J. Knowles, C. Hampel, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, 112, 3106 (2000).
- [29] H. J. Werner, T. B. Adler, F. R. Manby, *J. Chem. Phys.*, 126, 164102 (2007).
- [30] G. Knizia, T. B. Adler, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, 130, 054104 (2009).
- [31] P. J. Knowles, H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.*, 115, 259 (1985).
- [32] H.-J. Werner, P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.*, 82, 5053 (1985).
- [33] R. A. Kendall, T. H. Dunning, Jr. R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.*, 96, 6796 (1992).
- [34] D. E. Woon, T. H. Dunning, Jr. *J. Chem. Phys.*, 98, 1358 (1993).
- [35] T. H. Dunning, Jr., K. A. Peterson, A. K. Wilson, *J. Chem. Phys.*, 114, 9244 (2001).
- [36] K. A. Peterson, T. B. Adler, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, 128, 084102 (2008).
- [37] H.-J. Werner, P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.*, 89, 5803 (1988).
- [38] P. J. Knowles, H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.*, 145, 514 (1988).
- [39] K. R. Shamasundar, G. Knizia, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, 135, 054101 (2011).
- [40] H. Ndome, M. Hochlaf. *J. Chem. Phys.* 130, 204301 (2009)
- [41] L. Y. Yeung, M. Okumura, J. Zhang, T. K. Minton, J. T. Paci, A. Karton, J. M. L. Martin, J. P. Camden, G. C. Schatz. *J. Phys. Chem. A*, 116164-84 (2012)

Conclusions et perspectives

Dans cette thèse, on s'est intéressé à des molécules de petites tailles qui ont un intérêt atmosphérique et biologique. Dans certaines familles de molécules, en l'occurrence les S-nitrosothiols (RSNOs), il y a peu d'études théoriques utilisant des méthodes poussées et précises pouvant servir à l'analyse de spectre ou à fournir des résultats prédictifs. La motivation de cette thèse était donc d'explorer ces molécules et apporter de tels résultats.

Dans un premier temps nous nous sommes intéressés au système anionique $[S,S,N,O]^-$. Le point de départ de cette étude était le système neutre correspondant qui a été lui étudié par Tarek Ayari pendant sa thèse [1]. A partir de ses 10 structures neutres, nous avons attaché un électron et avons obtenu 8 isomères anioniques stables suivant une approche systématique en utilisant les méthodes (R)CCSD(T) et (R)CCSD(T)-F12 : pour $SSNO^-$ nous avons *cis*- $SSNO^-$, *trans*- $SSNO^-$, NS_2O^- et *cyc*- $SSNO^-$, pour $OSSN^-$ nous avons *cis*- $OSSN^-$ et *trans*- $OSSN^-$ et pour $OSNS^-$ nous avons *cis*- $OSNS^-$ et *trans*- $OSNS^-$. Nous avons aussi étudié les états électroniques excités de ces isomères en utilisant les méthodes MRCI et MRCI-F12. Le but étant de trouver les isomères les plus pertinents pour le stockage et la libération de NO *in vivo*, nous avons sélectionné *cis*- $SSNO^-$, *trans*- $SSNO^-$ et NS_2O^- pour étudier leurs dissociations en SS^- et NO. L'isomère NS_2O^- a été retenu comme intermédiaire clé de ce processus.

Dans un deuxième temps nous nous sommes intéressés à un autre système présentant une liaison SS. Il s'agit de $[O,S,S,O]^q$ avec $q=0,+2+$. La partie précédente ayant montré la performance des méthodes (R)CCSD(T) et (R)CCSD(T)-F12 pour ce type de molécule, nous avons pris comme point de départ la méthode (R)CCSD(T)/aug-cc-pV(T+d)Z pour ensuite affiner les structures par la méthode (R)CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-F12. Nous avons obtenu 14 isomères neutres stables, 7 isomères cationiques stables et 6 isomères dicationiques stables. Les isomères étant OSSO, SOSO ou SSOO et ayant des formes *cis*-, *trans*-, ramifiées telles que NS_2O^- . Le but ici était d'expliquer l'absorption observée entre 320 et 400 nm dans l'atmosphère Vénusienne. Frandsen *et al.* [2] ont proposé un mélange de *cis*-OSSO et *trans*-OSSO mais après étude des états électroniques excités nous rejetons *cis*-OSSO et proposons à la place *cis*-SOSO, *cyc*-OSSO et *ram*-OSSO.

