



UNIVERSITÉ DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE
ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES FONDAMENTALES - SANTÉ N619

FACULTÉ DES SCIENCES DE TUNIS (FST)
ÉCOLE DOCTORALE MATHÉMATIQUES, INFORMATIQUE, SCIENCES ET TECHNOLOGIES DES MATÉRIAUX

THÈSE EN CO-TUTELLE

Pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Reims Champagne-Ardenne

Discipline : Physique
Spécialité : Physique moléculaire

ET

Docteur de la Faculté des Sciences de Tunis

Discipline : Physique
Présentée et soutenue publiquement par

Olfa FERCHICHI

Le 28 Septembre 2020

Étude des propriétés structurales et spectroscopiques de peroxydes aux niveaux DFT et ab initio

JURY

Manef ABDERRABBA

Jean Christophe TREMBLAY

Halima MOUHIB

Hassen GHALILA

Alexander ALIJAH

Najoua DERBEL

Thibaud COURTS

Professeur à l'Université de Carthage

Professeur à l'Université de Lorraine

Maître de conférences à l'Université Gustave Eiffel

Professeur à l'Université de Tunis El Manar

Professeur à l'Université de Reims

Professeur à la Faculté des Sciences de Bizerte

Maître de conférences à l'Université de Reims

Rapporteur

Rapporteur et Président du Jury

Examinatrice

Examinateur

Directeur de thèse

Directrice de thèse

Membre invité



Dédicaces

Je dédie cette thèse :

À mes très chers parents Mohammed et Latifa,

Loin de vous, votre soutien et votre encouragement m'ont toujours donné de la force pour persévérer et pour prospérer dans la vie.

À mes sœurs et mon frère,

Je vous remercie énormément pour tous les efforts que vous avez fait pour moi et les soutiens moraux dont j'ai pu bénéficier.

À mon cher mari Johan TARAPEY

Merci pour tes encouragements, tu as toujours su trouver les mots qui conviennent pour me remonter la morale dans les moments pénibles, grâce à toi j'ai pu surmonter toutes les difficultés.

À tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

Remerciements

*Tout d'abord, j'exprime mes profonds remerciements à mon directeur de thèse **Pr. Alexander ALIJAH**, Professeur à l'Université de Reims Champagne-Ardenne, pour la confiance et l'aide qu'il m'a toujours témoigné depuis qu'il a accepté de m'encadrer dans ma thèse, d'évaluer et de juger mon travail, pour ses conseils et sa qualité humaine distinguée et pour l'attention qu'il a bien voulu apporter à ma thèse à divers stades de son élaboration. Je lui adresse alors mon profond respect pour avoir guidé les premiers pas de ma carrière. Je n'oublie jamais ses efforts pour que ma thèse se passe dans les meilleures conditions.*

*Je remercie énormément ma directrice de thèse **Mme Najoua DERBEL**, Maître de conférences à la Faculté des Sciences de Bizerte, pour m'avoir acceptée dans son groupe de recherche et m'a donné la confiance qui m'a permis ainsi de partir vers des nouveaux horizons. Je lui adresse aussi mon profond respect pour avoir dirigé mon travail, pour son assistance et sa disponibilité, pour tous les encouragements, les remarques, les suggestions et les soutiens continus et pour l'intérêt qu'elle a manifesté pour mon travail.*

*J'exprime mes profonds remerciements à mon co-encadrant de thèse, **M. Thibaud COURS**, Maître de conférences à l'Université de Reims Champagne-Ardenne, pour ses aides et ses conseils tout au long de ma thèse et surtout de m'avoir formé à l'utilisation du code de dynamique non-adiabatique Newton-X.*

*Je remercie encore le directeur de laboratoire LSAMA, **Pr. Nejmeddine JAIDANE** pour tous les efforts qu'il a fournis pour moi.*

*J'adresse les plus vifs remerciements à **Mme Halima MOUHIB**, Maître de conférences à l'Université Paris Est et **M. Jean Christophe TREMBLAY**, professeur à l'Université de Lorraine, qui ont accepté de juger en tant qu'examinatrice et rapporteur de ce manuscrit, à **M. Hassen GHALILA** et **M. Manef ABDERRABBA** qui m'ont fait l'honneur d'être membres de mon jury de thèse.*

*Je remercie également mes collègues du laboratoire GSMA, **Chehem Mohamed Ibrahim** et **Mohamed Ahmed Khaireh**, pour leurs aides et leurs soutiens tout au long de ma thèse.*

« Faire une thèse est un moment unique dans la vie. Les difficultés que l'on rencontre sont telles qu'on ne les oublie jamais : Il faut résister, s'isoler, travailler dans la nuit, seul comme un naufragé au milieu de l'océan, sans secours, sans boussole mais à force de travail et d'acharnement, on parvient un jour à mettre pieds sur terre »

Chehem Watta

Table des matières

Introduction générale	9
I Méthodes de chimie théorique	11
1 Introduction	12
2 Équations et principes fondateurs	12
2.1 Équation de Schrödinger	12
2.2 Approximation de Born-Oppenheimer	13
2.3 Résolution de l'équation de Schrödinger électronique	14
2.4 Méthodes vibrationnelles	31
II La structure de diméthyl peroxyde en phase gazeuse	34
1 Introduction	35
2 Description de la géométrie du système	35
3 Littérature du système étudié	36
4 Résultats et discussion	38
4.1 Calculs théoriques du potentiel de torsion	38
4.2 Étude des paramètres structuraux des configurations <i>cis</i> et <i>trans</i>	41
4.3 Spectres infrarouge et de photoionisation	42
4.4 Structure dynamique	49
5 Conclusion	58
6 Publication	59
7 Research Highlight en Advances in Engineering	66
III Caractérisation théorique précise du difluorure de dioxygène (FOOF)	69

1	Introduction	70
2	Description de la géométrie du système	70
3	Paramètres structuraux de la molécule FOOF	71
3.1	Littérature du système étudié	71
3.2	Résultats et discussion	72
4	Spectre infrarouge	78
5	Spectre ultraviolet	80
5.1	Analyse de spectre UV	82
6	Conclusion	84
7	Publication	85
IV	Étude ab initio très précise de peroxyde de chlore (ClOOC1), chlorure de chloryle (ClClO₂) et chlore chlorite (ClOClO)	92
1	Introduction	93
2	Peroxyde de chlore (ClOOC1)	95
2.1	Littérature du système étudié	97
2.2	Résultats et discussion	98
3	Chlorure de chloryle (ClClO₂)	116
3.1	Structure d'équilibre	116
3.2	Fréquences harmoniques et anharmoniques du chlorure de chloryle	118
3.3	Spectre UV et chemin de dissociation du chlorure de chloryle	118
4	Chlore chlorite (ClOClO)	121
4.1	Structure d'équilibre	121
4.2	Fréquences harmoniques et anharmoniques de chlore chlorite	123
4.3	Spectre UV et chemin de dissociation de chlore chlorite	123
5	Conclusion	127

6 Publication	129
Conclusion générale	141
Production Scientifique	144

Table des figures

1	Exemple de répartition possible des électrons pour les excitations virtuelles simples, doubles et triples.	17
2	Représentation schématique du déterminant de Slater de HF et de quelques déterminants excités, de 6 électrons dans 7 OMs.	21
3	Représentation schématique d'un espace CASSCF.	23
4	Approximation d'une fonction de Slater (STO) par une, deux, trois et quatre gaussiennes (GTO).	25
5	Structure géométrique du diméthyl peroxyde.	35
6	Potentiel de torsion du diméthyl peroxyde obtenu par Haas et Oberhammer en 1984.	37
7	Potentiel de torsion du diméthyl peroxyde obtenu par Oberhammer en 2015.	38
8	Variation de l'énergie relative du diméthyl peroxyde en fonction de l'angle dièdre COOC obtenue avec la méthode MP2 et avec différentes bases.	39
9	Variation de l'énergie relative du diméthyl peroxyde en fonction de l'angle dièdre COOC obtenue avec différentes méthodes et la base AVTZ.	40
10	Variation de l'énergie relative du diméthyl peroxyde en fonction de l'angle dièdre COOC obtenue avec la méthode MP2/AVTZ.	40
11	Configuration <i>trans</i> de la molécule du diméthyl peroxyde.	41
12	Configuration <i>cis</i> de la molécule du diméthyl peroxyde.	41
13	Différents modes normaux de vibration d'une molécule.	43
14	Spectre infrarouge calculé avec la méthode MP2/aug-cc-pVTZ du diméthyl peroxyde.	44
15	Corrélation graphique des fréquences théoriques et expérimentales du diméthyl peroxyde.	46
16	Spectre Raman obtenu avec la méthode MP2/AVTZ du diméthyl peroxyde.	47
17	Diagramme d'énergie des orbitales du diméthyl peroxyde obtenu par Kimura et Osafune.	48
18	Variation des distances intermoléculaires obtenue par la fonction de distribution radiale du diméthyl peroxyde.	49
19	Illustration des représentations de la structure du diméthyl peroxyde en termes des coordonnées internes et des coordonnées locales orthogonales.	50
20	Représentation de la structure du diméthyl peroxyde en termes des coordonnées locales orthogonales.	51
21	L'angle de torsion du diméthyl peroxyde.	52

22	Potentiel de torsion du diméthyl peroxyde en fonction des angles dièdres dans les deux systèmes de coordonnées.	53
23	Moment dipolaire du diméthyl peroxyde en fonction de l'angle de torsion ϕ	55
24	Matrice du moment dipolaire du diméthyl peroxyde.	55
25	Spectre rotationnel théorique entre l'état fondamental et le premier état excité du diméthyl peroxyde.	56
26	Spectre rotationnel théorique entre le premier et le deuxième état excité du diméthyl peroxyde.	57
27	Structure géométrique de difluorure de dioxygène.	70
28	Structure expérimentale de difluorure de dioxygène.	71
29	Énergie potentielle de la molécule FOOF en fonction de longueur de liaison O-O avec les autres coordonnées internes optimisées.	74
30	Énergie potentielle de la molécule FOOF en fonction de longueur de liaison O-F avec les autres coordonnées internes optimisées.	74
31	Représentation 2D de la surface de l'énergie potentielle de FOOF obtenue avec la méthode CCSD(T)/AVTZ.	75
32	Potentiel de torsion de FOOF calculé au niveau MRCI/AVTZ avec toutes les autres coordonnées optimisées.	76
33	Configurations <i>cis</i> de difluorure de dioxygène.	77
34	Configurations <i>trans</i> de difluorure de dioxygène.	77
35	Spectre infrarouge expérimental de difluorure de dioxygène.	78
36	Spectre infrarouge de difluorure de dioxygène calculé aux niveaux de la méthode vibrationnelle VSCF.	79
37	Spectre infrarouge de difluorure de dioxygène calculé aux niveaux de la méthode vibrationnelle VCI.	79
38	Spectre UV de difluorure de dioxygène obtenu avec la méthode MP2 et les fonctionnelles B3LYP et M06-2X avec l'ensemble de base AVTZ.	80
39	Comparaison entre le spectre UV théorique et expérimental de FOOF	81
40	Spectre UV calculé au niveau B3LYP/AVTZ de FOOF.	82
41	Visualisation des orbitales moléculaires de FOOF obtenues avec la méthode B3LYP/AVTZ.	84
42	Structure de l'atmosphère.	93
43	Destruction de la couche d'ozone.	95
44	Structure géométrique du peroxyde de chlore.	97
45	Énergie potentielle de ClOOCl en fonction de longueur de liaison O-O avec les autres coordonnées internes optimisées.	101

46	Énergie potentielle de ClOOCl en fonction de longueur de liaison O-Cl avec les autres coordonnées internes optimisées	101
47	Représentation 2D de la surface de l'énergie potentielle de ClOOCl obtenue avec la méthode CCSD(T)/AVTZ.	102
48	Potentiel de torsion de la molécule ClOOCl obtenus avec différentes méthodes. Les autres coordonnées internes sont optimisées.	104
49	Spectre UV expérimental de ClOOCl.	106
50	Spectres UV du peroxyde de chlore obtenus avec les fonctionnelles B3LYP, M06-2X, M05-2X, PBE1, WB97XD et M06-L et la base AVTZ.	106
51	Comparaison du spectre UV expérimental et calculé du peroxyde de chlore.107	
52	Comparaison du spectre UV expérimental et calculé du peroxyde de chlore. Le spectre calculé a été décalé de 14 nm.	108
53	Spectre UV-VIS calculé au niveau M05-2X/AVTZ du peroxyde de chlore. 108	
54	Visualisation des orbitales moléculaires obtenus au niveau M05-2X/AVTZ du peroxyde de chlore.	110
55	Décomposition du spectre UV de ClOOCl en termes des états électroniques. Le spectre est décalé de 14 nm.	111
56	Chemin de décomposition de ClOOCl sur le cinquième état excité singulet.112	
57	Chemin de décomposition de ClOOCl sur le quatrième état excité singulet.112	
58	Chemin de décomposition de ClOOCl sur le troisième état excité singulet. 113	
59	Chemin de décomposition de ClOOCl sur le deuxième état excité singulet.113	
60	Chemin de décomposition de ClOOCl sur le premier état excité singulet. 114	
61	Décomposition de ClOOCl sur le quatrième et le cinquième état excité singulet par Kaledin et Morokuma.	115
62	Structure géométrique du chlorure de chloryle.	116
63	Spectre UV expérimental du chlorure de chloryle.	119
64	Comparaison entre le spectre UV théorique et expérimental du chlorure de chloryle.	119
65	Chemin de décomposition de ClClOO sur le quatrième état excité singulet.	120
66	Structure géométrique du chlore chlorite.	121
67	Spectre UV obtenu avec la fonctionnelle M05-2X/AVTZ du chlore chlorite.124	
68	Spectre UV en termes d' états excités du chlore chlorite.	124
69	Chemin de décomposition de ClOCIO sur le troisième état excité singulet. 125	
70	Chemin de décomposition de ClOCIO sur le premier état excité singulet. 126	

Liste des tableaux

1	Différentes fonctionnelles rencontrées dans la littérature.	31
2	Comparaison des paramètres structuraux et les énergies de la configuration <i>trans</i> la plus stable avec les données expérimentales du diméthyl peroxyde.	42
3	Paramètres structuraux et les énergies de la configuration <i>cis</i> du diméthyl peroxyde.	43
4	Comparaison des fréquences harmoniques théoriques et expérimentales du diméthyl peroxyde.	45
5	Comparaison de l'énergie d'ionisation verticale des orbitales HOMO et HOMO-1 observée et théorique (HF/aug-cc-pVTZ) pour deux différents valeurs de l'angle dièdre du diméthyl peroxyde.	48
6	Niveaux d'énergies de torsion E_v ainsi que les valeurs moyennes de l'angle dièdre, de la distance $R_{C\dots C}$, du moments dipolaires et des populations relatives x_v à $T = -30^\circ\text{C}$ du diméthyl peroxyde.	54
7	Constantes rotationnelles en fonction des états de torsion v	56
8	Paramètres structuraux de la géométrie FOOF obtenus avec différentes méthodes et ensembles de base.	73
9	Distances théoriques O-O et O-F de la molécule FOOF, calculées aux niveaux des méthodes VSCF et VMP2 avec différentes méthodes <i>ab initio</i> , et la comparaison avec des données expérimentales par Jackson.	75
10	Affectation et comparaison des fréquences théoriques et expérimentales de FOOF.	78
11	Comparaison des sections efficaces de l'absorption UV théorique et expérimentale de FOOF à 215 nm.	81
12	Analyse du spectre d'absorption UV théorique pour les transitions de l'état fondamental électronique de la molécule FOOF calculé avec la méthode B3LYP/AVTZ.	83
13	Calcul des paramètres structuraux de la géométrie ClOOCl avec différentes méthodes et bases pour comparer avec les données expérimentales de Birk et ses collaborateurs.	99
14	Distances théoriques O-O et O-Cl de la molécule ClOOCl, calculées aux niveaux des méthodes vibrationnelles VSCF et VMP2 avec différentes méthodes <i>ab initio</i> , et la comparaison avec les données expérimentales par Birk.	103
15	Comparaison des barrières théoriques V_{trans} et V_{cis} avec ceux trouvées dans l'expérience de ClOOCl.	104

16	Affectation et comparaison des fréquences théoriques CCSD(T) et expérimentales de ClOOCl. A et B sont les représentations symétriques et antisymétriques de groupe ponctuel C_2	105
17	Comparaison de la section efficace σ d'absorption UV théorique et expérimentale de ClOOCl. Les données expérimentales proviennent du dernier rapport du JPL.	107
18	Analyse du spectre d'absorption UV théorique pour les transitions de l'état fondamental électronique de la molécule ClOOCl calculé avec la méthode M05-2X/AVTZ.	109
19	Diagramme de corrélation entre les états du ClOOCl et des états des fragments.	114
20	Stabilité des isomères ClClO ₂ et ClOOCl. E est l'énergie électronique, E_0 est l'énergie vibrationnelle au point zéro et Δ est la correction d'anharmonicité de l'énergie de point zéro, $\Delta = E_0(\text{VMP2}) - E_0(\text{harmonique})$ calculée avec la méthode VMP2.	117
21	Affectation et comparaison des fréquences théoriques CCSD(T) et CCSD(T)-F12 et expérimentales du chlorure de chloryle.	118
22	Analyse du spectre d'absorption UV théorique pour les transitions de l'état fondamental électronique de la molécule ClClOO calculé avec la méthode B3LYP/AVTZ	120
23	Caractérisation de l'isomère métastable ClOCIO. Calculs des paramètres géométriques aux niveaux CCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ-DK et CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-F12.	122
24	Comparaison des fréquences harmoniques et anharmoniques de ClOCIO aux niveaux CCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ-DK et CCSD(T)-F12/VTZ-F12 avec des fréquences expérimentales de chlore chlorite.	123
25	Analyse du spectre d'absorption UV théorique pour les transitions de l'état fondamental électronique de l'isomère ClOCIO calculé avec la méthode M05-2X/AVTZ.	125

Introduction générale

Les peroxydes sont omniprésents et représentent des espèces chimiques importantes en chimie organique, inorganique et en biologie. Ils sont utilisés dans des nombreux procédés industriels de synthèses organiques et inorganiques, telles que les réactions d'oxydation ou de polymérisation et jouent un rôle important dans la chimie atmosphérique.

Ils sont très connus par la présence de deux atomes d'oxygène voisins liés entre eux (-O-O-), constituant le groupement "peroxy". C'est ce groupe chimique qui rend les peroxydes très utiles mais aussi très dangereux, comme par exemple le peroxyde de chlore (ClOOCl). Celui-ci se forme dans la stratosphère lors de la dissociation des composées chlorofluorocarbonées (CFC) et participe à la destruction de la couche d'ozone en raison de la libération de l'atome de chlore. Les chercheurs Paul Crutzen [1], Mario J. Molina et F. Sherwood Rowland [2] ont été récompensés d'un prix Nobel en 1995 pour leurs travaux sur la chimie atmosphérique, particulièrement sur la formation et la décomposition de l'ozone [3].