Durant cette thèse nous avons aussi eu l'occasion d'aborder l'étude des états électroniques excités de multiplicité singulet, triplet, quintet et heptet de la molécule S_2^{2+} . Nous avons aussi calculé les courbes d'énergies potentielles menant aux fragments S^+ et S^+ dans leurs états fondamentaux (4S_U), en incluant aussi deux asymptotes pour les états excités (2D_U et 4S_G), en

utilisant la méthode MRCI/aug-cc-pV(5+d)Z. Nous avons déterminé les énergies de double ionisation (26.31 eV) et de dissociation (-1.29) en utilisant la méthode (R)CCSD(T) avec la même base. Ces résultats serviront à interpréter des expériences de double ionisation effectuées en Suède. Nous avons aussi travaillé sur le cation CF_3H^+ . Les géométries de départ ont été trouvées dans la littérature et nous avons étudié les états électroniques excités de multiplicité singulet de ce système avec la méthode MRCI/aug-cc-pV5Z-DK. Nous avons tracé les courbes d'énergies potentielles selon le détachement d'un atome de fluor d'une part (menant aux fragments HF_2C^+ et F) et d'hydrogène d'une autre part (menant aux fragments F_3C^+ et H), tous les fragments étant dans leurs états fondamentaux. Nous avons aussi déterminé l'énergie d'ionisation adiabatique de CF_3H à 13.96 eV avec la méthode (R)CCSD(T)/aug-cc-pV5Z-DK. Ces travaux serviront à interpréter des résultats expérimentaux obtenus au synchrotron en Chine.

Références

- [1] T. Ayari, NE. Jaidane, M. Mogren Al Mogren, J. S. Francisco, M. Hochlaf, *J. Chem Phys.*, 144, 234316 (2016).
- [2] Frandsen, B. N., P. O. Wennberg, H. G. Kjaergaard (2016), *Geophys. Res. Lett.*, 43, 11,146–11,155.

Résumé

Cette thèse a pour objectif d'étudier la photochimie et la réactivité en phase gazeuse des systèmes moléculaires de formules $[S,S,X,O]^q$ où $X=N,O$ et $q=-1$, ou 0 , ou $+1$ ou $+2$, de comprendre ces réactions à l'échelle moléculaire. Nous avons donc étudié la possibilité d'utilisation des $[S,S,N,O]^-$ comme donneur de NO dans un contexte thérapeutique. Nous avons aussi pu identifier les espèces $[O,S,S,O]$ dans l'atmosphère de Vénus. Nous avons montré que les espèces SS-XO ont une liaison centrale de faible énergie de dissociation qui est à l'origine de leur réactivité.

Abstract

This thesis aims to study the photochemistry and reactivity in the gaseous phase of molecular systems which formulas are $[S,S,X,O]^q$ where $X=N,O$ and $q=-1$, or 0 , or $+1$ or $+2$, to understand these reactions at a molecular scale. We thus have studied the possibility of using the $[S,S,N,O]^-$ species as NO donors in therapeutic context. We also have identified the $[O,S,S,O]$ species in Venus' atmosphere. We have shown that the SS-XO species have a weak, low dissociation energy central bond which is origin of their reactivity.

ANNEXES

Annexes

Tableau 1A: Energies de dissociation (en eV) des isomères tétratômiques [S, S, N, O]⁻ aux fragments atomiques et triatomiques. D_e correspond à des énergies de dissociations sans la correction ZPE, D₀ correspond aux énergies de dissociation avec la correction ZPE. Chaque isomère et chaque fragment ont été optimisés au niveau CCSD (T)/aug-cc-pV (X + d) Z (X = D, T, Q) et (R)CCSD (T)-F12/CC-pVXZ-F12 (X = D, T). Les extrapolations à la limite CBS sont aussi données.

Reaction	Méthode	Base	D _e (eV)	D ₀ (eV)
<i>cis</i> -OSNS ⁻ → O (³ P) + SNS ⁻ (1 ¹ A')	(R)CCSD(T)	aug-cc-pV(D+d)Z	4.32	4.22
		aug-cc-pV(T+d)Z	4.87	4.75
		aug-cc-pV(Q+d)Z	5.02	4.91
		CBS	5.10	5.00
		cc-pVDZ-f12	5.69	5.57
		cc-pVTZ-f12	5.51	5.39
		CBS	5.43	5.31
<i>cis</i> -OSNS ⁻ → O ⁻ (² P) + SNS (1 ² A')	(R)CCSD(T)	aug-cc-pV(D+d)Z	5.09	5.00
		aug-cc-pV(T+d)Z	5.52	5.43
		aug-cc-pV(Q+d)Z	5.65	5.55
		CBS	5.72	5.62
		cc-pVDZ-f12	6.30	6.20
		cc-pVTZ-f12	5.72	5.62
		CBS	5.48	5.38
<i>cis</i> -OSNS ⁻ → S (³ P) + NSO ⁻ (1 ¹ A')	(R)CCSD(T)	aug-cc-pV(D+d)Z	2.62	2.56
		aug-cc-pV(T+d)Z	2.82	2.76
		aug-cc-pV(Q+d)Z	2.91	2.85
		CBS	2.98	2.90
		cc-pVDZ-f12	3.48	3.41
		cc-pVTZ-f12	3.05	2.98
		CBS	2.87	2.80
<i>cis</i> -OSNS ⁻ → S ⁻ (² P) + NSO (1 ² A')	(R)CCSD(T)	aug-cc-pV(D+d)Z	3.76	3.69
		aug-cc-pV(T+d)Z	3.97	3.89
		aug-cc-pV(Q+d)Z	4.04	3.95
		CBS	4.08	3.99
		cc-pVDZ-f12	4.66	4.58
		cc-pVTZ-f12	4.10	4.02
		CBS	3.86	3.78
<i>trans</i> -OSNS ⁻ → O (³ P) + SNS ⁻ (1 ¹ A')	(R)CCSD(T)	aug-cc-pV(D+d)Z	4.13	4.04

		aug-cc-pV(T+d)Z	4.66	4.56
		aug-cc-pV(Q+d)Z	4.81	4.71
		CBS	4.89	4.79
	(R)CCSD(T)-F12	cc-pVDZ-f12	5.47	5.37
		cc-pVTZ-f12	5.30	5.20
		CBS	5.23	5.13
<i>trans</i> -OSNS ⁻ → O ⁻ (² P) + SNS (¹ A')	(R)CCSD(T)	aug-cc-pV(D+d)Z	4.90	4.83
		aug-cc-pV(T+d)Z	5.31	5.23
		aug-cc-pV(Q+d)Z	5.43	5.35
		CBS	5.50	5.42
	(R)CCSD(T)-F12	cc-pVDZ-f12	6.08	6.00
		cc-pVTZ-f12	5.50	5.42
		CBS	5.26	5.18
<i>trans</i> -OSNS ⁻ → S (³ P) + NSO ⁻ (¹ A')	(R)CCSD(T)	aug-cc-pV(D+d)Z	2.43	2.38
		aug-cc-pV(T+d)Z	2.61	2.56
		aug-cc-pV(Q+d)Z	2.70	2.65
		CBS	2.75	2.70
	(R)CCSD(T)-F12	cc-pVDZ-f12	3.26	3.21
		cc-pVTZ-f12	2.83	2.78
		CBS	2.65	2.60
<i>trans</i> -OSNS ⁻ → S ⁻ (² P) + NSO (¹ A')	(R)CCSD(T)	aug-cc-pV(D+d)Z	3.57	3.51
		aug-cc-pV(T+d)Z	3.76	3.69
		aug-cc-pV(Q+d)Z	3.82	3.76
		CBS	3.85	3.80
	(R)CCSD(T)-F12	cc-pVDZ-f12	4.45	4.38
		cc-pVTZ-f12	3.88	3.82
		CBS	3.64	3.58
<i>cis</i> -SSNO ⁻ → O (³ P) + SSN ⁻ (¹ A')	(R)CCSD(T)	aug-cc-pV(D+d)Z	3.81	3.71
		aug-cc-pV(T+d)Z	3.95	3.85
		aug-cc-pV(Q+d)Z	4.02	3.92
		CBS	4.06	3.96
	(R)CCSD(T)-F12	cc-pVDZ-f12	4.55	4.45
		cc-pVTZ-f12	4.13	4.03
		CBS	3.95	3.85
<i>cis</i> -SSNO ⁻ → O ⁻ (² P) + SSN (¹ A')	(R)CCSD(T)	aug-cc-pV(D+d)Z	5.44	5.33
		aug-cc-pV(T+d)Z	5.59	5.48
		aug-cc-pV(Q+d)Z	5.65	5.54
		CBS	5.69	5.57
	(R)CCSD(T)-F12	cc-pVDZ-f12	6.19	6.07