Parmi ces peroxydes, on trouve ceux qui sont formés dans l'atmosphère par les activités humaines constituant un problème majeur pour l'environnement et la santé publique. La connaissance des propriétés structurales et des réactivités de ces composés est donc très importante afin d'établir des méthodes pour minimiser leurs impacts. Les peroxydes constituent une classe de composés chimiques qui peuvent être très difficiles à décrire avec précision par des méthodes *ab initio*. Cela vaut en particulier pour trois molécules, le diméthyl-peroxyde (CH_3OOCH_3), le difluorure de dioxygène (FOOF) et le peroxyde de chlore (ClOOCl), comme le souligne Oberhammer [4] en 2015 dans son article de synthèse "structures en phase gazeuse des peroxydes : expériences et problèmes de calcul". Jusqu'à présent, ces trois molécules ont défié toute description théorique précise pendant des nombreuses décennies à cause de leurs structures qui restent toujours incompréhensibles pour les théoriciens. Tout cela nous a motivé à étudier ces molécules afin de trouver une explication claire pour toutes les incohérences mal connues.

Cette thèse est composée de quatre chapitres :

Dans le premier chapitre, nous présentons un certain nombre des méthodes de chimie quantique largement utile pour résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps. Après avoir présenté l'approximation de Born-Oppenheimer, nous détaillons d'un part les méthodes Hartree-Fock et post-Hartree-Fock nécessaires et d'autre part la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), pour la résolution du problème électronique. Certaines molécules effectuent un mouvement vibrationnel de grande amplitude sur une surface d'énergie potentielle très plate donc la moyenne vibrationnelle de la structure d'équilibre est nécessaire. Nous pouvons l'obtenir en utilisant des méthodes vibrationnelles VSCF, VCI et VMP2 présentés dans ce chapitre.

Le deuxième chapitre constitue une investigation très importante de la structure du diméthyl peroxyde qui représente une ambiguïté au niveau de l'angle de torsion C-O-O-C. Ce dernier est une question de débat entre les expérimentateurs et les théoriciens qui n'ont pas réussi à donner une définition unique pour cette structure. Dans ce présent travail, plusieurs méthodes *ab initio* ont été utilisées pour calculer le potentiel de torsion et la structure dynamique du diméthyl peroxyde ainsi qu'un calcul de spectres UV et

IR réalisés afin de montrer que le désaccord entre les théoriciens et les expérimentateurs est due à une structure dynamique avec un mouvement de torsion très lent.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de la molécule du difluorure de dioxygène (FOOF) qui a défié toute description théorique précise pendant de nombreuses décennies. Cette molécule se caractérise par une géométrie d'équilibre très inhabituelle, avec une très grande longueur de liaison O-F et une très petite longueur de liaison O-O. Dans ce chapitre, nous allons étudier cette structure en utilisant différentes méthodes *ab initio* de haut niveau et des bases appropriées, nous allons aussi montrer que la moyenne vibratoire de la structure d'équilibre est nécessaire tant la molécule effectue un mouvement vibrationnel de grande amplitude sur une surface d'énergie potentielle très plate. Les méthodes vibrationnelles VMP2 et VSCF ont été utilisées pour calculer la structure moyennée par la vibration.

Depuis la découverte du trou dans la couche d'ozone en 1985, plusieurs scientifiques ont fait de grands efforts pour comprendre le mécanisme de destruction d'ozone et ont cherché les moyens permettant de le prévenir. L'une des causes est dû à la formation des certains composés halogènes émis par les industries. **Dans le quatrième chapitre**, nous nous intéressons à l'étude de trois isomères de Cl_2O_2 , le chlorure de chloryle ClClO_2 , chlorine chlorite (ClOClO) et le peroxyde de chlore (ClOOCl) car à ce jour, les travaux théoriques des paramètres structuraux et des spectres UV de ces isomères ne reproduisent pas avec précision les résultats expérimentaux. Donc dans ce chapitre, nous allons calculer la structure géométrique de trois isomères en tenant compte de la moyenne vibrationnelle. Elles sont maintenant proches des données expérimentales. Aussi, nous allons calculer et identifier les spectres UV de ces trois isomères afin de montrer les mécanismes de décomposition dans la stratosphère.

Ce manuscrit est clôturé par une conclusion générale et une liste bibliographique.

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés dans le cadre d'une thèse en cotutelle entre le Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique de l'Université de Reims Champagne-Ardenne (GSMA) et le Laboratoire de Spectroscopie Atomique, Moléculaire et Applications (LSAMA) de la Faculté des Sciences de Tunis. Pendant ma thèse, les calculs ont été soumis dans un supercalculateur au Centre HPC ROMEO de l'Université de Reims Champagne-Ardenne et au CRIANN (Centre des Ressources Informatiques et Applications Numériques de Normandie).

Chapitre I

Méthodes de chimie théorique

Sommaire

1	Introduction	12
2	Équations et principes fondateurs	12
2.1	Équation de Schrödinger	12
2.2	Approximation de Born-Oppenheimer	13
2.3	Résolution de l'équation de Schrödinger électronique	14
2.3.1	Méthode de Hartree-Fock	14
2.3.2	Méthodes post-Hartree-Fock	17
2.4	Méthodes vibrationnelles	31
2.4.1	Vibrational Self Consistent Field (VSCF)	31
2.4.2	La théorie Møller-Plesset vibrationnelle (VMP2)	32
2.4.3	Méthode d'interaction de configuration vibrationnelle (VCI)	32

1 Introduction

La chimie quantique est apparue comme une approche puissante pour traiter les problèmes liés aux systèmes moléculaires. Elle est dédiée au calcul des propriétés structurales, énergétiques et réactionnelles des molécules permettant de déterminer respectivement : la géométrie, les fréquences de vibration, les énergies de liaison et d'excitation, les barrières d'activation et les liaisons chimiques. Les codes de chimie quantique incorporent des nombreuses méthodes qui permettent la résolution de l'équation de Schrödinger. Dans ce chapitre, nous allons présenter les méthodes théoriques de calculs de chimie quantique que nous avons utilisé au cours de notre travail.

Nous aborderons les deux grandes familles de calculs quantiques : la première dite “*ab initio*” constituée de l'approximation de Hartree-Fock et le traitement de la corrélation électronique et la deuxième dite “la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)”. Enfin, nous présenterons les méthodes vibrationnelles VSCF, VCI et VMP2.

2 Équations et principes fondateurs

2.1 Équation de Schrödinger

Les méthodes de la chimie quantique sont basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger afin de déterminer la fonction d'onde et l'énergie d'une molécule [5]. La formule générale de cette équation pour un état stationnaire (indépendante du temps) est écrite sous la forme suivante :

$$\hat{H}_{tot}\Psi_{tot}(\vec{r}; \vec{R}) = E_{tot}\Psi_{tot}(\vec{r}; \vec{R}) \quad (1)$$

où \hat{H} est l'hamiltonien d'un système constitué de n électrons de masse m_e et de N noyaux de masses M_α décrits par les vecteurs de position \vec{r} et \vec{R} , respectivement. E_{tot} est l'énergie du système et $\Psi_{tot}(\vec{r}; \vec{R})$ est la fonction d'onde totale indépendante du temps.

Pour un système moléculaire, l'opérateur hamiltonien total \hat{H}_{tot} , s'écrit comme la somme d'opérateurs d'énergies cinétiques et potentielles des noyaux et des électrons.

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

où les opérateurs d'énergies cinétiques sont définis comme suit :

$$\hat{T}_N = - \sum_{\alpha=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \Delta_\alpha \rightarrow \text{énergie cinétique des noyaux}$$

$$\hat{T}_e = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i \rightarrow \text{énergie cinétique des électrons}$$

et où les termes de potentiel coulombien sont exprimés par

$$\hat{V}_{NN} = \sum_{\alpha} \sum_{\alpha>\beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{R_{\alpha\beta}} \rightarrow \text{répulsion électrostatique noyaux - noyaux}$$

$$\hat{V}_{Ne} = - \sum_i \sum_\alpha \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} \rightarrow \text{attraction électrostatique électrons - noyaux}$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_j \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \rightarrow \text{répulsion électrostatique électrons - électrons}$$

avec r_{ij} la distance entre les électrons i et j , e la charge élémentaire, $r_{i\alpha}$ la distance entre l'électron i et le noyau α , Z_α le numéro atomique du noyau α , $R_{\alpha\beta}$ la distance entre les noyaux α et β et Δ_i et Δ_α les opérateurs laplacien relatifs à l'électron i et au noyau α , respectivement.

On utilisera par la suite les notations en unité atomiques. Dans ce système d'unités $m_e = 1$, $e = 1$, $\hbar = 1$ et $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$. Grâce à l'utilisation des unités atomiques, l'hamiltonien s'écrit sous la forme suivante :

$$H = - \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{2M_\alpha} \Delta_\alpha - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \Delta_i + \sum_{\alpha} \sum_{\alpha>\beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} - \sum_i \sum_{\alpha} \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (3)$$

La résolution exacte de l'équation (3) de Schrödinger n'est possible que pour les systèmes hydrogénoïdes (à un électron). Dans tous les autres cas, il faut donc recourir à des approximations afin d'approcher la solution exacte de cette équation.

2.2 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [6] joue un rôle essentiel dans les calculs de structure électroniques. Cette approximation est basée sur le fait que la masse des noyaux est beaucoup plus grande que celles des électrons. Même pour le noyau le plus léger, un proton, sa masse est environ 2000 fois supérieure à celle de l'électron. Ainsi, les noyaux se déplacent beaucoup plus lentement que les électrons. Par conséquent, dans de nombreux cas, on peut considérer que les électrons se déplacent dans le champ moyen créé par les noyaux fixes.

On peut donc découpler approximativement le mouvement des électrons de celui des noyaux. Sous l'approximation de Born-Oppenheimer, le premier terme de l'équation (3) est négligé pour décrire une équation pour les électrons, et le troisième terme, la répulsion entre les noyaux, peut être traité comme un terme constant. Les termes restants dans l'équation (3) sont appelés le Hamiltonien électronique (\hat{H}_e).

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{Ne}(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) + \hat{V}_{NN}(\vec{R}) \quad (4)$$

d'où

$$\hat{H}_e = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \Delta_i - \sum_i \sum_{\alpha} \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} + V_{NN}(\vec{R}) \quad (5)$$

L'équation de Schrödinger impliquant l'hamiltonien électronique est,

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (6)$$

Ψ_e est la fonction d'onde électronique qui décrit le mouvement des électrons et dépend explicitement des coordonnées électroniques (\vec{r}) mais paramétriquement des coordonnées

nucléaires (\vec{R}) à cause de la dépendance du terme V_{Ne} et du terme V_{NN} en \vec{R} dans l'hamiltonien électronique H_e . Alors, la solution de l'équation de Schrödinger électronique s'écrit comme suit :

$$\hat{H}_e(\vec{r}; \vec{R})\Psi_e(\vec{r}; \vec{R}) = E_e(\vec{R})\Psi_e(\vec{r}; \vec{R}) \quad (7)$$

$E_e(\vec{R})$ est la surface d'énergie potentielle. L'approximation de Born-Oppenheimer permet d'écrire la fonction d'onde totale sous la forme du produit d'une fonction d'onde électronique par la fonction d'onde nucléaire :

$$\Psi_{BO}(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_e(\vec{r}; \vec{R})\Psi_{nucl}(\vec{R}) \quad (8)$$

L'hamiltonien total du système s'écrit comme la somme d'un hamiltonien électronique H_e et l'opérateur énergie cinétique pour les noyaux T_N (négligé dans l'équation (4)).

$$H = H_e + T_N \quad (9)$$

En assemblant les équations (7), (8) et (9), l'opérateur à l'approximation Born- Oppenheimer du système en fonction des positions R des noyaux figés s'écrit :

$$H_N = T_N + E_e(\vec{R}) \quad (10)$$

$E_e(\vec{R})$: la surface d'énergie potentielle électronique qui est traitée comme une énergie potentielle pour le mouvement des noyaux.

2.3 Résolution de l'équation de Schrödinger électronique

Généralement, l'équation de Schrödinger électronique (7) n'admet pas de solutions analytiques. Les difficultés à résoudre pour cette équation réside dans l'interaction électron-électron, V_{ee} qui inclut tous les effets quantiques des électrons et ainsi que dans la présence du terme de répulsion coulombienne (terme en $1/r_{ij}$) qui couple le mouvement des électrons entre eux. Afin de surmonter cette difficulté, on peut considérer la répulsion électron-électron comme un effet moyen, autrement dit, chaque électron se meut dans le champ moyen crée par d'autres électrons, c'est l'approche Hartree-Fock.

2.3.1 Méthode de Hartree-Fock

Approximation de Hartree

La première approche pour résoudre l'équation de Schrödinger électronique est celle proposée par Hartree [7, 8], qui consiste à considérer les électrons indépendants les uns des autres, permettant d'écrire la fonction d'onde électronique comme un produit de fonctions d'onde monoélectronique dite spin-orbitales. Cela signifie que chaque électron i est indépendant des autres électrons.

Les spin-orbitales $\Phi_i(x) \equiv \Phi_{n,l,m_l,m_s}(x)$ s'écrivent sous la forme d'un produit d'une fonction d'espace φ_i (orbitale) et d'une fonction de spin α_i pour la fonction spin "up" et β_i pour la fonction spin "down".

$$\Phi_i(x) = \varphi_i(r)\alpha_i \quad (11)$$

ou

$$\Phi_i(x) = \varphi_i(r)\beta_i \quad (12)$$

La fonction d'onde électronique associée s'écrit comme suit, en simplifiant l'écriture :

$$\Psi_e = \Phi_1(1)\Phi_2(2) \dots \Phi_n(n) \quad (13)$$

où l'électron 1 occupe la spin-orbitale Φ_1 , l'électron 2 occupe la spin-orbitale Φ_2 etc.

Antisymétrie de Fock

La dernière expression de la fonction d'onde électronique de Hartree n'est pas antisymétrique donc ne satisfait pas le principe de Pauli [9] qui exige que la fonction d'onde doit être antisymétrique par permutation des électrons (fermions). C'est-à-dire que l'échange de deux électrons dans la fonction d'onde doit entraîner l'apparition d'un signe négatif :

$$\Psi_e(1, 2) = -\Psi_e(2, 1) \quad (14)$$

Fock [10] a proposé d'antisymétriser le produit du Hartree sous la forme d'un déterminant, le déterminant de Slater :

$$\Psi_e = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(1) & \dots & \Phi_n(1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_1(n) & \dots & \Phi_n(n) \end{vmatrix} \quad (15)$$

où le facteur $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ permet de normer le déterminant Ψ_e .

C'est l'approximation Hartree-Fock. Le déterminant de Slater s'annule si 2 électrons ont les mêmes nombres quantiques (n, l, m_l, m_s).

Ce déterminant ne décrit que le cas où seules les n spin-orbitales $\Phi_1, \Phi_2 \dots \Phi_n$, sont occupées et doivent être différentes les unes des autres pour obtenir un déterminant non nul. La méthode HF permet d'obtenir une solution de l'équation de Schrödinger électronique $\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e$ sous la forme d'une fonction d'onde monoconfigurationnelle décrite par un unique déterminant de Slater composé de spin-orbitales monoélectroniques. Ensuite, selon le principe variationnel, nous devons trouver les meilleures spin-orbitales qui donnent l'énergie la plus basse possible au système.

$$E[\Psi_e] = \frac{\langle \Psi_e | \hat{H}_e | \Psi_e \rangle}{\langle \Psi_e | \Psi_e \rangle} \quad (16)$$

Nous pouvons alors systématiquement faire varier les spin-orbitales $\{\Phi_i\}$ dans Ψ_e , tout en imposant qu'ils soient orthonormaux, $\langle \Phi_i | \Phi_j \rangle = \delta_{ij}$, jusqu'à ce que le minimum électronique E_0 soit atteint. Cela conduit à l'expression d'énergie HF,

$$\begin{aligned} E_{HF} &= \langle \Psi_0 | \hat{H}_e | \Psi_0 \rangle \\ &= \sum_i \sum_\alpha \int \Phi_i^*(1) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z_\alpha}{r_{1\alpha}} \right) \Phi_i(1) d1 \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{ij} \int \Phi_i^*(1) \Phi_j^*(2) r_{12}^{-1} \Phi_i(1) \Phi_j(2) d1 d2 \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{ij} \int \Phi_i^*(1) \Phi_j^*(2) r_{12}^{-1} \Phi_j(1) \Phi_i(2) d1 d2 \end{aligned} \quad (17)$$

Les trois termes dans l'équation (17) sont expliqués dans ce qui suit : Le premier terme représente la contribution mono-électronique à l'énergie E_{HF} de l'électron 1 occupant le spin orbital Φ_i . Cette énergie est la somme de son énergie cinétique et de son énergie coulombienne d'interaction avec les N noyaux de la molécule.

$$\sum_{\alpha} \int \Phi_i^*(1) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} \right) \Phi_i(1) d1 = \langle \Phi_i(1) | \hat{h} | \Phi_i(1) \rangle = h_i \quad (18)$$

avec $\hat{h} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}}$

Les deux derniers termes impliquent deux électrons, le premier est le terme de Coulomb et le second est le terme d'échange qui découle de la nature antisymétrique du déterminant de Slater.

$$\int \Phi_i^*(1) \Phi_j^*(2) r_{12}^{-1} \Phi_i(1) \Phi_j(2) d1 d2 = \left\langle \Phi_i(1) \Phi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Phi_i(1) \Phi_j(2) \right\rangle = J_{ij} \quad (19)$$

$$\int \Phi_i^*(1) \Phi_j^*(2) r_{12}^{-1} \Phi_j(1) \Phi_i(2) d1 d2 = \left\langle \Phi_i(1) \Phi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Phi_j(1) \Phi_i(2) \right\rangle = K_{ij} \quad (20)$$

La quantité J_{ij} est l'intégrale de Coulomb, et correspond à la répulsion entre les distributions de charge de l'électron 1, $\Phi_i^*(1)\Phi_i(1)$, et celles de l'électron 2, $\Phi_j^*(2)\Phi_j(2)$, et peut être interprétée comme une répulsion électrostatique classique. En revanche, la quantité K_{ij} ne possède pas d'équivalent classique. Elle est la conséquence du principe d'antisymétrie et elle est appelée intégrale d'échange.