		cc-pVTZ-f12	5.67	5.56
		CBS	5.45	5.35
<i>cis</i> -SSNO ⁻ → S (³ P) + SNO ⁻ (1 ¹ A')	(R)CCSD(T)	aug-cc-pV(D+d)Z	2.75	2.69
		aug-cc-pV(T+d)Z	3.10	3.04
		aug-cc-pV(Q+d)Z	3.25	3.18
		CBS	3.34	3.26
	(R)CCSD(T)-F12	cc-pVDZ-f12	3.86	3.79
		cc-pVTZ-f12	3.41	3.34
		CBS	3.22	3.15
<i>cis</i> -SSNO ⁻ → S ⁻ (² P) + SNO (1 ² A')	(R)CCSD(T)	aug-cc-pV(D+d)Z	3.08	3.04
		aug-cc-pV(T+d)Z	3.29	3.25
		aug-cc-pV(Q+d)Z	3.38	3.34
		CBS	3.43	3.40
	(R)CCSD(T)-F12	cc-pVDZ-f12	4.04	4.00
		cc-pVTZ-f12	3.46	3.42
		CBS	3.22	3.18
<i>trans</i> -SSNO ⁻ → O (³ P) + SSN ⁻ (1 ¹ A')	(R)CCSD(T)	aug-cc-pV(D+d)Z	3.61	3.52
		aug-cc-pV(T+d)Z	3.73	3.65
		aug-cc-pV(Q+d)Z	3.80	3.71
		CBS	3.79	3.75
	(R)CCSD(T)-F12	cc-pVDZ-f12	4.32	4.24
		cc-pVTZ-f12	3.90	3.82
		CBS	3.72	3.64
<i>trans</i> -SSNO ⁻ → O ⁻ (² P) + SSN (1 ² A')	(R)CCSD(T)	aug-cc-pV(D+d)Z	5.24	5.14
		aug-cc-pV(T+d)Z	5.37	5.27
		aug-cc-pV(Q+d)Z	5.43	5.33
		CBS	5.47	5.37
	(R)CCSD(T)-F12	cc-pVDZ-f12	5.95	5.86
		cc-pVTZ-f12	5.44	5.35
		CBS	5.23	5.14
<i>trans</i> -SSNO ⁻ → S (³ P) + SNO ⁻ (1 ¹ A')	(R)CCSD(T)	aug-cc-pV(D+d)Z	2.55	2.50
		aug-cc-pV(T+d)Z	2.88	2.83
		aug-cc-pV(Q+d)Z	3.02	2.97
		CBS	3.10	3.05
	(R)CCSD(T)-F12	cc-pVDZ-f12	3.63	3.58
		cc-pVTZ-f12	3.18	3.13
		CBS	2.99	2.94
<i>trans</i> -SSNO ⁻ → S ⁻ (² P) + SNO (1 ² A')	(R)CCSD(T)	aug-cc-pV(D+d)Z	2.87	2.85
		aug-cc-pV(T+d)Z	3.07	3.04