L'énergie de l'état fondamental (dans l'approximation HF) d'un système à n électrons est écrit comme suite :

$$E^{HF} = \sum_i^n h_i + \frac{1}{2} \sum_{ij}^n (J_{ij} - K_{ij}) \quad (21)$$

Le signe $(-)$ provient de l'anti-symétrisation de la fonction d'onde par échange de deux électrons (pour satisfaire au principe d'exclusion de Pauli). Sa minimisation avec la contrainte d'orthonormalisation de l'ensemble des spin-orbitales conduit au système d'équations dit de Hartree-Fock :

$$F_i |\Phi_i\rangle = \varepsilon_i |\Phi_i\rangle \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (22)$$

où F_i est l'opérateur monoélectronique de Fock qui s'écrit sous la forme suivant :

$$F_i(1) = h_i(1) + \sum_j^n J_j(1) - K_j(1) \quad (23)$$

et

$$V_{HF}(1) = \sum_j^n J_j(1) - K_j(1) \quad (24)$$

Avec $J_j = \langle \Phi_j | \frac{1}{r_{12}} | \Phi_j \rangle$ et $K_j = \langle \Phi_j | \frac{P_{12}}{r_{12}} | \Phi_j \rangle$, où P_{12} est l'opérateur de permutation des électrons 1 et 2.

$V_{HF}(1)$: le potentiel de Hartree-Fock correspond à l'interaction d'électron 1 avec le champ moyen créé par l'ensemble des électrons. Ce potentiel remplace l'opérateur de répulsion $\hat{V}_{ee} = \sum_j \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}}$.

La méthode Hartree-Fock (HF) est le point de départ de nombreux calculs de chimie quantique. En effet, la plupart des méthodes permettant le traitement de la corrélation électronique sont basées sur l'utilisation de la fonction d'onde obtenue après un calcul Hartree-Fock. Le principe fondamental est la considération de l'indépendance du mouvement d'un électron par rapport au mouvement de ses voisins.

2.3.2 Méthodes post-Hartree-Fock

La méthode Hartree-Fock donne une fonction d'onde décrite par un seul déterminant de Slater pour une base donnée et elle suppose que chaque électron se trouve dans un champ moyen créé par tous les électrons donc elle néglige toutes les interactions instantanées entre les électrons, mais la réalité est autre, le mouvement des électrons est corrélé à cause du terme de répulsion électronique contenu dans H_e .

Pour résoudre ces problèmes, il est nécessaire d'évaluer l'énergie de corrélation E_{corr} définie comme étant la différence entre la solution exacte E_{exact} de l'équation de Schrödinger électronique et l'énergie Hartree-Fock (E_{HF}) :

$$E_{corr} = E_{exact} - E_{HF} \quad (25)$$

L'énergie de corrélation est négative car E_{HF} est toujours la limite supérieure de E_{exact} .

La corrélation constitue dans la plupart des cas environ 1% de l'énergie totale, mais ce pourcentage peut avoir une grande influence sur les propriétés calculées pour le système. La manière habituelle d'introduire la corrélation est de prendre en compte l'excitation d'un ou plusieurs électrons d'une ou plusieurs orbitales occupées vers une ou plusieurs orbitales virtuelles à énergie plus élevée (figure 1).

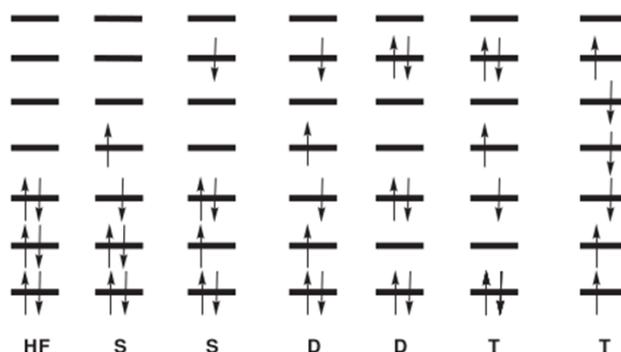


FIGURE 1 – Exemple de répartition possible des électrons pour les excitations virtuelles simples, doubles et triples.

Les méthodes post-Hartree-Fock en chimie quantique visent à améliorer les énergies Hartree-Fock en prenant en compte de la corrélation des électrons. Ces méthodes sont utilisées dans le but de récupérer une partie de cette énergie et de rapprocher l'énergie calculée de l'énergie exacte. Dans cette section, nous présentons les méthodes post-Hartree-Fock que nous avons utilisées le long de notre étude.

Théorie des perturbations de Møller-Plesset

Le principe de la théorie de la perturbation de Møller-Plesset [11] (MP_n) (n est l'ordre de la perturbation) est de considérer l'hamiltonien d'un système moléculaire H comme la somme d'un hamiltonien non perturbé H^0 et une perturbation λV qui inclut la corrélation électronique, avec λ un paramètre qui désigne la force de la perturbation ($0 < \lambda \leq 1$). Dans le cas où $\lambda = 1$, l'équation de Schrödinger s'écrit comme suite :

$$(H^0 + V)\Psi_i = E_i\Psi_i \quad (26)$$

avec

$$H^0 = \sum_{i=1}^N \hat{F}(i) \quad (27)$$

où $\hat{F}(i)$ est l'opérateur de Fock.

En se limitant à l'ordre 2 dans le développement (MP2), on aboutit à l'équation (28).

$$E^{MP2} = E^{MP1} + E^{(2)} = E^{MP1} + \sum_{i,j} \sum_{a,b} \frac{[\langle \phi_i \phi_j | \phi_a \phi_b \rangle - \langle \phi_i \phi_j | \phi_b \phi_a \rangle]^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \quad (28)$$

avec

$$E^{MP1} = E^{HF} = E^{(0)} + E^{(1)} = E^{(0)} + \langle \Psi^{HF} | V | \Psi^{HF} \rangle \quad (29)$$

ϕ_i ; ϕ_j sont les orbitales occupées et ϕ_a ; ϕ_b sont les orbitales virtuelles (inoccupées). ε_i ; ε_j et ε_a ; ε_b sont les énergies orbitales correspondantes.

Cette méthode perturbative est complémentaire de la méthode Hartree Fock. Elle est aussi très puissante et utile, compte tenu de sa précision. Elle est largement utilisée dans les calculs de structure électronique de systèmes moléculaires.

La méthode du cluster couplé (CC) (en anglais Coupled Cluster)

La méthode du cluster couplé a été introduite dans la chimie quantique par Cížek et Paldus [12, 13] dans les années 1960 pour adapter à la corrélation électronique dans les atomes et les molécules. Elle est connue comme une méthode la plus répandue en chimie quantique incluant la corrélation électronique et récupérant une grande partie de l'énergie de corrélation. La fonction d'onde de cette méthode est exprimée comme suite :

$$\Psi_{cc} = e^T \phi_0 \quad (30)$$

Où ϕ_0 est un déterminant de Slater et e^T est défini par son développement de Taylor :

$$e^T = 1 + T + \frac{T^2}{2} + \dots + \frac{T^N}{N!} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{T^k}{k!} \quad (31)$$

T est appelé l'opérateur des clusters exprimé comme suit :

$$T = T_1 + T_2 + \dots + T_N = \sum_{i=1}^N T_i \quad (32)$$

N étant le nombre d'électrons excités par l'opérateur T . L'opérateur T_i permet de produire les déterminants de Slater excités i fois en agissant sur la fonction de référence Hartree-Fock ϕ_0 .

$$T_1\phi_0 = \sum_i^{\text{occ}} \sum_a^{\text{vir}} t_i^a \phi_i^a \quad (33)$$

$$T_2\phi_0 = \sum_i^{\text{occ}} \sum_{j>i}^{\text{occ}} \sum_a^{\text{vir}} \sum_{b>a}^{\text{vir}} t_{ij}^{ab} \phi_{ij}^{ab} \quad (34)$$

- T_1 et T_2 donnent respectivement toutes les configurations obtenues par les excitations simples et doubles de la configuration ϕ_0 .
- t_i^a et t_{ij}^{ab} sont les coefficients des développements associés respectivement aux déterminants de Slater ϕ_i^a et ϕ_{ij}^{ab} . De la même manière, on peut construire des opérateurs pour des excitations triples (T), quadruples (Q) etc.

L'équation de Schrödinger électronique s'écrit comme suite :

$$H_e e^T \phi_0 = E_{cc} e^T \phi_0 \quad (35)$$

En projetant l'équation (35) sur les fonctions ϕ_0 et en normalisant, on obtient l'expression de l'énergie qui s'écrit comme suite :

$$E_{cc} = \frac{\langle \phi_0 | H_e e^T | \phi_0 \rangle}{\langle \phi_0 | e^T | \phi_0 \rangle} = \frac{\langle \phi_0 | H_e e^T | \phi_0 \rangle}{\langle \phi_0 | 1 + T_1 + T_2 + T_3 + \dots + | \phi_0 \rangle} \quad (36)$$

En développant e^T et en ne tenant compte que des opérateurs mono et bi-électroniques de H_e , il reste juste les termes suivants :

$$\begin{aligned} E_{cc} &= \left\langle \phi_0 \left| H_e \left(1 + T_1 + T_2 + \frac{T^2}{2} \right) \right| \phi_0 \right\rangle \\ &= E_{HF} + \sum_i \sum_a t_i^a \langle \phi_0 | H_e | \Psi_i^a \rangle \\ &\quad + \sum_i \sum_a \sum_{j>i} \sum_{b>a} (t_i^a t_j^b + t_{ij}^{ab} - t_i^b t_j^a) \langle \phi_0 | H_e | \Psi_{ij}^{ab} \rangle \end{aligned} \quad (37)$$

Les amplitudes $t_i^a t_j^b$ correspondent aux termes non liés relatifs à la corrélation entre deux électrons distincts, alors que les amplitudes t_{ij}^{ab} correspondent aux termes liés relatifs à la corrélation simultanée de deux électrons.

Selon le théorème de Brillouin, les termes $\langle \phi_0 | H_e | \Psi_i^a \rangle$ sont nuls. Ce que nous permet d'écrire l'énergie de clusters couplés sous la forme suivante :

$$E_{cc} = E_{HF} + \sum_i^{\text{occ}} \sum_{j>i}^{\text{occ}} \sum_a^{\text{vir}} \sum_{b>a}^{\text{vir}} (t_i^a t_j^b + t_{ij}^{ab} - t_i^b t_j^a) \langle \phi_0 | H_e | \Psi_{ij}^{ab} \rangle \quad (38)$$

Cette énergie s'obtient à l'aide des intégrales bi-électroniques, ainsi que, des termes d'amplitudes simples t_i^a et double t_{ij}^{ab} . La fonction d'onde Ψ_{cc} est une fonction d'onde complète lorsque le développement de l'opérateur T est infini. Dans cette section, on obtient une infinité d'équations couplées entre elles, très difficile à résoudre. L'opérateur T est restreint à T_1 , cela conduit à l'approximation CCS; si $T = T_1 + T_2$, alors nous avons l'approximation CCSD. En ajoutant à la méthode CCSD une correction du troisième

ordre T_3 traitée comme perturbation, on obtient la méthode CCSD(T). Dans notre travail, nous avons beaucoup utilisé la méthode CCSD(T) grâce à sa précision. De plus elle prend en compte une très grande part de la corrélation électronique. Cette méthode s'applique seulement aux systèmes monoconfigurationnels est surtout plus utilisable pour des molécules de petite ou de taille moyenne.

La méthode du cluster couplé explicitement corrélée CCSD(T)-F12

Au cours de l'optimisation d'un système moléculaire, la convergence de l'énergie totale est très lente en fonction de la taille de base d'orbitales atomique utilisée, alors que l'occupation de l'espace de disque dans la machine et que le coût de calcul augmente avec la taille du système. On peut surmonter ce problème avec l'inclusion des termes dans la fonction d'onde qui dépend explicitement de la distance inter-électronique r_{12} , comme dans la méthode explicitement corrélée CCSD(T)-F12 implémentée dans le code de calcul MOLPRO [14]. La méthode CCSD(T)-F12 est basée sur les travaux de Hylleraas [15] et Kutzelnigg et Klopper [16]. Elle donne des résultats plus précis que les autres méthodes et sa fonction d'onde s'écrit comme suit :

$$\Psi_{CCSD(T)-F12} = e^{(\hat{T}_1 + \hat{T}_2)} \Psi_{HF} \quad (39)$$

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

$$\hat{T}_1 = \sum_i \sum_a t_i^a \hat{E}_i^a \quad (40)$$

$$\hat{T}_2 = \frac{1}{2} \left[\sum_i \sum_a \sum_{j>i} \sum_{b>a} T_{ij}^{ab} \hat{E}_{ai} \hat{E}_{bj} + \sum_\alpha \sum_i \sum_{j>i} \sum_{\beta>\alpha} T_{ij}^{\alpha\beta} \hat{E}_{\alpha i} \hat{E}_{\beta j} \right] \quad (41)$$

\hat{E}_a^i , $\hat{E}_{\alpha i} \hat{E}_{\beta j}$ et $\hat{E}_{ai} \hat{E}_{bj}$ sont respectivement les opérateurs habituelles d'excitation à un et deux électrons. Les indices i et j correspondent aux orbitales occupées. a et b correspondent aux orbitales virtuelles et α et β aux orbitales de la base complète. Comme pour la méthode des clusters couplés classique, et t_i^a et t_{ij}^{ab} sont, respectivement, les amplitudes simples et doubles. La différence dans la théorie F12 est que les amplitudes additionnelles $T_{ij}^{\alpha\beta}$ sont approximées par :

$$T_{ij}^{\alpha\beta} = \sum_k \sum_l \langle \alpha\beta | \hat{Q}_{12} \hat{F}_{12} | kl \rangle T_{kl}^{ij} \quad (42)$$

\hat{Q}_{12} est le projecteur assurant l'orthogonalisation des configurations explicitement corrélées avec celles de l'espace des OMs :

$$\hat{Q}_{12} = 1 - |rs\rangle\langle rs| - |mx\rangle\langle mx| - |xm\rangle\langle xm| \quad (43)$$

Les symboles r et s désignent la base complète des orbitales moléculaires, et x est la base auxiliaire complémentaire. F12 ou $F(r_{12})$ est un facteur correspondant à la corrélation de courte distance donné par :

$$F(r_{12}) = \sum_{i=1}^k c_i e^{-\alpha_i r_{12}^2} \quad (44)$$

La méthode CCSD(T)-F12 est largement utilisée vu qu'elle n'est pas trop coûteuse en temps de calcul et qu'elle est très performante.

Méthodes Multi-Configurationnelles

Méthodes d'interaction de configuration (configuration interaction (CI))

La méthode d'interaction de configuration (CI) post-Hartree-Fock qui inclue la corrélation électronique est aussi une méthode dans laquelle on optimise une fonction d'onde Ψ qui est écrite sous la forme d'une combinaison linéaire de plusieurs déterminants de Slater. Ces déterminants sont construits en provoquant l'excitation d'un ou plusieurs électrons situés sur une orbitale moléculaire occupée vers une orbitale moléculaire virtuelle vide.

Les méthodes d'interaction de configuration reposent, tout comme la méthode de Hartree-Fock, sur le principe variationnel, dont les coefficients sont ajustés de façon à obtenir une énergie minimale. La fonction d'onde HF, Ψ_{HF} sert de point de départ pour la description de la nouvelle fonction. La fonction d'onde la plus générale d'interaction de configuration peut être mise sous la forme :

$$\Psi_{CI} = C_0\Psi_{HF} + \sum_S C_S\Psi_S + \sum_D C_D\Psi_D + \sum_T C_T\Psi_T + \dots = \sum_{i=0} C_i\Psi_i \quad (45)$$

où Ψ_i sont les déterminants obtenus par excitation simple (S), double (D), triple (T), etc., à partir du déterminant Hartree-Fock Ψ_{HF} . C_0 est le coefficient du déterminant Hartree-Fock, les C_i représentent les coefficients des déterminants excités (configurations électroniques excitées).

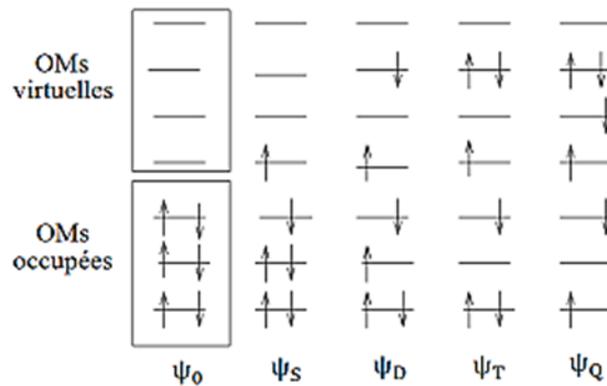


FIGURE 2 – Représentation schématique du déterminant de Slater de HF et de quelques déterminants excités, de 6 électrons dans 7 OM.

Les coefficients C_i sont déterminés par une méthode variationnelle [17]. On aura donc le système d'équations suivant :

$$\sum_i C_{ji}(H_{ji} - E_i\delta_{ji}) = 0 \quad (46)$$

Ceci revient aux solutions du système suivant :

$$|H_{ji} - E_i\delta_{ji}| = 0 \quad (47)$$

δ_{ji} est le symbole de Kronecker. $H_{ji} = \langle \Psi_j | H_e | \Psi_i \rangle$ sont les éléments de la matrice hamiltonienne dite matrice d'interaction de configuration. À partir de sa diagonalisation on obtient les énergies électroniques du système moléculaire.

La valeur propre la plus basse de l'énergie correspond à l'état fondamental du système étudié, les autres valeurs propres correspondent aux états excités. En réalité, il est difficile de réaliser une CI complète (Full CI), où la fonction d'onde comprendra toutes les combinaisons des n électrons dans toutes les orbitales. C'est le traitement le plus complet mais aussi le plus coûteux en termes de temps de calcul à cause de la taille de la matrice à diagonaliser. Il est peu employé et limité à des petites molécules vu le nombre important de déterminants qu'il génère, quelle que soit la taille de la base utilisée. On est alors amené à limiter le nombre de déterminants inclus dans le développement, et tout le problème consiste à sélectionner les déterminants qui permettent de décrire la plus grande partie de l'énergie de corrélation.

La méthode Multi-Configuration Self-Consistent Field (MCSCF)

La méthode MCSCF [18, 19] (Multi-Configuration Self-Consistent Field) est une méthode particulière de CI. Elle tire partie du fait qu'on peut décrire plus correctement les orbitales virtuelles et donc les fonctions d'onde excitées avec un nombre limité de configurations si la base de spin-orbitales est bien adaptée au système considéré. Le calcul MCSCF consiste à choisir une base de spin-orbitales Φ_i de taille m tel que $m > n$, à partir de laquelle on construit un certain nombre de configuration Ψ_l . La combinaison linéaire de ces configurations constitue alors la fonction d'onde MCSCF qui est donnée dans cette méthode par :

$$\Psi_{MCSCF} = \sum_l^k a_l \Psi_l \quad (48)$$

L'énergie électronique E_e est la valeur propre de l'hamiltonien du système moléculaire, et est donnée par :

$$E_e = \langle \Psi_{MCSCF} | H_e | \Psi_{MCSCF} \rangle \quad (49)$$

Dans la méthode MCSCF, les orbitales moléculaires (OM) et les a_l sont optimisées en même temps et l'espace des orbitales moléculaires est divisé en trois sous-espaces :

1. **Espace interne ou espace de coeur** : c'est un espace inactif où les OMs sont gardées doublement occupées dans toutes les configurations ; ce sont généralement celles qui décrivent les électrons des couches internes qui ne participent pas aux liaisons.
2. **Espace actif** : c'est un espace constitué par les OMs occupées autres que les OMs inactives plus des OMs virtuelles choisies parmi celles qui correspondent aux énergies les plus basses, qui servent à réaliser toutes les configurations excitées.
3. **Espace externe** : regroupe les orbitales virtuelles qui resteront vides dans toutes les configurations, situé au-dessus de l'espace actif.

Cependant, le problème majeur de cette méthode est de sélectionner les configurations nécessaires qui décrivent le mieux les propriétés de la molécule. Parmi les méthodes MCSCF, la méthode CASSCF est souvent employée.

La méthode Complete Active Space Self Consistent Field (CASSCF)

La méthode CASSCF a été introduit simultanément par Roos et Siegbahn [20, 21] à la fin des années 70. Cette méthode consiste à décomposer l'espace des spin-orbitales en trois sous-espaces : inactif, actif et externe (figure 3).

1. **Espace inactif** correspond aux spin-orbitales qui sont occupées dans toutes les configurations. Ce sous espace se divise en deux sous-espaces dont l'un contient les spin-orbitales gelées et l'autre les spin-orbitales optimisées.
2. **Espace actif (CAS)** correspond aux spin-orbitales qui sont occupées dans au moins une configuration. Toutes les excitations possibles ont lieu dans cet espace.
3. **Espace externe** correspond aux spin-orbitales qui sont inoccupées et qui n'interviennent pas dans la description de la fonction d'onde de la molécule.

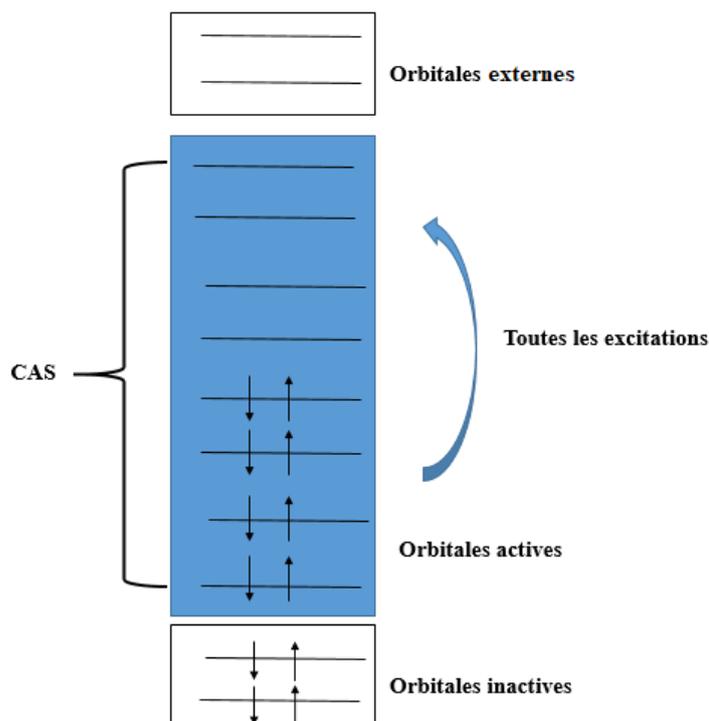


FIGURE 3 – Représentation schématique d'un espace CASSCF.

L'énergie minimale de cette méthode est obtenue en optimisant toutes les orbitales et les coefficients de l'espace actif. Cet espace est constitué par des orbitales moléculaires de valence dont le nombre d'occupation électronique peut prendre les valeurs 0, 1 ou 2.

La fonction d'onde Ψ_{CASSCF} dépend de toutes les excitations possibles dans l'ensemble d'orbitales actives, ainsi la corrélation électronique dans l'espace de valence est bien traitée par cette méthode, et la corrélation dans l'espace externe à la valence peut se faire avec la méthode MRCI (Multi Reference), qui est l'une des méthodes d'interaction de configuration les plus performantes.

Méthode MRCI (Multi-Reference Configuration Interaction)

Dans la méthode MRCI [19, 22] (Multi Reference Configurational Interaction), la fonction d'onde est générée à partir de la fonction d'onde CASSCF, par toutes les

excitations électroniques vers l'espace externe, c'est-à-dire que dans cette méthode ont fait plus d'excitations que dans la méthode CASSCF. C'est pour cette raison qu'on décrit mieux l'énergie de corrélation. La fonction d'onde s'écrit comme une combinaison linéaire des différentes configurations (déterminants de Slater) issues des différentes excitations. Ayant la plus grande contribution à l'énergie électronique, seules les simples excitations et les doubles excitations sont souvent retenues, ce qui mène à la formation de la fonction d'onde électronique MRCI.

$$\Psi_{MRCI} = \sum_i a_i \Psi_i + \sum_{Sa} a_a^S \Psi_S^a + \sum_{Dab} a_{ab}^D \Psi_D^{ab} \quad (50)$$

- $\Psi_i, \Psi_S^a, \Psi_D^{ab}$ représentent respectivement des configurations contenant 0, 1 et 2 orbitales externes occupées.
- Les indices a, b et c correspondent aux orbitales de l'espace externe non occupées dans toutes les configurations de références.
- S et D désignent les excitations simples et doubles à partir des configurations de référence.

La méthode MRCI est l'une des méthodes de calcul *ab initio* les plus performantes et elle permet de décrire environ 95% de l'énergie de corrélation.

Les ensembles de base utilisées dans les calculs

Une orbitale moléculaire est représentée par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (OA). Le choix de la base d'orbitales atomiques est très important pour le calcul électronique. Il existe deux types de fonctions exprimant les orbitales atomiques : les fonctions de base de Slater (STO) et les fonctions gaussiennes (GTO).

- Les orbitales de type Slater (STO), le premier ensemble de base utilisé en chimie quantique, dépendent de la fonction exponentielle : $e^{-\zeta r}$.

$$\eta^{STO} = N r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\Theta, \phi) \quad (51)$$

où N est un facteur de normalisation, ζ est l'exposant de Slater déterminant la taille de l'orbitale. r, Θ et ϕ sont des coordonnées sphériques (r est la distance électron-noyau) et n, l et m sont les nombres quantiques. Enfin Y_{lm} sont les harmoniques sphériques décrivant la partie angulaire de la fonction d'un atome hydrogénoïde.

Lorsque les orbitales de type Slater (STO) sont centrées sur des noyaux différents, il est très compliqué de calculer les intégrales bi-électroniques apparaissant dans la résolution des équations de Hartree-Fock. C'est pourquoi ces fonctions sont très coûteuses en temps de calcul et elles sont souvent utilisées pour les petits systèmes linéaires, pour lesquelles l'évaluation des intégrales est simplifiée. En 1950, Boys [23] a proposé d'utiliser les intégrales moléculaires sur les fonctions gaussiennes.

- Les orbitales de type gaussien, également connues sous le nom de GTO, dépendent de la fonction exponentielle, $e^{-\alpha r^2}$:

$$\eta^{GTO} = N x^l y^m z^n e^{-\alpha r^2} \quad (52)$$

où N est un facteur de normalisation, x , y et z sont des coordonnées cartésiennes, α est une constante déterminant la taille de la fonction. La somme $(n + l + m)$ définit le type de l'orbitale atomique. Par exemple, $n + l + m = 0$ représente une orbitale de type s , $n + l + m = 1$ représente une orbitale de type p , etc. r est la distance entre électron-noyau et n est le nombre quantique principal.

Les fonctions gaussiennes sont les plus utilisées, parce que le produit de deux gaussiennes centrées sur deux noyaux différents est également une gaussienne centrée entre ces deux noyaux. Cette propriété permet d'accélérer considérablement le calcul des intégrales multicentriques. Mais le problème ici est que ces fonctions ne décrivent pas bien les orbitales atomiques au voisinage du noyau et à grandes distances. Alors, pour obtenir une qualité équivalente à une STO, il est nécessaire de combiner plusieurs orbitales de type gaussiennes (GTOs) (figure 4).

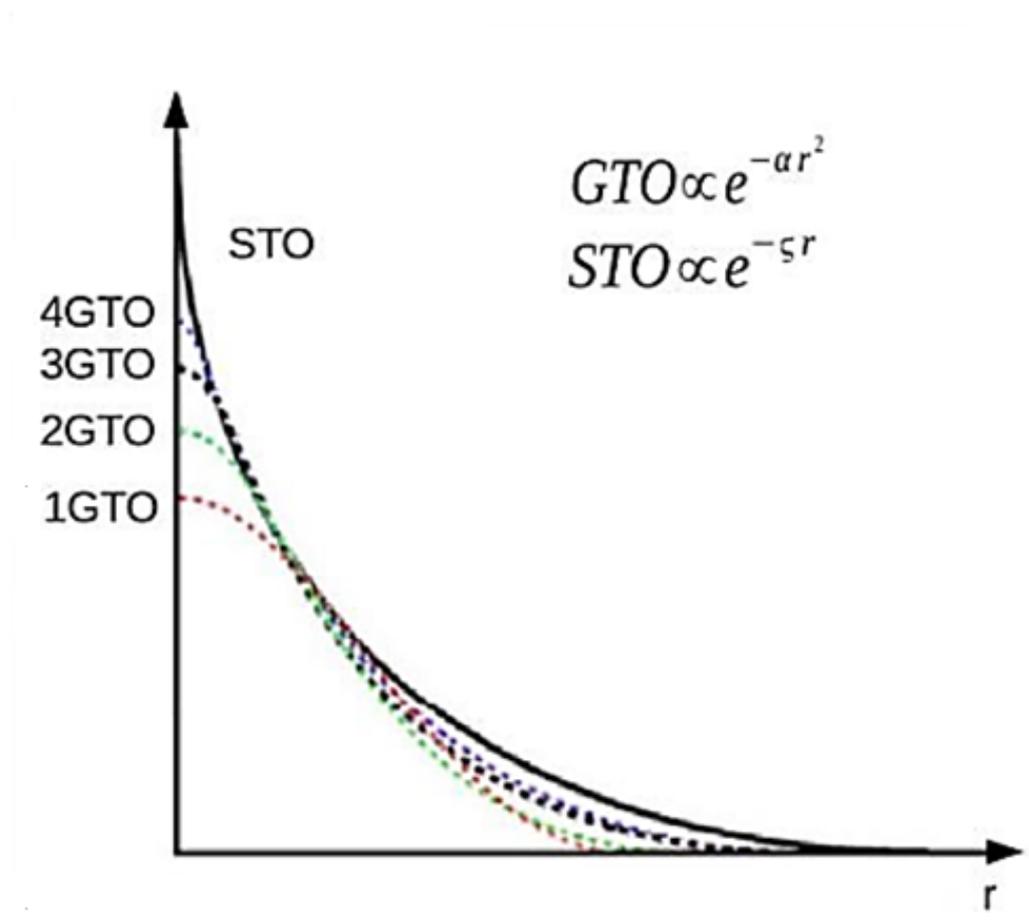


FIGURE 4 – Approximation d'une fonction de Slater (STO) par une, deux, trois et quatre gaussiennes (GTO).

Les ensembles de base les plus largement utilisés dans notre travail, sont les bases de fonctions gaussiennes développées par Dunning et ses collaborateurs [24]. Ces bases à corrélations consistantes polarisées (en anglais correlation consistent polarized basis sets) sont notées cc-pVXZ,

1. cc signifie correlation consistent pour extrapoler l'énergie d'interaction vers une base de taille infinie.

2. pV pour polarisation Valence.
3. X-Zêta (XZ, X=2,3,4), où X fonctions de type gaussien sont combinées pour la représentation de chaque orbitale atomique.

Ils sont double/triple/quadruple/quintuple Zêta pour les orbitales de valence seulement (le V est pour valence) et incluent successivement des couches de fonctions de polarisation de plus en plus grandes ($d, f, g \dots$) qui peuvent permettre la convergence de l'énergie électronique vers la limite de base complète (CBS).

La technique d'extrapolation CBS [25, 26] est une estimation extrapolée de l'énergie d'interaction à l'aide d'un ensemble de base infiniment grand. En se basant sur cette estimation, l'énergie extrapolée s'écrit par exemple :

$$E_X = E_{CBS} + \alpha e^{-X-1} + \beta e^{(-X-1)^2} \quad (53)$$

X indique la taille des ensembles de base inclus dans l'extrapolation ($X = 2, 3, 4, 5$ et 6 se référant, respectivement, aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ, aug-cc-pVQZ, aug-cc-pV5Z et aug-cc-pV6Z).

X doit être remplacé par trois valeurs, dans la même équation (53), par conséquent, un système de trois équations est obtenu conduisant à obtenir les valeurs de E_{CBS} , ainsi que les paramètres α et β . Pratiquement, l'extrapolation CBS représente une approche appropriée permettant d'atteindre l'exactitude de la méthode de calcul la plus efficace.

Ces ensembles de base sont très flexibles, ce qui permet de prendre en compte les déformations des orbitales atomiques de valence lors de la formation de la liaison chimique. Ces bases peuvent être augmentées par des fonctions diffuses servant à décrire les interactions à plus longue portée, il faut alors ajouter le préfixe aug- au nom de la base. Ces fonctions diffuses sont nécessaires dans notre étude.

La théorie fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode de chimie quantique qui consiste à calculer les propriétés de systèmes moléculaires de grande taille en incluant la corrélation électronique. Contrairement à la théorie de Hartree-Fock, la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) est basée sur la densité électronique plutôt que sur les fonctions d'onde. La fonction d'onde d'une molécule à n électrons dépend de $3n$ coordonnées d'espace et de n coordonnées de spin. La densité électronique d'une molécule dépend simplement de trois coordonnées $\vec{r} = (x, y, z)$, vecteur position d'un point donné de l'espace.

L'histoire de l'utilisation de la densité électronique plutôt que de la fonction d'onde commence avec les premiers travaux de Thomas et Fermi [27, 28] en 1927 qui ont défini la densité électronique par cette formule :

$$\rho(\vec{r}) = n \int |\Psi(x)|^2 d\vec{r} \quad (54)$$

Cette densité détermine la probabilité de trouver un électron parmi les n électrons du système dans un volume $d\vec{r}$ centré sur la position \vec{r} . L'intégration de la densité électronique par rapport à \vec{r} (coordonnée spatiale associée à un électron) permet de

retrouver le nombre d'électrons :

$$n = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (55)$$

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est principalement fondée sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [29].

Théorèmes de Hohenberg et Kohn

En 1964, Hohenberg et Kohn [29] ont prouvé que toutes les propriétés d'un système dans un état fondamental sont complètement déterminées par sa densité électronique $\rho(r)$. Ils ont démontré que dans un état fondamental non dégénéré, sous un potentiel extérieur $V_{ext}(r)$ donné, on ne peut associer qu'une unique densité électronique $\rho(r)$. L'énergie de l'état fondamental du système apparaît donc comme une fonctionnelle de cette densité électronique $\rho(r)$ et peut s'écrire comme suit :

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{Ne}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d^3\vec{r} + F_{HF}[\rho] \quad (56)$$

avec

$$F_{HF}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (57)$$

Les termes $T[\rho]$ et $V_{ee}[\rho]$ représentent respectivement l'énergie cinétique des électrons et l'énergie de répulsion entre les électrons, le terme $V_{Ne}[\rho]$ exprime l'interaction entre les électrons et les noyaux. Le terme $F_{HF}[\rho]$ dépend uniquement de ρ et ne dépend pas de tout potentiel externe $V_{ext}(r)$. $F_{HF}[\rho]$ constitue la fonctionnelle universelle de la densité électronique.

Si la fonction $F_{HF}[\rho]$ était exactement connue, elle permettrait le calcul de l'énergie $E[\rho]$. Cependant, les formes explicites des deux termes qui composent cette fonctionnelle sont inconnues. Le terme $V_{ee}[\rho]$ peut être séparé en deux termes : une partie de Coulomb et un terme contenant toutes les contributions non classique à l'interaction électron-électron :

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + E_{ncl}[\rho] \quad (58)$$

Le second théorème de Hohenberg-Kohn [29] démontre que la densité qui donne l'énergie de l'état fondamental d'un système de n électrons, obéit au principe variationnel $dE(\rho(\vec{r}))/d\rho(\vec{r}) = 0$, c'est-à-dire $\rho(\vec{r})$ exacte correspond au minimum d'énergie, ceci permet de trouver la densité électronique. Le problème est que la fonctionnelle exacte de l'énergie $E[\rho]$ est inconnue. On est alors amené à faire des approximations.

Approche de Kohn-Sham

Comme nous avons vu dans la section précédente, les théorèmes Hohenberg et Kohn [29] sont les bases de la théorie DFT, mais ils ne sont pas arrivés à d'écrire l'énergie $E[\rho]$ à cause de l'énergie cinétique $T[\rho]$ inconnue. En 1996, Kohn et Sham [30] ont introduit un système fictif construit à partir d'un ensemble d'orbitales où les électrons ne sont pas en interaction, c'est-à-dire que chaque électron est soumis à un champ de répulsion moyen provenant des autres électrons. L'approche de Kohn et Sham [30] consiste

à calculer la densité et l'énergie d'un système dont la fonction d'onde Ψ_{KS} décrit un système à n électrons sans interaction et soumis à un potentiel effectif $v_{eff}(\vec{r})$. Selon cette approche, Kohn-Sham [30] affirme que chaque électrons ayant une fonction d'onde mono-électronique qui vérifie l'équation suivante :

$$\hat{h}_{KS}\Phi_i = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{v}_{eff}(\vec{r}) \right] \Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i \quad (59)$$

L'hamiltonien total de ce système s'écrit comme suit :

$$\hat{h}_{KS} = \sum_i^n \left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 \right) + \sum_i^n \hat{v}_{eff}(\vec{r}) \quad (60)$$

La résolution de l'équation (60) permet de déterminer la valeur de la fonctionnelle d'énergie cinétique sans interaction T_s .

$$T_s[\rho] = \sum_i^n \langle \Phi_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \Phi_i \rangle \quad (61)$$

et la densité électronique :

$$\rho = \sum_i^N |\Phi_i(r)|^2 \quad (62)$$

L'expression de l'énergie d'un système contenant n électrons interagissant entre eux est donnée par :

$$E[\rho] = \int \rho(r) V_{ext}(r) d^3r + T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (63)$$

L'objectif est maintenant d'exprimer l'énergie (63) en fonction de l'énergie cinétique sans interaction $T_s[\rho]$. La différence entre l'énergie cinétique dans l'équation (61) et dans l'équation (56) est notée $\Delta T[\rho]$. On peut donc écrire l'équation (63) sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T_s[\rho] + \Delta T[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d^3\vec{r} + J[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \\ &= T_s[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d^3\vec{r} + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \end{aligned} \quad (64)$$

avec

$$E_{xc}[\rho] = \Delta T[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (65)$$

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (66)$$

r_1 et r_2 représentent les coordonnées des deux électrons.