		aug-cc-pV(Q+d)Z	3.16	3.13
		CBS	3.21	3.18
	(R)CCSD(T)-F12	cc-pVDZ-f12	3.81	3.78
		cc-pVTZ-f12	3.24	3.21
		CBS	3.00	2.97
<i>cis</i> -OSSN ⁻ → O (³ P) + SSN ⁻ (1 ¹ A')	(R)CCSD(T)	aug-cc-pV(D+d)Z	3.04	2.97
		aug-cc-pV(T+d)Z	3.42	3.34
		aug-cc-pV(Q+d)Z	3.52	3.44
		CBS	3.57	3.49
	(R)CCSD(T)-F12	cc-pVDZ-f12	4.16	4.08
		cc-pVTZ-f12	3.67	3.59
		CBS	3.46	3.38
<i>cis</i> -OSSN ⁻ → O ⁻ (² P) + SSN (1 ² A')	(R)CCSD(T)	aug-cc-pV(D+d)Z	4.67	4.59
		aug-cc-pV(T+d)Z	5.05	4.96
		aug-cc-pV(Q+d)Z	5.15	5.06
		CBS	5.20	5.11
	(R)CCSD(T)-F12	cc-pVDZ-f12	5.79	5.70
		cc-pVTZ-f12	5.22	5.12
		CBS	4.98	4.88
<i>cis</i> -OSSN ⁻ → N (⁴ S) + SSO ⁻ (1 ² A')	(R)CCSD(T)	aug-cc-pV(D+d)Z	2.10	2.02
		aug-cc-pV(T+d)Z	2.50	2.42
		aug-cc-pV(Q+d)Z	2.64	2.55
		CBS	2.72	2.62
	(R)CCSD(T)-F12	cc-pVDZ-f12	3.28	3.20
		cc-pVTZ-f12	2.80	2.71
			2.70	2.50
<i>trans</i> -OSSN ⁻ → O (³ P) + SSN ⁻ (1 ¹ A')	(R)CCSD(T)	aug-cc-pV(D+d)Z	2.95	2.89
		aug-cc-pV(T+d)Z	3.31	3.24
		aug-cc-pV(Q+d)Z	3.41	3.34
		CBS	3.47	3.40
	(R)CCSD(T)-F12	cc-pVDZ-f12	4.06	3.98
		cc-pVTZ-f12	3.57	3.50
		CBS	3.36	3.30
<i>trans</i> -OSSN ⁻ → O ⁻ (² P) + SSN (1 ² A')	(R)CCSD(T)	aug-cc-pV(D+d)Z	4.58	4.51
		aug-cc-pV(T+d)Z	4.95	4.87
		aug-cc-pV(Q+d)Z	5.04	4.96
		CBS	5.09	5.01
	(R)CCSD(T)-F12	cc-pVDZ-f12	5.69	5.60
		cc-pVTZ-f12	5.11	5.02

		CBS	4.87	4.78
<i>trans</i> -OSSN ⁻ → N (⁴ S) + SSO ⁻ (1 ² A')	(R)CCSD(T)	aug-cc-pV(D+d)Z	2.01	1.94
		aug-cc-pV(T+d)Z	2.40	2.32
		aug-cc-pV(Q+d)Z	2.53	2.45
		CBS	2.60	2.52
	(R)CCSD(T)-F12	cc-pVDZ-f12	3.18	3.11
		cc-pVTZ-f12	2.69	2.61
		CBS	2.48	2.40
<i>cyc</i> -SSNO ⁻ → S (³ P) + NSO ⁻ (1 ¹ A')	(R)CCSD(T)	aug-cc-pV(D+d)Z	0.02	-0.02
		aug-cc-pV(T+d)Z	0.24	0.20
		aug-cc-pV(Q+d)Z	0.33	0.30
		CBS	0.38	0.36
	(R)CCSD(T)-F12	cc-pVDZ-f12	0.87	0.84
		cc-pVTZ-f12	0.47	0.43
		CBS	0.30	0.26
<i>cyc</i> -SSNO ⁻ → S ⁻ (² P) + NSO (1 ² A')	(R)CCSD(T)	aug-cc-pV(D+d)Z	1.16	1.12
		aug-cc-pV(T+d)Z	1.38	1.33
		aug-cc-pV(Q+d)Z	1.45	1.41
		CBS	1.49	1.46
	(R)CCSD(T)-F12	cc-pVDZ-f12	2.06	2.01
		cc-pVTZ-f12	1.52	1.47
		CBS	1.29	1.24
<i>cyc</i> -SSNO ⁻ → S (³ P) + <i>cyc</i> -SNO ⁻ (1 ¹ A')	(R)CCSD(T)	aug-cc-pV(D+d)Z	3.49	3.46
		aug-cc-pV(T+d)Z	3.90	3.82
		aug-cc-pV(Q+d)Z	4.06	3.98
		CBS	4.15	4.08
	(R)CCSD(T)-F12	cc-pVDZ-f12	4.73	4.65
		cc-pVTZ-f12	4.55	4.47
		CBS	4.47	4.39
<i>cyc</i> -SSNO ⁻ → S ⁻ (² P) + <i>cyc</i> -SNO (1 ² A')	(R)CCSD(T)	aug-cc-pV(D+d)Z	2.55	2.54
		aug-cc-pV(T+d)Z	2.97	2.90
		aug-cc-pV(Q+d)Z	3.10	3.03
		CBS	3.17	3.11
	(R)CCSD(T)-F12	cc-pVDZ-f12	3.81	3.74
		cc-pVTZ-f12	3.48	3.42
		CBS	3.34	3.29
NS ₂ O ⁻ → O (³ P) + SNS ⁻ (1 ¹ A')	(R)CCSD(T)	aug-cc-pV(D+d)Z	3.46	3.32
		aug-cc-pV(T+d)Z	3.65	3.52
		aug-cc-pV(Q+d)Z	3.73	3.60