Le terme E_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation qui se sépare toujours en deux termes, un terme d'échange E_x , et un autre de corrélation E_c .

$$E_{XC}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (67)$$

Le terme d'échange $E_x[\rho]$ représente les interactions entre les électrons de même spin tandis que le terme de corrélation représente les interactions des électrons de spin opposé. Ces termes sont des fonctionnelles de la densité électronique. Ils sont nommés les fonctionnelles d'échange et de corrélation.

Le potentiel d'échange-corrélation associé à l'énergie d'échange-corrélation s'écrit comme suit :

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{dE_{XC}[\rho]}{d\rho(\vec{r})} \quad (68)$$

La connaissance de ce potentiel, intervenant dans les équations de Kohn-Sham (K-S), permet de déterminer de façon exacte la densité électronique [31].

Les fonctionnelles d'échange-corrélation

La précision des calculs effectués avec la méthode DFT dépend du niveau de précision de la fonctionnelle d'échange-corrélation E_{xc} qui tient compte de tous les effets de la corrélation électronique. Plusieurs approximations ont été élaborées pour obtenir une expression de cette fonctionnelle.

Approximation de densité locale (Local Density Approximation, LDA)

C'est la base de la plupart des fonctions de corrélation d'échange. Cette approximation consiste à traiter la densité électronique comme étant localement constante, cette densité est définie par : $\rho = \frac{n}{V}$ où n représente le nombre d'électrons et V le volume du gaz. On peut écrire l'énergie d'échange-corrélation sous la forme suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (69)$$

où $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme. Les contributions à l'échange et à la corrélation sont écrites séparément :

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_c \quad (70)$$

Dans le cas des systèmes partiellement occupés, la densité électronique, ρ est remplacée par les densités électroniques de spin, ρ_α et ρ_β telles que, $\rho = \rho_\alpha + \rho_\beta$. Cette approximation est appelée approximation de densité de spin locale LSDA dont laquelle l'énergie d'échange-corrélation s'écrit comme suit :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho(r)] = \int d^3r \rho(r) \varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho(r_\alpha)\rho(r_\beta)] \quad (71)$$

Approximation du gradient généralisé (GGA)

Cette approximation est une amélioration possible de l'approche précédente parce que la valeur constante de la densité électronique ne reflète pas la variation rapide des densités dans une molécule. L'énergie d'échange-corrélation dans cette approximation dépend de la densité et des dérivées de la densité.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})\nabla\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (72)$$

L'utilisation du gradient de densité électronique $\nabla\rho(\vec{r})$ décrit mieux la non-homogénéité de la vraie densité électronique.

Il existe plusieurs types de fonctionnelles semi locales GGA, parmi ces types, on définit les fonctionnelles suivantes :

- **B** est une fonctionnelle d'échange développé par Becke [32]. C'est une correction de gradient à l'énergie d'échange LSDA. Elle contient un paramètre empirique ajustée sur les énergies d'échange connues des six atomes de gaz rares.
- **LYP** est une fonctionnelle de corrélation développée par Lee, Yang et Parr [33] (1988). C'est la fonctionnelle de GGA la plus utilisées. Elle contient quatre paramètres empiriques ajustés à l'atome d'hélium.

À partir des fonctionnelles précédentes, une combinaison de fonctionnelles d'échange et de fonctionnelles de corrélation est établie afin de tenter de décrire complètement les systèmes. Certaines des combinaisons les plus courantes sont : BLYP, BP86 et BPW91.

Fonctionnelles hybrides

Tous les types des fonctionnelles précédentes posent un problème parce que la partie d'échange est très mal décrite en raison d'un problème d'auto-interaction électronique. En revanche, la partie d'échange en HF est définie exactement. Une approche alternative consisterait donc à utiliser un mélange de DFT et de HF pour décrire l'énergie d'échange. Cependant, prendre la partie de corrélation de DFT et la partie d'échange de HF donne de mauvais résultats (pire qu'avec GGA).

Une première approche de ce problème consisterait à regrouper les parties d'échange et de corrélation afin d'obtenir une fonctionnelle décrivant mieux le système que les fonctionnelles GGA [34].

La solution finale à ce problème consiste à utiliser une combinaison de fonctionnelles HF, GGA et LSDA pour décrire la partie d'échange exact et de corrélation de la fonctionnelle hybride. Généralement, les fonctionnelles hybrides sont composées d'un mélange d'échange exact (HF) et d'échange LSDA (DFT).

- **B3** : c'est une fonctionnelle d'échange développée par Becke [35] et qui contient le terme d'échange exact. Elle est la plus utilisée pour leurs trois paramètres a ; b ; c ajustés sur des énergies d'atomisation.
- **PBE0** : c'est une fonctionnelle développé par Adomo et Barone [36], c'est aussi une combinaison de fonctionnelle d'échange à 75% de PBE (GGA) et de 25% d'échange de HF.

Pour décrire correctement le terme d'échange-corrélation, il est nécessaire de combiner des fonctionnelles d'échange et de corrélation afin d'obtenir une fonctionnelle hybride telle que : B3LYP.

La fonctionnelle B3LYP est un mélange entre les fonctionnelles LDA et GGA issues des méthodes DFT et HF, dans une certaine mesure, comme indiqué ci-dessous.

$$E_{XC}^{B3LYP} = E_{XC}^{LDA} + a_0(E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + a_X(E_X^{GGA} - E_X^{LDA}) + a_C(E_C^{GGA} - E_C^{LDA}) \quad (73)$$

où $a_0 = 0.20$, $a_X = 0.72$ et $a_C = 0.81$ sont trois paramètres empiriques déterminés en ajustant les valeurs prédites à un ensemble d'énergies d'atomisation, de potentiels d'ionisation, d'affinités protoniques et d'énergies atomiques totales.

Meta-fonctionnelles du Minnesota

Les fonctionnelles du Minnesota sont des fonctionnelles du type hybride méta-GGA qui ont été développées à l'université de Minnesota. Parmi les plus populaires, on trouve les fonctionnelles de Zhao et Truhlar (M05 [37], M06 [38] et leurs dérivées). Ces fonctionnelles ont été inventées en 2005 et 2006 respectivement. La lettre M dénote Minnesota ou méta. L'énergie d'échange et de corrélation dans les fonctionnelles de type méta-GGA dépend de la densité électronique et de son gradient, et aussi de la densité d'énergie cinétique $\tau = \sum_i |\frac{\psi_i}{2}|^2$.

$$E_X^{meta-GGA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho, \Delta\rho, \nabla\rho] d\vec{r} \quad (74)$$

Ces fonctionnelles permettent d'améliorer la description des propriétés physiques du système. Elles sont connues par leur grande précision et leur application à de nombreux systèmes contenant des métaux de transition [37].

Au sein de la famille M06 et M05, on trouve plusieurs fonctionnelles (M05, M05-2X, M06, M06-L, M06-HF, M06-2X). Les fonctionnelles M06-2X et M05-2X utilisent un double échange non local (2X). Ces fonctionnelles peuvent contenir une part d'échange HF pouvant varier de 0 à 100%. La partie d'échange exacte pour M05 est 28%, 56% pour M05-2X, 27% pour M06, 54% pour M05-2X et 100% pour M06-HF. La fonctionnelle M06-L est entièrement local sans échange HF. À titre exemple un résumé des différentes fonctionnelles utilisées dans cette thèse est présenté dans le tableau 1.

TABLE 1 – Différentes fonctionnelles rencontrées dans la littérature [39].

Fonctionnelles	Années	Échange			corrélation	
		$\rho, \nabla\rho$	τ	% X_{HF}	$\rho, \nabla\rho$	τ
B3LYP	1994	B3	Non	20	LYP	Non
PBE0	1999	PBE	Non	25	PBE	Non
M05-2X	2005	M05-2X	Oui	56	M05-2X	Oui
M06-2X	2006	M06-2X	Oui	54	M06-2X	Oui

2.4 Méthodes vibrationnelles

Dans cette thèse, pour calculer la structure moyennée par la vibration (r_0) et décrire les fonctions d'onde vibrationnelles anharmoniques, nous avons utilisé la méthode d'interaction de configuration vibrationnelle (VCI) et la théorie Møller-Plesset vibrationnelle (VMP2) qui sont basées sur un état de référence VSCF.

2.4.1 Vibrational Self Consistent Field (VSCF)

La méthode VSCF (Vibrational Self-Consistent Field) est basée sur une approximation de séparabilité, où l'état vibrationnel total du système est représenté par un produit de fonctions d'onde unidimensionnelles :

$$\Psi = \prod_j^N \psi_j(Q_j) \quad (75)$$

N est le nombre de degrés de liberté vibrationnel, Q_j sont des coordonnées normales pondérées par la masse.

C'est une méthode la plus couramment utilisée pour traiter le problème vibrationnel et un grand nombre de degrés de liberté [40]. Pour résoudre l'équation de Schrödinger vibrationnelle à N dimensions pour un système à N modes, l'approximation de séparabilité est utilisée, ce qui réduit le problème à résoudre à N mono-modes :

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q^2} + V_j(Q_j) \right] \psi_i(Q_j) = E_n \psi_i(Q_j) \quad (76)$$

où $V_j(Q_j)$ est le potentiel effectif VSCF pour le mode Q_j .

$$V_j(Q_j) = \left\langle \prod_{i \neq j}^N \psi_i(Q_i) \middle| V(Q_1 \dots Q_N) \middle| \prod_{i \neq j}^N \psi_i(Q_i) \right\rangle \quad (77)$$

Après un calcul initial de VSCF, plusieurs méthodes peuvent être employées pour ajouter la corrélation entre les différents modes comprenant la théorie vibrationnelle de perturbation de deuxième ordre de Møller-Plesset (VMP2), et l'interaction de configuration (VCI). Comparées aux résultats de VSCF, ces différentes approches offrent généralement des corrections qui peuvent améliorer considérablement la précision des calculs avec des augmentations variables de l'effort de calcul.

2.4.2 La théorie Møller-Plesset vibrationnelle (VMP2)

La théorie Møller-Plesset vibrationnelle VMP2 est une méthode perturbative qui utilise généralement la méthode VSCF comme référence. Dans cette méthode on introduit un opérateur de perturbation qui décrit la différence entre les vraies interactions multi-modes et la représentation à champ moyen de VSCF. Cette méthode permet d'effectuer des calculs vibrationnels de 2ème ordre de Møller-Plesset de telle sorte que l'énergie s'écrit sous la forme suivante :

$$E_j^{VMP2} = \langle \Psi_j^0 | H | \Psi_j^0 \rangle + \sum_{i \neq j} \frac{(\langle \Psi_i^0 | H | \Psi_j^0 \rangle)^2}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \quad (78)$$

où E_j^{VMP2} est l'énergie associée à l'état vibrationnel j , Ψ_j^0 représente la configuration de la vibration j qui est vecteur propre du traitement vibrationnel à l'ordre 0, $E_j^{(0)}$ correspond au terme $\langle \Psi_j^0 | H | \Psi_j^0 \rangle$ et $\langle \Psi_i^0 | H | \Psi_j^0 \rangle$ au terme de la représentation matricielle du Hamiltonien vibrationnel couplant la $i^{\text{ème}}$ et la $j^{\text{ème}}$ configurations.

2.4.3 Méthode d'interaction de configuration vibrationnelle (VCI)

Pour fournir un traitement plus précis de l'anharmonicité compte tenu de la corrélation dynamique vibrationnelle, nous avons utilisé la méthode d'interaction de configuration vibrationnelle VCI qui est une approche permettant de corriger la fonction d'onde de référence VSCF (Ψ_0) et d'inclure explicitement la corrélation entre les différents degrés de liberté. Elle prend en compte les excitations à partir des modes occupés vers des

modes virtuels/vacants et exprime la fonction d'onde comme une combinaison linéaire dans l'espace de tous les produits de Hartree.

$$|VCI\rangle = C_i|\psi_i\rangle + \sum_K C_K|\psi_K\rangle \quad (79)$$

Les paramètres C_K sont les paramètres variationnels VCI déterminés à partir des équations de valeurs propres de VCI. En incluant l'ensemble complet d'excitations dans la somme sur K , la fonction d'onde VCI complète (FVCI) est obtenue.

Un Full-VCI (FVCI) inclut la somme de toutes les excitations pour un Hamiltonien donné et une base monomode. La différence d'énergie entre VSCF et FVCI est appelée l'énergie de corrélation.

Chapitre II

La structure de diméthyl peroxyde en phase gazeuse

Sommaire

1	Introduction	35
2	Description de la géométrie du système	35
3	Littérature du système étudié	36
4	Résultats et discussion	38
4.1	Calculs théoriques du potentiel de torsion	38
4.2	Étude des paramètres structuraux des configurations <i>cis</i> et <i>trans</i> . .	41
4.3	Spectres infrarouge et de photoionisation	42
4.3.1	Spectre infrarouge	42
4.3.2	Spectre de photoionisation	47
4.4	Structure dynamique	49
5	Conclusion	58
6	Publication	59
7	Research Highlight en Advances in Engineering	66

1 Introduction

Depuis plus de trente ans, la structure de diméthyl peroxyde est un sujet de débat entre les expérimentateurs et les théoriciens et même entre les expérimentateurs eux mêmes qui ont échoués à avoir concordé leurs résultats rendant la définition de la structure de cette molécule de plus en plus complexe. Dans ce chapitre, nous allons essayer de prouver que les résultats ne reflètent pas forcément une contradiction et expliquer ce désaccord entre les expérimentateurs et les théoriciens.

2 Description de la géométrie du système

Le diméthyl peroxyde (figure 5) est une molécule de formule CH_3OOCH_3 et qui se forme dans l'atmosphère par l'oxydation du méthane :



Le diméthyl peroxyde se décompose facilement en deux radicaux lors de l'excitation par rayonnement UV. Ces radicaux peuvent ensuite initier des processus de polymérisation. Les peroxydes et les hydroperoxydes sont également présents dans l'atmosphère en tant que polluants [41, 42]. La connaissance des propriétés structurales et spectroscopiques de ces composés est donc importante pour surveiller leurs activités chimiques et pour minimiser leur impact.

Le diméthyl peroxyde est l'élément le plus petit de la classe des dialkyl-peroxydes et présente un sérieux défi car sa structure n'est pas encore comprise, plus particulièrement au niveau de l'angle dièdre (torsion) $\phi(\text{COOC})$.

La valeur de l'angle dièdre R-O-O-R' à l'équilibre est d'une importance particulière pour les propriétés des peroxydes. Sans interaction entre les substituants R et R', cet

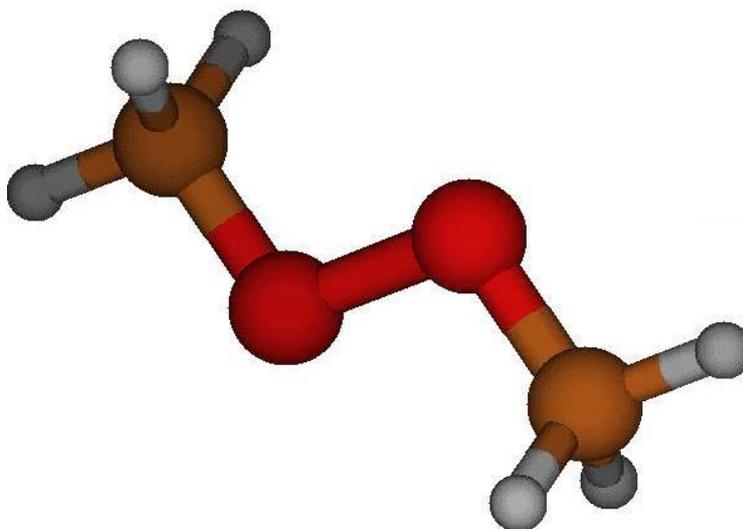


FIGURE 5 – Structure géométrique du diméthyl peroxyde.

angle devrait être d'environ $\phi(\text{COOC}) = 120^\circ$, tout comme dans le peroxyde de dihydrogène, HOOH . Au fur et à mesure que l'angle dièdre varie, la molécule passe par deux conformations particulières, les conformations *cis* et *trans*, qui sont définies respectivement par $\phi(\text{COOC}) = 0^\circ$ et $\phi(\text{COOC}) = 180^\circ$. Si le substituant $\text{R} = \text{R}'$, la structure *trans* symétrique a un centre d'inversion et n'a pas donc de moment dipolaire permanent. Par conséquent, il n'existe pas de spectre purement rotationnel pour une telle molécule. Pour la molécule du diméthyl peroxyde, plusieurs théoriciens et expérimentateurs ont trouvé des structures différentes, les expérimentateurs ont interprété une structure asymétrique (inclinée) tandis que plusieurs théoriciens ont trouvés une structure *trans*.

3 Littérature du système étudié

Plusieurs travaux sur la molécule du diméthyl peroxyde sont disponibles dans la littérature, les données expérimentales de cette molécule ont été obtenues dans les années soixante-dix.

Les expériences ont été menées avec beaucoup de prudence, car la molécule est très explosive. Les spectres infrarouges en phase gazeuse et dans une matrice d'argon ainsi que le spectre Raman en phase liquide ont été publiés par Christie en 1971 [43]. Selon son interprétation, la présence de nombreuse bandes dans le spectre infrarouge et Raman exclut la configuration *trans* de symétrie C_{2h} . Aussi, l'observation de plus de six bandes polarisées élimine la configuration *cis* de symétrie C_{2v} . L'analyse des spectres IR et Raman de la molécule CF_3OOCF_3 montre que cette dernière possède une structure asymétrique lorsqu'elle est stable et elle ressemble de la molécule de diméthyl peroxyde au niveau de la forme structurale. Christie [43] a conclu que le diméthyl peroxyde ne possède qu'une structure asymétrique de symétrie C_2 .

Les spectres photoélectroniques enregistrés quatre ans plus tard par Kimura et Osafune [44] ont été interprétés dans l'hypothèse d'une structure *trans*, en partant du principe que la différence d'énergie entre les orbitales HOMO et HOMO-1 dépend fortement de l'angle de torsion. En effet, ces deux orbitales changent de rôle en passant par les configurations *cis* et *trans*. Une expérience photoélectronique indépendante, publiée en 1979 par Rademacher et Elling [45] a confirmé la structure *trans* ou quasi-*trans*. Leur angle dièdre rapporté est de 170° , mais l'écart par rapport à 180° n'a pas été considéré comme significatif.

Enfin, en 1984, une expérience très sensible de diffraction d'électrons en phase gazeuse (GED) a été rapportée par Haas et Oberhammer [46]. Ils ont trouvé que la valeur moyenne pour la longueur de liaison O-O vaut 1.457 \AA , la longueur de liaison O-C vaut 1.420 \AA et l'angle de OOC vaut $105.2(5)^\circ$, mais ils ne sont pas arrivés à trouver une valeur pour l'angle dièdre $\phi(\text{COOC})$.

Avec un modèle moléculaire rigide, ils ont trouvé un angle dièdre moyenné par la vibration égal à $\phi_a(\text{COOC}) = 135^\circ$. L'utilisation d'un modèle dynamique et d'un potentiel à double minimum du type $V(\phi) = V_{trans}[(\phi/\phi_e)^2 - 1]^2$ donne une valeur d'équilibre pour l'angle dièdre $\phi_e(\text{COOC}) = 119(4)^\circ$ et une barrière trans $V_{trans} = 0.25 (+0.25/-0.15) \text{ kcal mol}^{-1}$.

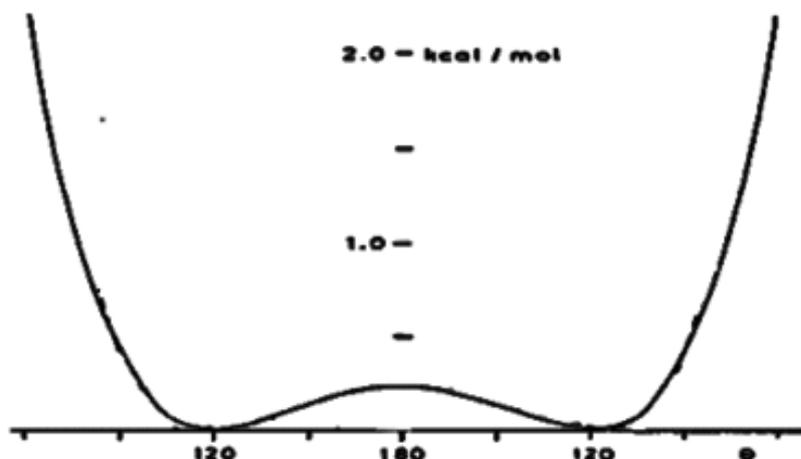


FIGURE 6 – Potentiel de torsion du diméthyl peroxyde obtenu par Haas et Oberhammer en 1984 [46].

Aussi, à partir des résultats de spectre infrarouge lointain [43] de 51 cm^{-1} (vibration de torsion), compatible avec la présence d'un potentiel à double minimum avec $\phi_a(\text{COOC}) = 120^\circ$ et une barrière faible entre les deux minima de $0.25\text{ kcal mol}^{-1}$, ils ont pensé à un modèle de potentiel de torsion ayant deux minima à $\phi_a(\text{COOC}) = 120^\circ$ et $\phi_a(\text{COOC}) = 240^\circ$ et une barrière *trans* très faible (figure 6).

Haas et Oberhammer [46] ont réinterprété le spectre photoélectronique obtenu par Kimura et Osafune [44] et par Rademacher et Elling [45] et ils ont déduit qu'à température ambiante, la majorité des molécules se trouvent dans des états vibrationnels au-dessus de la barrière *trans* dont l'état initial du processus d'ionisation correspond à une configuration quasi-*trans*.

Avec ces résultats, le problème semblait résolu du côté expérimental. Cependant, les travaux théoriques de chimie quantique [47, 48] sont également controversés, comme l'avait d'abord examiné Oberhammer [49] en 1998.

Quatre ans plus tard, Karpfen et ses collaborateurs [50] ont rendu compte des résultats de leurs études en utilisant 53 combinaisons différentes de méthodes et de bases. Les calculs utilisant la base de valence double zêta (VDZ) ou les bases gaussiens de Pople 6-31G reproduisent la structure asymétrique. Au fur et à mesure que la base augmente, le minimum d'asymétrie disparaît et la conformation *trans* devient la plus stable. Aussi, en 2007, l'étude *ab initio* la plus récente de Maciel et ses collaborateurs [51] a confirmé le minimum *trans* avec les méthodes CCSD et CCSD(T) en connection avec la base à valence augmentée, polarisée, corrélée et consistante de type double zêta (augmented correlation consistent polarised valence double zêta "aug-cc-pVDZ").

La dernière étude de cette molécule a été faite en 2015 par Oberhammer [52], qui a étudié le potentiel de torsion de cette molécule avec la méthode MP2 et trois ensembles de base légèrement différents. Avec la base 6-31G, il a trouvé un potentiel de torsion à un seul minimum, ce qui correspond à une structure *trans* de symétrie C_{2h} . L'ajout

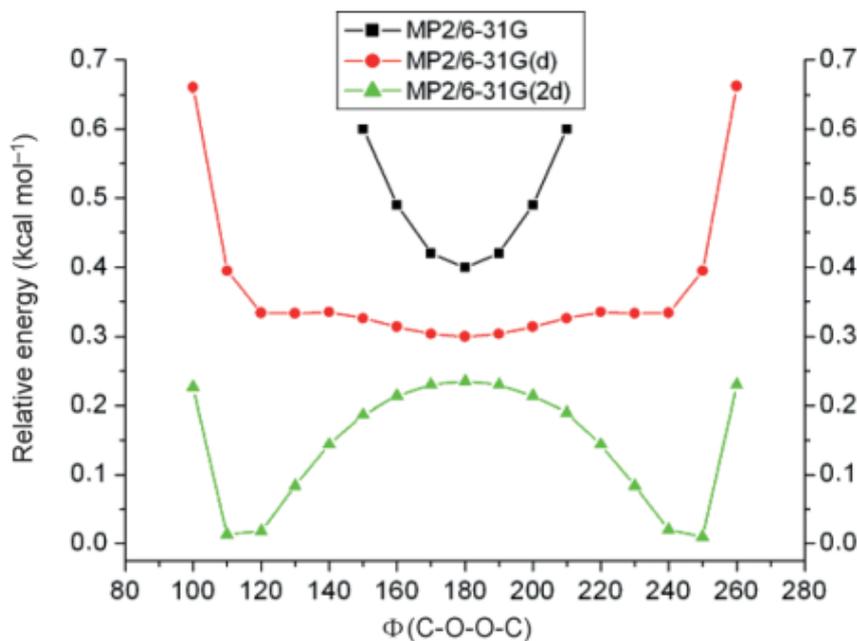


FIGURE 7 – Potentiel de torsion du diméthyl peroxyde obtenu par Oberhammer [52] en 2015.

d'un ensemble de fonctions de polarisation, 6-31G(d), prévoit un potentiel très plat à triple minima correspondant à une structure d'équilibre C_{2h} avec une grande amplitude des vibrations de torsion. L'ajout d'un second ensemble de fonctions de polarisation, 6-31G(2d), donne un potentiel à double minima avec $\phi_a(\text{COOC}) = 116^\circ$ et une barrière $V_{trans} = 0.23 \text{ kcal mol}^{-1}$. Ces résultats sont présentés dans la figure 7.

Oberhammer dans cet article a conclu que “le diméthyl peroxyde est une petite molécule, pour laquelle un nombre considérable de calculs de haut niveau permet de prédire une structure qualitativement erronée”.

Le présent travail a pour but de démontrer que les résultats expérimentaux et théoriques ne sont pas nécessairement contradictoires. En effet, nous allons calculer le potentiel de torsion avec différentes méthodes et bases et analyser la courbe expérimentale des distances intramoléculaires afin de résoudre cette contradiction.

4 Résultats et discussion

4.1 Calculs théoriques du potentiel de torsion

Le potentiel de torsion a été déterminé avec différentes méthodes et différents ensembles de bases à l'aide du logiciel Molpro 2010 [14]. Le calcul du potentiel de torsion effectué avec une petite base montre une structure asymétrique de symétrie C_2 . En revanche avec une grande base, le calcul montre une structure *trans* de symétrie C_{2h} comme l'avait trouvé Karpfen et ses collaborateurs [50] lors de leurs travaux. A titre

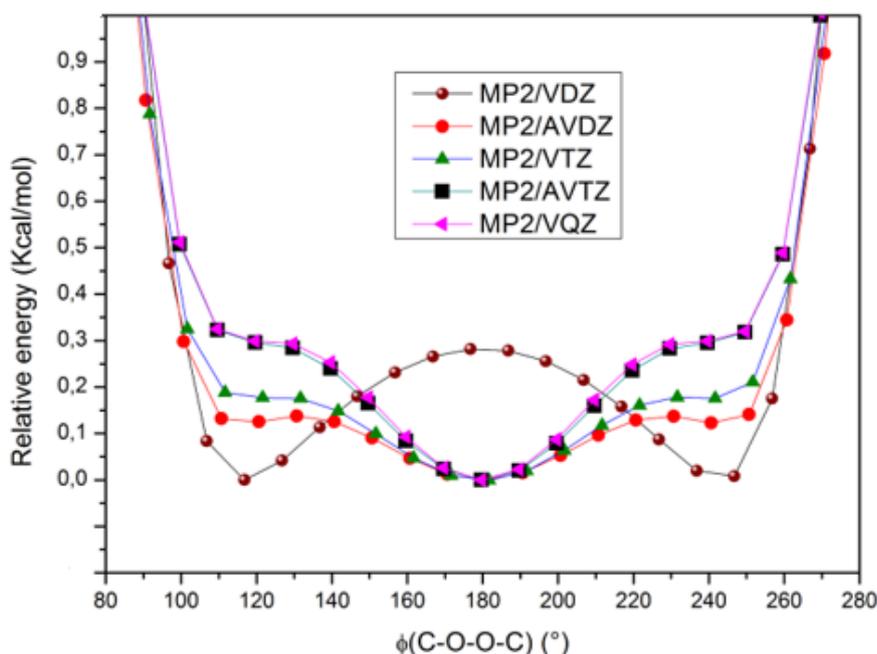


FIGURE 8 – Variation de l'énergie relative en fonction de l'angle dièdre COOC obtenue avec la méthode MP2 et avec différentes bases.

exemple, nous avons déterminé ce potentiel avec la méthode MP2 et les bases, VDZ, AVDZ, VTZ, AVTZ et VQZ. Ces résultats sont indiqués dans la figure 8.

Dans cette section, nous rapportons trois calculs ayant un niveau de théorie nettement supérieur à ceux publiés précédemment. Ces sont les méthodes suivantes : MRCI/AVTZ, CCSD(T)/AVTZ et MP2/AVTZ.

Le calcul MRCI est basé sur 18 électrons de valence dans l'espace actif et 11 orbitales actives noté CAS(18,11). Les orbitales atomiques 1s et 2s du carbone et de l'oxygène, ont été maintenues inactives. La molécule possède 34 électrons, l'espace actif s'étend jusqu'à l'orbitale HOMO+2 (orbitale 19). Ce calcul est très lourd et très coûteux. En plus, à chaque valeur de l'angle dièdre nous avons optimisé toutes les autres coordonnées internes augmentant le temps de calculs. Les courbes de potentiel de torsion obtenues avec ces méthodes sont présentées dans la figure 9.

Nous avons remarqué que les courbes du potentiel de torsion obtenus avec les méthodes MP2 et CCSD(T) possèdent trois minima dont lesquels le minimum le plus stable correspond à une structure *trans* de symétrie C_{2h} . Les deux autres minima à $\phi(\text{COOC}) = 120^\circ$ et $\phi(\text{COOC}) = 240^\circ$ correspondent à une structure asymétrique. En revanche avec la méthode MRCI, nous avons remarqué que les deux minima à 120° et 240° ont complètement disparus ce qui donne une courbe de torsion avec un seul minimum à 180° .

Nous pouvons conclure ici que la configuration la plus stable correspond à une structure *trans* à $\phi(\text{COOC}) = 180^\circ$ tandis que le maximum à $\phi(\text{COOC}) = 0^\circ$ correspond à la barrière *cis* (voir figure 10). La configuration minimale et la configuration de la barrière *cis* sont visualisées par le logiciel Molden [53] et sont illustrées respectivement sur les figures 11 et 12.

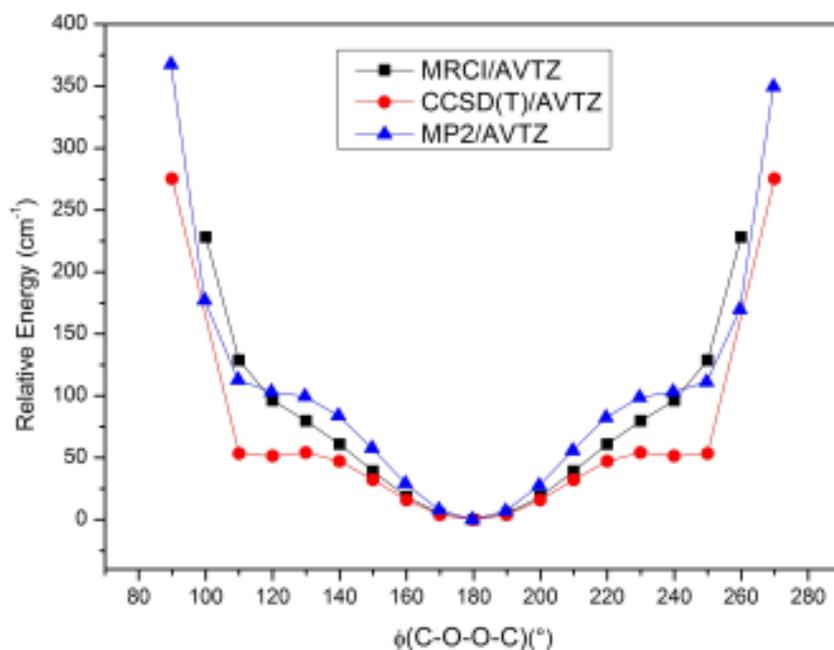


FIGURE 9 – Variation de l'énergie relative en fonction de l'angle dièdre COOC obtenue avec différentes méthodes et la base AVTZ.

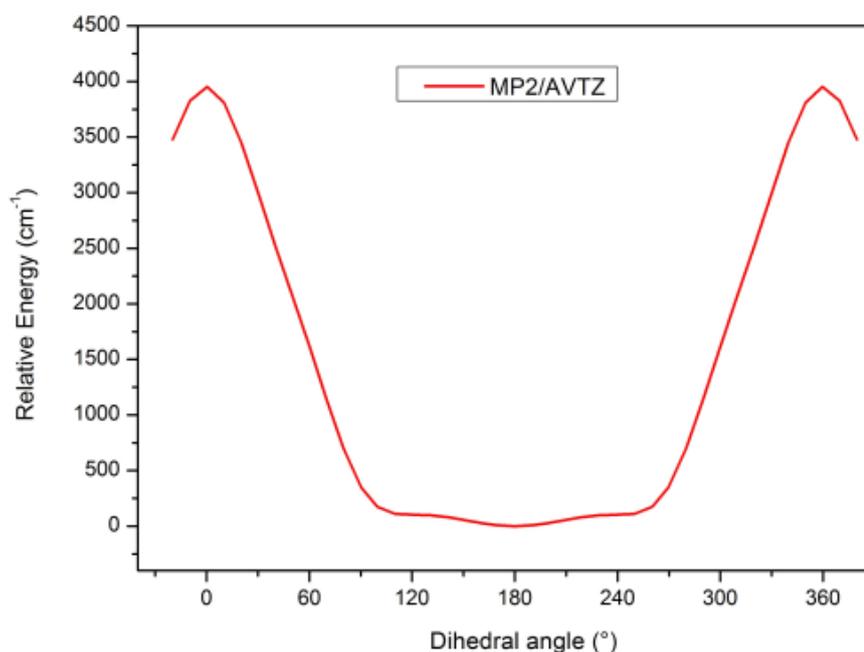


FIGURE 10 – Variation de l'énergie relative en fonction de l'angle dièdre COOC obtenue avec la méthode MP2/AVTZ.

Au minimum, les groupes méthyle CH_3 sont légèrement inclinés et orientés dans une position décalée par rapport au plan COO' . Par conséquent, il existe deux types d'atomes d'hydrogène, appelés H_t et H_g , comme indiqué dans l'article expérimental de Haas et Oberhammer [46].

Fait intéressant, l'angle dièdre H_tCOO' garde sa valeur de 180° lorsque la molécule passe de la structure *trans* à la structure *cis*.

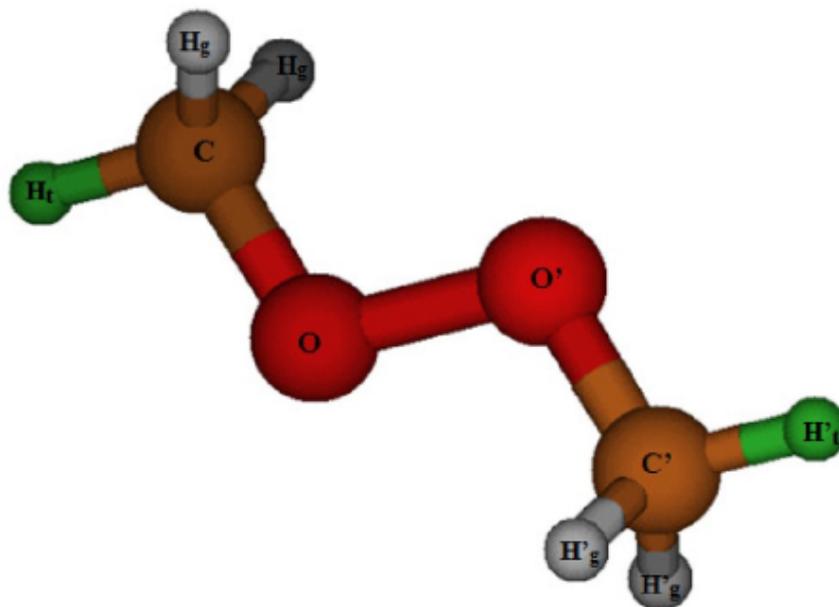


FIGURE 11 – Configuration *trans* de la molécule du diméthyl peroxyde.