		CBS	3.78	3.65
	(R)CCSD(T)-F12	cc-pVDZ-f12	4.29	4.15
		cc-pVTZ-f12	4.16	4.02
		CBS	4.11	3.97
$\text{NS}_2\text{O}^- \rightarrow \text{O}^- (^2\text{P}) + \text{SNS} (1^2\text{A}')$	(R)CCSD(T)	aug-cc-pV(D+d)Z	4.22	4.11
		aug-cc-pV(T+d)Z	4.30	4.19
		aug-cc-pV(Q+d)Z	4.36	4.24
		CBS	4.40	4.27
	(R)CCSD(T)-F12	cc-pVDZ-f12	4.90	4.78
		cc-pVTZ-f12	4.36	4.25
		CBS	4.13	4.03
$\text{NS}_2\text{O}^- \rightarrow \text{S} (^3\text{P}) + \text{SNO}^- (1^1\text{A}')$	(R)CCSD(T)	aug-cc-pV(D+d)Z	2.33	2.23
		aug-cc-pV(T+d)Z	2.58	2.49
		aug-cc-pV(Q+d)Z	2.68	2.58
		CBS	2.74	2.63
	(R)CCSD(T)-F12	cc-pVDZ-f12	3.25	3.16
		cc-pVTZ-f12	2.81	2.72
		CBS	2.62	2.53
$\text{NS}_2\text{O}^- \rightarrow \text{S}^- (^2\text{P}) + \text{SNO} (1^2\text{A}')$	(R)CCSD(T)	aug-cc-pV(D+d)Z	2.65	2.58
		aug-cc-pV(T+d)Z	2.77	2.70
		aug-cc-pV(Q+d)Z	2.82	2.74
		CBS	2.85	2.76
	(R)CCSD(T)-F12	cc-pVDZ-f12	3.44	3.37
		cc-pVTZ-f12	2.87	2.79
		CBS	2.63	2.55
$\text{NS}_2\text{O}^- \rightarrow \text{S} (^3\text{P}) + \text{cyc-SNO}^- (1^1\text{A}')$	(R)CCSD(T)	aug-cc-pV(D+d)Z	5.23	5.13
		aug-cc-pV(T+d)Z	5.26	5.14
		aug-cc-pV(Q+d)Z	5.35	5.22
		CBS	5.41	5.27
	(R)CCSD(T)-F12	cc-pVDZ-f12	5.93	5.81
		cc-pVTZ-f12	5.78	5.65
		CBS	5.72	5.58
$\text{NS}_2\text{O}^- \rightarrow \text{S}^- (^2\text{P}) + \text{cyc-SNO} (1^2\text{A}')$	(R)CCSD(T)	aug-cc-pV(D+d)Z	4.28	4.22
		aug-cc-pV(T+d)Z	4.33	4.22
		aug-cc-pV(Q+d)Z	4.39	4.27
		CBS	4.43	4.30
	(R)CCSD(T)-F12	cc-pVDZ-f12	5.01	4.89
		cc-pVTZ-f12	4.71	4.59
		CBS	4.58	4.46

Tableau 2A: énergies de dissociation (en eV) des isomères tétratômiques [S, S, N, O]⁻ à des fragments diatomiques. D_e correspond à des énergies de dissociations sans la correction ZPE, D₀ correspond aux énergies de dissociation avec la correction ZPE. Chaque isomère et chaque fragment ont été optimisés au niveau CCSD (T)/aug-cc-pV (X + d) Z (X = D, T, Q) et CCSD (T)-F12/CC-pVXZ-F12 (X = D, T).

Reaction	Méthode	Base	D _e (eV)	D ₀ (eV)
<i>cis</i> -OSNS ⁻ → NS (X ² Π) + OS ⁻ (X ² Π)	(R)CCSD(T)	aug-cc-pVDZ	2.86	2.86
		aug-cc-pVTZ	3.19	3.09
		aug-cc-pVQZ	3.29	3.18
		CBS	3.35	3.23
		cc-pVDZ-F12	3.37	3.27
		cc-pVTZ-F12	3.35	3.24
		CBS	3.34	3.23
<i>cis</i> -OSNS ⁻ → NS ⁻ (X ³ Σ ⁻) + OS (X ³ Σ ⁻)	(R)CCSD(T)	aug-cc-pVDZ	2.74	2.63
		aug-cc-pVTZ	3.08	2.98
		aug-cc-pVQZ	3.21	3.10
		CBS	3.29	3.17
		cc-pVDZ-F12	3.30	3.19
		cc-pVTZ-F12	3.28	3.17
		CBS	3.27	3.16
<i>trans</i> -OSNS ⁻ → NS (X ² Π) + OS ⁻ (X ² Π)	(R)CCSD(T)	aug-cc-pVDZ	2.67	2.69
		aug-cc-pVTZ	2.98	2.90
		aug-cc-pVQZ	3.07	2.98
		CBS	3.12	3.03
		cc-pVDZ-F12	3.15	3.07
		cc-pVTZ-F12	3.13	3.04
		CBS	3.12	3.03
<i>trans</i> -OSNS ⁻ → NS ⁻ (X ³ Σ ⁻) + OS (X ³ Σ ⁻)	(R)CCSD(T)	aug-cc-pVDZ	2.55	2.46
		aug-cc-pVTZ	2.87	2.78
		aug-cc-pVQZ	2.99	2.90
		CBS	3.06	2.97
		cc-pVDZ-F12	3.08	2.99
		cc-pVTZ-F12	3.07	2.98
		CBS	3.07	2.98
<i>cis</i> -SSNO ⁻ → S ₂ ⁻ (X ² Π _g) + NO (X ² Π)	(R)CCSD(T)	aug-cc-pVDZ	1.17	1.07
		aug-cc-pVTZ	1.25	1.18
		aug-cc-pVQZ	1.29	1.22
		CBS	1.31	1.24