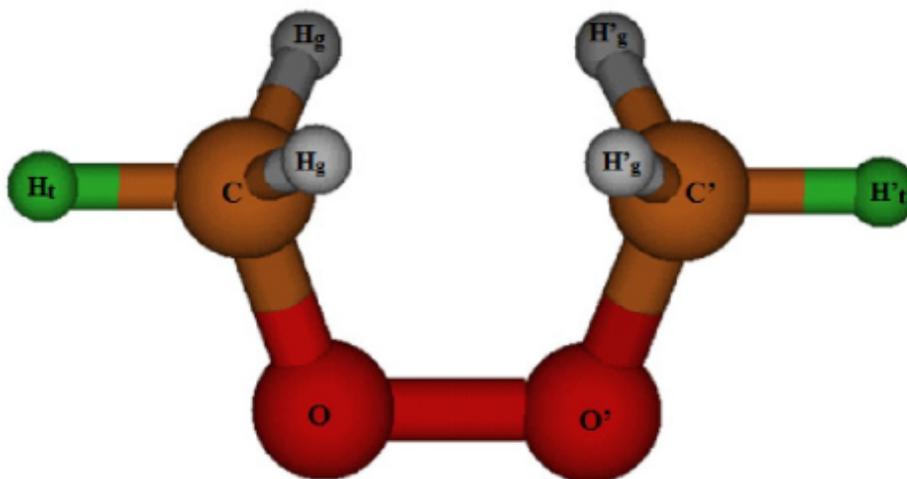


FIGURE 12 – Configuration *cis* de la molécule du diméthyl peroxyde.

4.2 Étude des paramètres structuraux des configurations *cis* et *trans*

Les paramètres structuraux de la configuration *cis* et *trans* ont été déterminés avec différentes méthodes telles que la méthode MRCI, MP2, CCSD(T) et la méthode explicitement corrélée CCSD(T)-F12 pour améliorer les résultats étudiés. Ces calculs ont été fait avec le logiciel Molpro 2010 [14]. Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux 2 et 3. Chaque étape d'optimisation dure environ 95000 s (26 heures) sur 6

TABLE 2 – Comparaison des paramètres structuraux et les énergies de la configuration *trans* la plus stable avec les données expérimentales de GED.

Paramètres	Valeurs				
	Expérience	MRCI/ AVTZ	MP2/ AVTZ	CCSD(T)/ AVTZ	CCSD(T)-F12/ VTZ-F12
Distances/Å					
C – H _g	1.099(4)	1.083	1.090	1.093	1.092
C – H _t	1.099(4)	1.082	1.087	1.091	1.089
C – O	1.420(7)	1.408	1.414	1.412	1.411
O – O'	1.457(12)	1.473	1.465	1.469	1.459
C ··· C'	3.34	3.479	3.470	3.488	3.475
Angles/degré					
H _g H _g C	110.1(7)	110.14	110.13	110.11	110.03
H _g H _t C	110.1(7)	109.96	110.15	110.08	110.05
H _g CO	–	110.88	110.83	110.81	110.84
H _t CO	–	104.90	104.63	104.84	104.91
COO'	105.2(5)	103.95	103.43	103.73	103.90
Angles dièdres/degré					
H _t COO'	–	180.00	180.00	180.00	180.00
H _g COO'	–	61.34	61.29	61.31	61.29
COO'C'	–	180.00	180.00	180.00	180.00
Énergie/ E_h					
		-229.69267	-229.77405	-229.83818	-229.91492

processeurs du supercalculateur Romeo 2013 de l'université de Reims. Comme la surface potentielle est extrêmement plate près du minimum, un critère de convergence très strict (gradient = 10^{-6}) a été appliqué. La minimisation a nécessité 10 itérations pour converger.

Dans le tableau 2, nous avons remarqué que les distances obtenus avec la méthode CCSD(T)-F12 sont en bon accord avec l'expérience ce qui confirme la présence d'une structure *trans* de symétrie C_{2h} . Par contre les résultats au niveau de l'angle dièdre sont en désaccord avec l'interprétation donnée par Haas et Oberhammer [46] en 1984.

4.3 Spectres infrarouge et de photoionisation

4.3.1 Spectre infrarouge

En général, la spectroscopie infrarouge mesure les vibrations des molécules lorsqu'elles sont irradiées par une onde électromagnétique. Le but principal de cette technique est la détermination des différents modes normaux de vibration d'une molécule.

TABLE 3 – Paramètres structuraux et les énergies de la configuration *cis*.

Paramètres	Valeurs			
	MRCI/ AVTZ	MP2/ AVTZ	CCSD(T)/ AVTZ	CCSD(T)-F12/ VTZ-F12
Distances/Å				
C – H _g	1.083	1.090	1.093	1.092
C – H _t	1.082	1.089	1.092	1.090
C – O	1.408	1.413	1.416	1.411
O – O'	1.490	1.484	1.489	1.479
C...C'	2.691	2.671	2.684	2.675
Angles/degré				
H _g H _g C	110.59	110.64	110.56	110.50
H _g H _t C	108.77	108.75	108.78	108.72
H _g CO	112.84	113.08	112.94	112.99
H _t CO	102.62	102.06	102.40	102.49
COO'	115.23	114.83	114.94	115.08
Angles dièdres/degré				
H _t COO'	180.00	180.00	180.00	180.00
H _g COO'	63.13	63.36	63.19	63.19
COO'C'	0.00	0.00	0.00	0.00
Énergie/E _h				
	-229.67418	-229.75604	-229.82090	-229.89756

Nous distinguons alors deux modes de vibration (figure 13).

- La vibration d'élongation ou stretching, qui entraîne des modifications des longueurs de liaison, elle peut être symétrique ou asymétrique.
- La vibration de déformation ou bending, qui entraîne des modifications des angles de liaison : Il existe des déformations hors du plan qui sont le balancement (wagging) et le torsion (twisting) et d'autres dans le plan qui sont le cisaillement (scissoring) et la rotation plane (rocking).

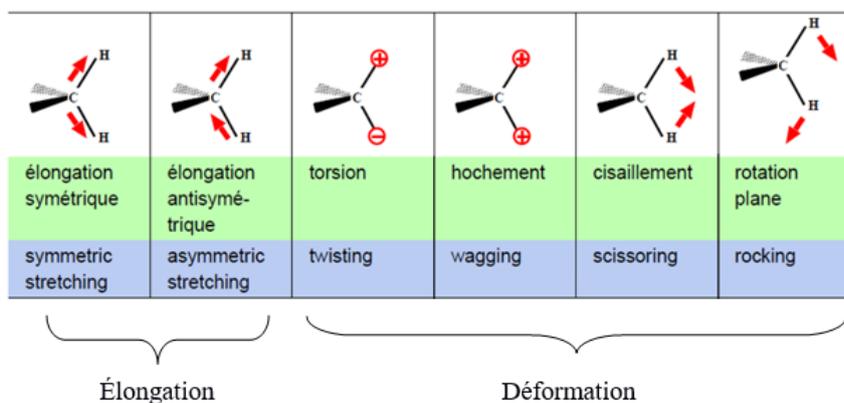


FIGURE 13 – Différents modes normaux de vibration d'une molécule.

Les spectres expérimentaux infrarouges et Raman du diméthyl peroxyde ont été enregistrés par Christie [43] et décrites par Bell et Laane [54]. Les spectres infrarouges ont été obtenus à la fois en phase gazeuse et dans une matrice d'argon. Les spectres Raman ont été enregistrés en phase liquide. Dans cette section, notre objectif est de calculer les fréquences harmoniques de cette molécule afin de les comparer avec celles trouvés expérimentalement.

Les fréquences harmoniques ont été calculées avec Molpro 2010 [14] aux niveaux MP2/aug-cc-pVTZ, CCSD(T)/aug-cc-pVTZ et CCSD(T)-F12/VTZ-F12 pour la configuration *trans* et au MP2/aug-cc-pVTZ pour la configuration *cis* juste pour caractériser sa barrière. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau 4 sachant que les modes de vibration marqués avec une étoile (*) sont actifs en infrarouge.

Le calcul MP2/aug-cc-pVTZ de la conformation *cis* donne une fréquence imaginaire pour la déformation de torsion O-O ce qui signifie que la constante de force est négative pour cette fréquence et positive pour les autres. Ces résultats montrent bien que la structure *cis* est un état de transition.

Dans la conformation *trans*, nous avons remarqué qu'il avait deux déformations à très basse fréquence, observables dans l'infrarouge lointain mais n'étaient pas accessibles à cette expérience.

Pour une meilleure comparaison entre les fréquences observées expérimentalement et celles calculées au niveau MP2/aug-cc-pVTZ, nous avons multiplié ces fréquences par un facteur d'échelle égale à 0.9557 [43]. Le spectre obtenu est présenté sur la figure 14.

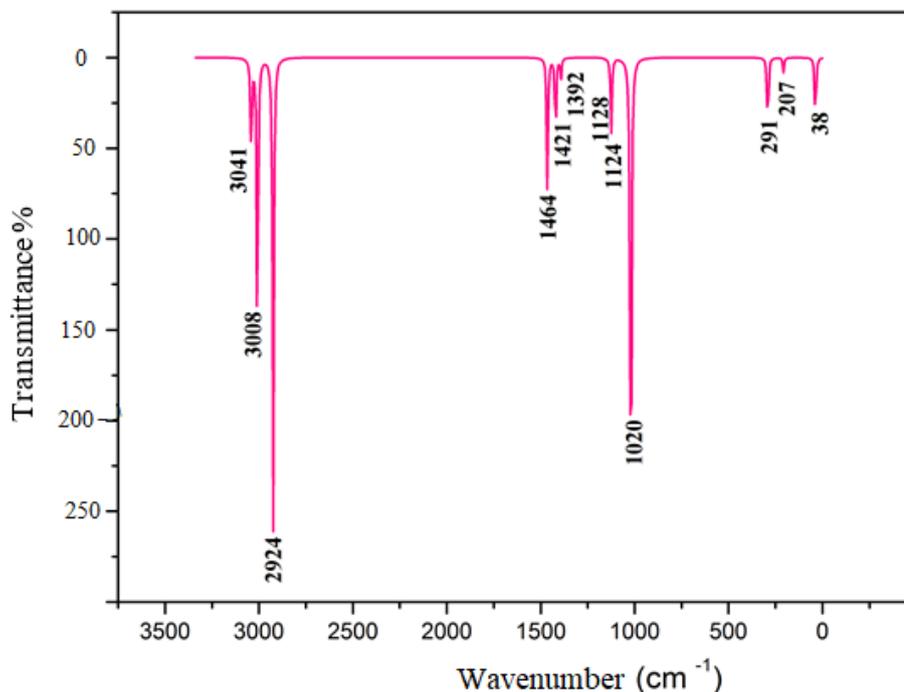


FIGURE 14 – Spectre infrarouge calculé avec la méthode MP2/aug-cc-pVTZ.

TABLE 4 – Comparaison des fréquences harmoniques théoriques et expérimentales. A et B sont les représentations symétriques et antisymétriques de groupe ponctuel C_2 .

Mode		Fréquences/cm ⁻¹				Expérience [43]	Attribution
A	B	MP2	CCSD(T)	CCSD(T)-F12	MP2 (<i>cis</i>)		
ν_{13}^*		39.14	32.72	37.88	249.52i	–	OO torsion
ν_{12}^*		217.03	209.24	211.79	240.26	–	OC torsion
	ν_{24}	270.89	261.63	265.48	326.86	–	OC torsion
	ν_{23}^*	304.79	302.40	305.85	379.48	309	COO anti-symmetric bending
ν_{11}		483.44	479.42	484.94	482.82	448	COO symmetric bending
ν_{10}		830.90	817.31	826.85	740.29	779	OO stretching
	ν_{22}^*	1067.57	1062.04	1072.51	1040.98	1032	CO stretching
ν_9		1082.95	1076.89	1087.50	1077.43	914	CO stretching
	ν_{21}^*	1176.14	1171.68	1178.05	1145.48	1156	CH ₃ rocking
ν_8^*		1180.21	1173.64	1180.51	1175.25	1156	CH ₃ rocking
	ν_{20}	1185.31	1178.27	1185.26	1177.71	1165	CH ₃ rocking
ν_7		1261.02	1262.47	1269.69	1237.25	1198	CH ₃ rocking
	ν_{19}^*	1456.80	1449.21	1450.59	1437.49	1424	CH ₃ symmetric deformation
ν_6		1462.88	1457.88	1458.16	1473.79	1424	CH ₃ symmetric deformation
	ν_{18}	1486.09	1475.16	1472.92	1478.78	1471	CH ₃ anti-symmetric deformation
ν_5^*		1486.97	1476.13	1473.95	1510.98	1474	CH ₃ anti-symmetric deformation
	ν_{17}^*	1532.28	1520.76	1520.20	1518.87	1471	CH ₃ anti-symmetric deformation
ν_4		1537.75	1526.22	1525.63	1541.19	1474	CH ₃ anti-symmetric deformation
	ν_{16}^*	3059.90	3020.47	3025.34	3047.55	2900	CH ₃ symmetric stretching
ν_3		3061.35	3022.83	3027.68	3062.28	2900	CH ₃ symmetric stretching
ν_2^*		3147.52	3094.90	3101.45	3132.55	2965	CH ₃ anti-symmetric stretching
	ν_{15}	3147.55	3095.03	3101.52	3153.22	2965	CH ₃ anti-symmetric stretching
	ν_{14}^*	3182.14	3129.81	3138.24	3164.20	3000	CH ₃ anti-symmetric stretching
ν_1		3182.37	3130.01	3138.37	3169.88	2965	CH ₃ anti-symmetric stretching

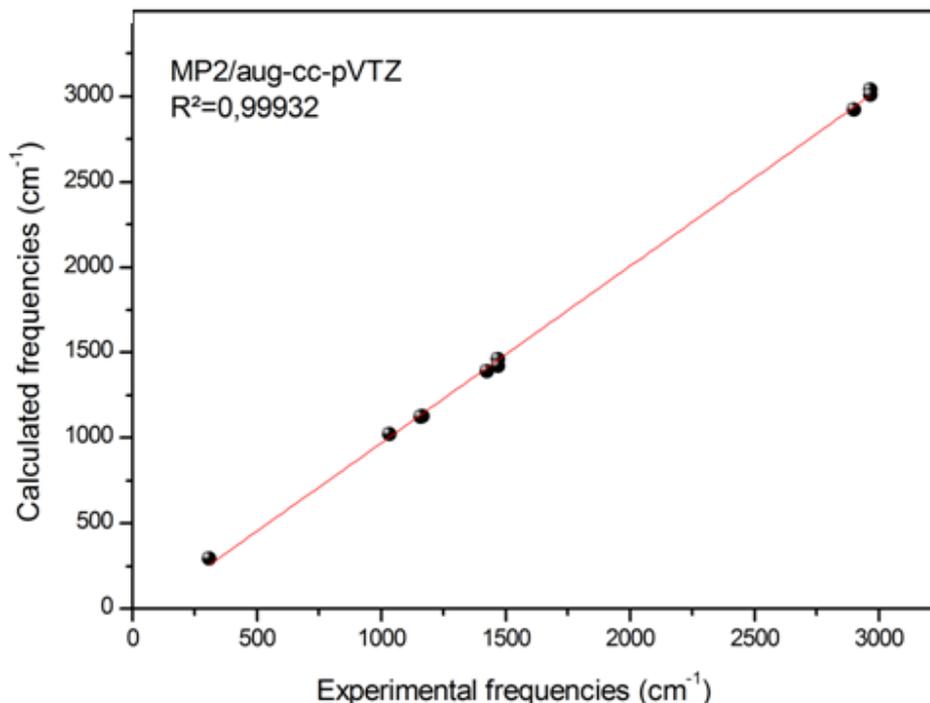


FIGURE 15 – Corrélation graphique des fréquences théoriques et expérimentales.

Ces fréquences calculées avec MP2/aug-cc-pVTZ se corrèlent parfaitement avec les fréquences expérimentales, avec un coefficient de corrélation de $R^2 = 0.99932$ (figure 15). Cela montre que notre description théorique est à la fois adéquate, précise et valide et par conséquent, montre la fiabilité de la méthode de calcul utilisée.

En visualisant ces modes normaux de vibration à l'aide du programme de visualisation moléculaire GaussView [55], nous avons pu effectuer une attribution. Les modes normaux de vibration théoriques et expérimentaux ainsi que leurs attributions sont donnés dans le tableau 4.

Ce tableau montre que sur les 24 modes normaux, il y a des modes pouvant être attribués au squelette C-O-O-C et des modes qui peuvent être affectés à des mouvements impliquant le groupement CH₃. Les modes de vibration du groupement CH₃ sont :

- Des modes d'élongation (stretching) qui devraient se produire dans la gamme de fréquence 2800-3000 cm⁻¹.
- Des modes de déformation qui devraient se produire dans la gamme de fréquence 1400-1500 cm⁻¹.
- Des modes de rotation plane (rocking) qui devraient se produire dans la gamme de fréquence 1000-1200 cm⁻¹.

Les fréquences des modes d'élongation symétrique et asymétrique de CO sont situés respectivement vers 1067.57 et 1082.95 cm⁻¹ avec MP2/aug-cc-pVTZ. Les fréquences des modes de déformation asymétrique et symétrique de l'angle COO calculés respectivement vers 304.79 et 483.44 cm⁻¹.

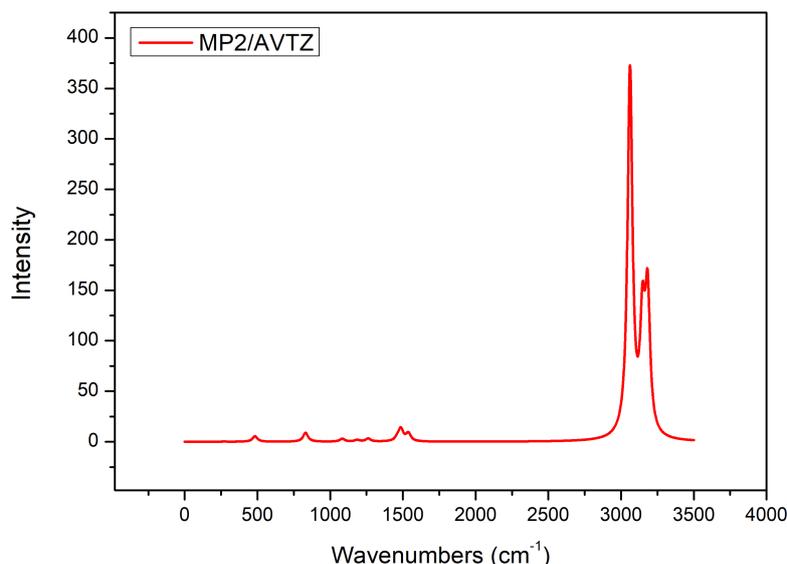


FIGURE 16 – Spectre Raman obtenu avec la méthode MP2/AVTZ.