	(R)CCSD(T)-F12	cc-pVDZ-F12	1.39	1.32
		cc-pVTZ-F12	1.34	1.27
		CBS	1.32	1.25
<i>trans</i> -SSNO ⁻ → S ₂ ⁻ (X ² Π _g) + NO (X ² Π)	(R)CCSD(T)	aug-cc-pVDZ	0.96	0.88
		aug-cc-pVTZ	1.04	0.97
		aug-cc-pVQZ	1.07	1.01
		CBS	1.09	1.03
	(R)CCSD(T)-F12	cc-pVDZ-F12	1.16	1.10
		cc-pVTZ-F12	1.12	1.06
		CBS	1.10	1.04
<i>cis</i> -OSSN ⁻ → NS (X ² Π) + OS ⁻ (X ² Π)	(R)CCSD(T)	aug-cc-pVDZ	1.65	1.69
		aug-cc-pVTZ	1.96	1.89
		aug-cc-pVQZ	2.06	1.99
		CBS	2.12	2.05
	(R)CCSD(T)-F12	cc-pVDZ-F12	2.18	2.11
		cc-pVTZ-F12	2.13	2.06
		CBS	2.11	2.04
<i>cis</i> -OSSN ⁻ → NS ⁻ (X ³ Σ ⁻) + OS (X ³ Σ ⁻)	(R)CCSD(T)	aug-cc-pVDZ	1.52	1.45
		aug-cc-pVTZ	1.85	1.78
		aug-cc-pVQZ	1.98	1.90
		CBS	2.06	1.97
	(R)CCSD(T)-F12	cc-pVDZ-F12	2.11	2.03
		cc-pVTZ-F12	2.07	1.99
		CBS	2.05	1.97
<i>trans</i> -OSSN ⁻ → NS (X ² Π) + OS ⁻ (X ² Π)	(R)CCSD(T)	Aug-cc-pVDZ	1.56	1.61
		aug-cc-pVTZ	1.86	1.79
		aug-cc-pVQZ	1.95	1.89
		CBS	2.00	1.95
	(R)CCSD(T)-F12	cc-pVDZ-F12	2.08	2.02
		cc-pVTZ-F12	2.03	1.96
		CBS	2.01	1.93
<i>trans</i> -OSSN ⁻ → NS ⁻ (X ³ Σ ⁻) + OS (X ³ Σ ⁻)	(R)CCSD(T)	aug-cc-pVDZ	1.44	1.38
		aug-cc-pVTZ	1.75	1.68
		aug-cc-pVQZ	1.87	1.80
		CBS	1.94	1.87
	(R)CCSD(T)-F12	cc-pVDZ-F12	2.01	1.94
		cc-pVTZ-F12	1.97	1.90
		CBS	1.95	1.88
NS ₂ O ⁻ → S ₂ ⁻ (X ² Π _g) + NO (X ² Π)	(R)CCSD(T)	aug-cc-pVDZ	0.74	0.61

		aug-cc-pVTZ	0.73	0.63
		aug-cc-pVQZ	0.73	0.62
		CBS	0.73	0.61
	(R)CCSD(T)-F12	cc-pVDZ-F12	0.78	0.68
		cc-pVTZ-F12	0.75	0.64
		cc-pVQZ-F12	0.73	0.63
		CBS	0.72	0.62

Tableau 3A : Paramètres géométriques optimisés (distances en Bohr, angles en degrés) des différents isomères de [S,S,N,O] neutres calculés par Ayari *et al.* au niveau CCSD(T)/CBS et CCSD(T)-F12/CBS. Les différents paramètres géométriques sont définis dans la Figure 7.

[25]

Méthode	R ₁	R ₂	R ₃	θ ₁	θ ₂	θ ₃
cis-OSNS						
RCCSD(T)	2,747	2,921	3,015	116,6	135,4	0,0
RCCSD(T)-F12	2,752	2,922	3,013	116,4	135,5	0,0
trans-OSNS						
RCCSD(T)	2,739	2,918	2,980	113,6	145,3	180,0
RCCSD(T)-F12	2,743	2,920	2,980	113,7	145,1	180,0
cis-SSNO						
RCCSD(T)	2,169	4,083	3,612	107,9	96,6	0,0
RCCSD(T)-F12	2,167	4,098	3,601	107,4	96,2	0,0
trans-SSNO						
RCCSD(T)	2,198	3,766	3,651	113,9	98,8	180,0
RCCSD(T)-F12	2,199	3,763	3,637	113,7	100,2	180,0
cyc-SSNO						
RCCSD(T)	2,568	3,279	3,551	68,8	111,8	102,9
RCCSD(T)-F12	2,570	3,288	3,555	68,9	111,7	102,8
NS₂O						
RCCSD(T)	3,162	3,162	2,296	105,7	127,1	180,0
RCCSD(T)-F12	3,162	3,162	2,296	106,8	126,4	180,0
cis-OSSN						
RCCSD(T)	2,792	4,444	2,792	96,4	104,3	0,0
RCCSD(T)-F12	2,798	4,491	2,791	95,1	102,7	0,0
trans-OSSN						
RCCSD(T)	2,803	4,353	2,791	100,9	116,5	180,0
RCCSD(T)-F12	2,814	4,362	2,787	98,9	117,9	180,0