La fréquence très basse du mode de torsion O-O n'était pas accessible aux expériences, la valeur expérimentale de la fréquence de torsion n'a pas pu être attribuée.

Le plus important, d'un point de vu structural, est la vibration d'élongation O-O, ν_{10} . Si la structure moléculaire est *trans*, cette vibration est inactive dans l'infrarouge, car le moment dipolaire est nul et ne change pas lors de l'excitation. Christie [43] a signalé des spectres de phase gazeuse à trois pressions différentes, et un spectre enregistré dans une matrice d'argon à 8.5 K. À haute pression, deux signaux très faibles ont été détectés dans la région de la vibration d'élongation O-O, à 756 et 815 cm^{-1} , mais ceux-ci ne sont pas présents dans le spectre de la matrice d'argon. Le signal doit apparaître dans le spectre Raman. Notre spectre Raman simulé, présenté dans la figure 16, donne un signal faible à 794 cm^{-1} . Dans le spectre expérimental Raman en phase liquide, il y a une bande forte à 779 cm^{-1} . La configuration de la phase liquide ne doit pas être comparée directement à la configuration de la phase gazeuse, puisque l'angle de torsion est fortement influencé par l'action des forces intermoléculaires dans la phase liquide.

4.3.2 Spectre de photoionisation

Quatre ans après l'étude de Christie [43], la molécule du diméthyl peroxyde a été étudiée par la spectroscopie photoélectronique He par Kimura et Osafune [44]. Cette technique est un outil puissant pour l'estimation de l'angle dièdre des peroxydes, car la différence de niveaux d'énergie entre les orbitales HOMO et HOMO-1 dépend de cet angle (figure 17).

À $\phi = 55^\circ$, leurs courbes d'énergie se croisent. Kimura et Osafune [44] ont rapporté les résultats des calculs CNDO/2 correspondants, dans lesquels ils ont réduit les énergies d'ionisation verticale de 4 eV, de sorte que l'énergie d'ionisation la plus basse correspond à l'énergie expérimentale. D'après ces résultats, ils ont proposé une configuration *trans*

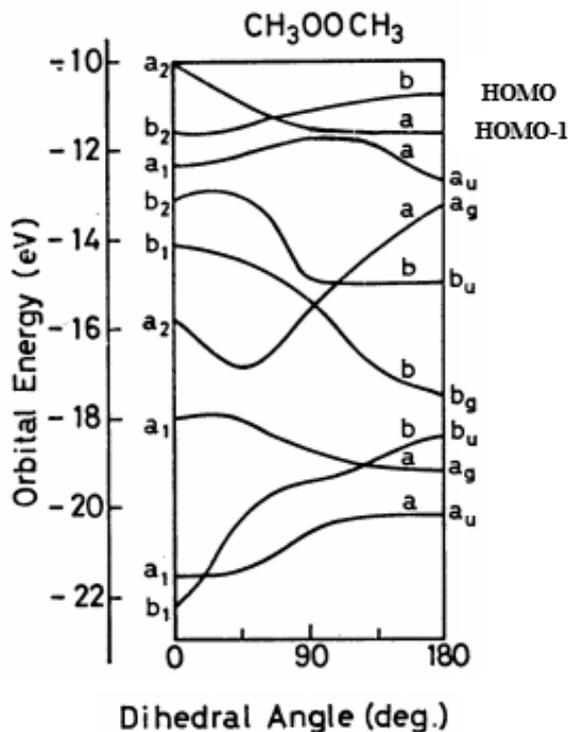


FIGURE 17 – Diagramme d'énergie des orbitales du diméthyl peroxyde obtenu par Kimura et Osafune [44].

TABLE 5 – Comparaison de l'énergie d'ionisation verticale des orbitales HOMO et HOMO-1 observée [44] et théorique (HF/aug-cc-pVTZ) pour deux différentes valeurs de l'angle dièdre.

Orbitale	Énergie d'ionisation verticale/eV					
	Observée [44]		Calculée, $\phi = 120^\circ$		Calculée, $\phi = 180^\circ$	
HOMO	-9.71	0.0	-11.856	0.0	-11.506	0.0
HOMO-1	-11.61	1.90	-12.872	1.02	-13.392	1.89

pour le diméthyl peroxyde. Dans cette section, nous avons fait une analyse similaire pour confirmer ces résultats. Nous avons calculé l'énergie d'ionisation verticale des orbitales HOMO¹ et HOMO-1 pour les configurations asymétrique ($\phi = 120^\circ$) et *trans* ($\phi = 180^\circ$) au niveau de la théorie HF/aug-cc-pVTZ parce que selon le théorème de Koopmans, l'énergie de première ionisation d'une molécule est égale à l'énergie de l'orbitale occupée la plus haute (validé juste avec la méthode de Hartree-Fock).

Les résultats obtenues sont présentés dans le tableau 5. Ce tableau montre que les résultats de l'énergie d'ionisation verticale pour l'angle dièdre $\phi = 180^\circ$ sont en accord avec les résultats observés par Kimura et Osafune [44]. Ceci confirme la présence d'une structure *trans*. Cependant, ces résultats restent toujours en désaccord avec l'interprétation de Haas et Oberhammer [46].

1. HOMO est l'orbite moléculaire occupée la plus élevée

Dans la prochaine étape, nous analyserons à nouveau les résultats expérimentaux de Haas et Oberhammer [46] afin de trouver une explication claire entre nos résultats et ceux expérimentaux.

4.4 Structure dynamique

Haas et Oberhammer [46] ont conclu, à partir de leurs données GED, que la molécule du diméthyl peroxyde possède une structure asymétrique ($\phi = 120^\circ$).

Le potentiel de torsion calculé est extrêmement plat autour de la configuration *trans*. Par conséquent, le mouvement de torsion se produit à basse fréquence (38 cm^{-1} au niveau MP2/aug-cc-pVTZ) et avec une grande amplitude. La période de ce mouvement de torsion est égale à 869 fs, elle est beaucoup plus élevée que la résolution temporelle de l'expérience de diffraction des électrons en phase gazeuse (GED). Ceci implique que le spectre expérimental a été enregistré lorsque la molécule est en mouvement de torsion très lent.

Ces interprétations nous permettrons d'analyser les données expérimentales. Pour cela, nous nous basons sur la courbe expérimentale de variation des distances intermoléculaires obtenue grâce à la fonction de distribution radiale (figure 18).

Cette courbe montre que la distance $R_{C...C}$ n'est pas constante mais varie de 3,25 Å à 3,47 Å. Cette variation indique que la molécule est dans un état dynamique et non statique durant l'expérience.

Dans cette section, nous allons démontrer que les résultats expérimentaux GED peuvent être expliqués en termes de structure moléculaire dynamique d'une molécule

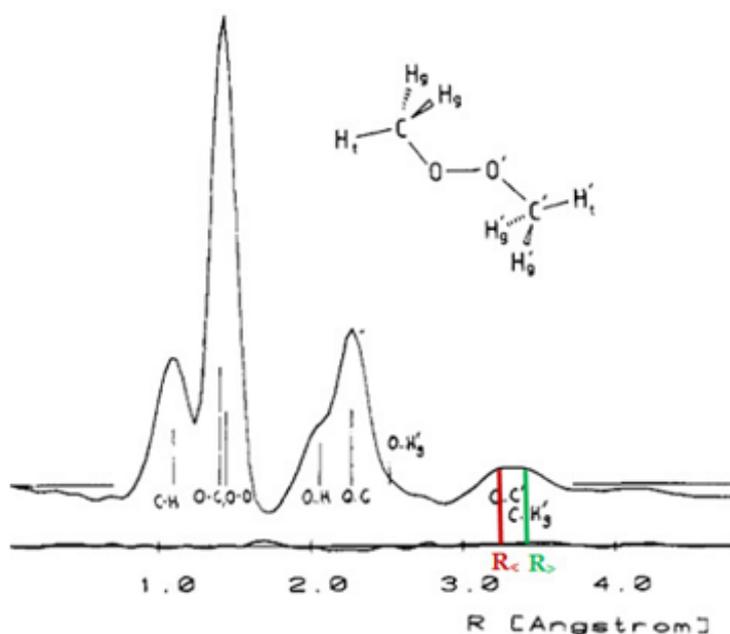


FIGURE 18 – Variation des distances intermoléculaires obtenue par la fonction de distribution radiale [46].

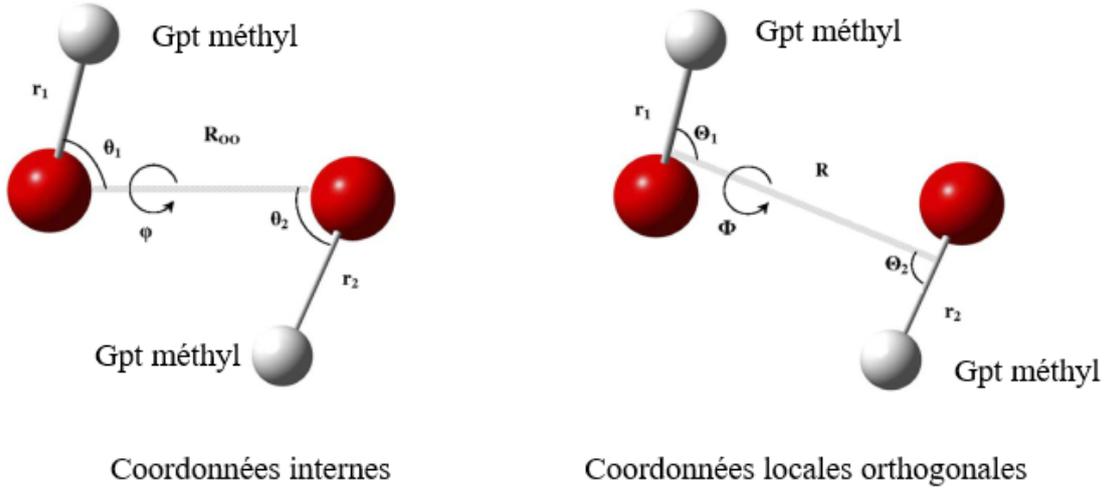


FIGURE 19 – Illustration des représentations de la structure du diméthyl peroxyde en termes des coordonnées internes et des coordonnées locales orthogonales.

non-rigide subissant un mouvement de grande amplitude autour du minimum *trans* prédit par la théorie *ab initio* à haut niveau. À cette fin, nous avons calculé les amplitudes moyennes $\bar{\phi}_v$ par rapport au minimum à $\phi_0 = 180^\circ$, pour des ensembles d'états de torsion v les plus bas.

$$\bar{\phi}_v = \phi_0 + \sqrt{\langle (\phi - \phi_0)^2 \rangle_v}, \quad (83)$$

$\bar{\phi}_v$ est le maximum de l'amplitude, c'est à dire, proche au point de retournement classique où la molécule reste plus longtemps.

Afin de montrer que cette molécule a une structure dynamique, il faut calculer la valeur moyenne de l'angle dièdre, de la distance $R_{C...C}$ et du moment dipolaire μ pour chaque état de torsion.

Le calcul de ces valeurs moyennes en utilisant les coordonnées internes ($r_2, R_{OO}, \theta_1, \theta_2, \phi$) conduit à des opérateurs d'énergie cinétique très compliqués avec des dérivés partielles croisées, l'équation de Schrödinger correspondante devient donc difficile à résoudre [56]. Pour cela, nous avons calculé ces valeurs moyennes en utilisant les coordonnées locales orthogonales ($r_1, r_2, R, \Theta_1, \Theta_2, \Phi$) (figure 19) dans lesquelles le mode de torsion fait référence à l'axe reliant les centres de masse des groupements oxygène et méthyle. Ceci élimine les couplages inter-modes et simplifie la résolution de l'équation de Schrödinger qui s'écrit alors sous la forme suivante :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{\mu_{RO} r^2 \sin^2 \Theta} \frac{\partial^2}{\partial \Phi^2} + V(\Phi) - E_v \right] \Psi_v(\Phi) = 0, \quad (84)$$

Avec $\mu_{RO} = m_R m_O / (m_R + m_O)$, la masse réduite du fragment R-O. R étant traité comme une seule particule. Θ est l'angle entre l'axe CO et l'axe de torsion.

Dans cette étude, nous avons traité le groupe méthyle en tant qu'une particule unique car les paramètres liés aux CH sont pratiquement les mêmes pour les configurations *trans* et *cis*.

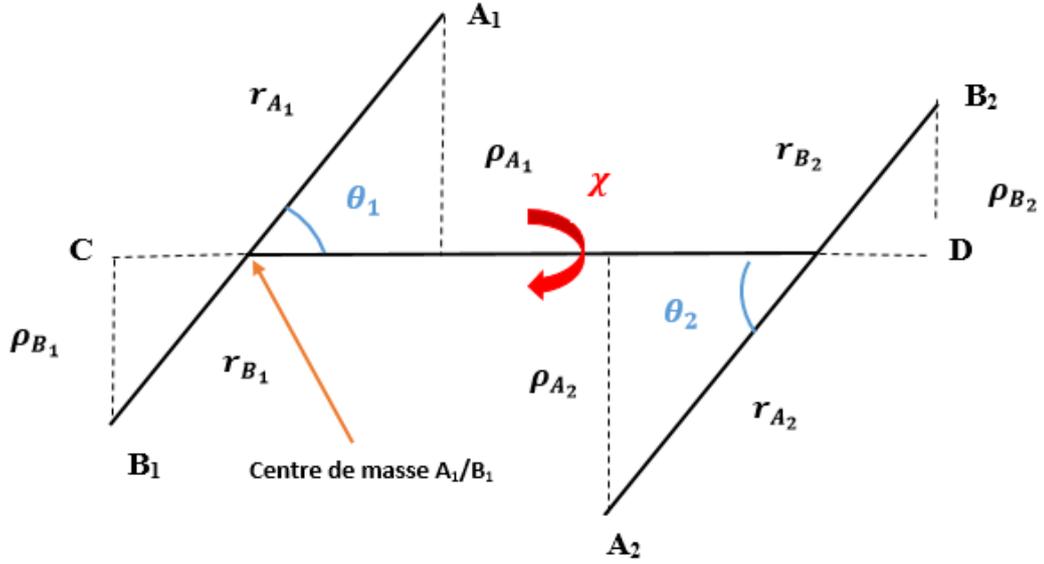


FIGURE 20 – Représentation de la structure du diméthyl peroxyde en termes des coordonnées locales orthogonales.

En se basant sur la figure 20 représentant les coordonnées locales orthogonales de la structure du diméthyl peroxyde, on va démontrer le calcul d'opérateur d'énergie cinétique $\frac{-\hbar^2}{\mu_{RO} r^2 \sin^2 \Theta} \frac{\partial^2}{\partial \Phi^2}$ figurant dans l'équation (84). Cela nécessite de connaître le moment d'inertie I .

L'expression du moment d'inertie s'écrit comme suit :

$$\begin{aligned}
 I &= \sum_i m_i \rho_i^2 \\
 &= m_{A_1} \rho_{A_1}^2 + m_{B_1} \rho_{B_1}^2 + m_{A_2} \rho_{A_2}^2 + m_{B_2} \rho_{B_2}^2 \\
 &= m_{A_1} r_{A_1}^2 \sin^2 \theta_1 + m_{B_1} r_{B_1}^2 \sin^2 \theta_1 + m_{A_2} r_{A_2}^2 \sin^2 \theta_2 + m_{B_2} r_{B_2}^2 \sin^2 \theta_2 \\
 &= I_1 + I_2
 \end{aligned} \tag{85}$$

$r(\text{centre de masse}) = 0$ donc $m_{A_1} r_{A_1} = m_{B_1} r_{B_1}$, $r_1 = r_{A_1} + r_{B_1}$

$$r_{A_1} = \frac{m_{B_1}}{m_{A_1}} r_{B_1} = \frac{m_{B_1}}{m_{A_1}} (r_1 - r_{A_1}) \tag{86}$$

$$r_{A_1} \left(1 + \frac{m_{B_1}}{m_{A_1}} \right) = \frac{m_{B_1}}{m_{A_1}} r_1 \tag{87}$$

$$r_{A_1} = \frac{m_{B_1}}{m_{A_1} + m_{B_1}} r_1 \tag{88}$$

$$r_{B_1} = \frac{m_{A_1}}{m_{A_1} + m_{B_1}} r_1 \tag{89}$$

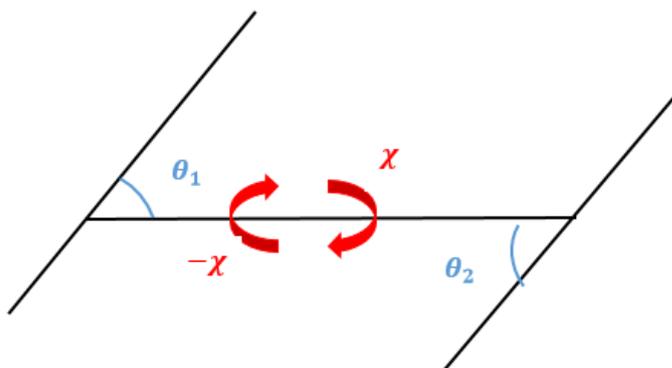


FIGURE 21 – L'angle de torsion du diméthyl peroxyde.

$$\begin{aligned}
 I_1 &= \left[m_{A_1} \frac{m_{B_1}^2}{(m_{A_1} + m_{B_1})^2} r_1^2 + m_{B_1} \frac{m_{A_1}^2}{(m_{A_1} + m_{B_1})^2} r_1^2 \right] \sin^2 \theta_1 \\
 &= \left[\frac{m_{A_1} m_{B_1}}{(m_{A_1} + m_{B_1})^2} (m_{B_1} r_1^2 + m_{A_1} r_1^2) \right] \sin^2 \theta_1 \\
 &= \frac{m_{A_1} m_{B_1}}{m_{A_1} + m_{B_1}} r_1^2 \sin^2 \theta_1 \\
 &= \mu_1 r_1^2 \sin^2 \theta_1
 \end{aligned} \tag{90}$$

$$I_2 = \mu_2 r_2^2 \sin^2 \theta_2 \tag{91}$$

L'opérateur d'énergie cinétique en fonction de moment d'inertie :

$$T(\chi) = \frac{-\hbar^2}{2I} \frac{\partial^2}{\partial \chi^2} = \frac{-\hbar^2}{2(\mu_1 r_1^2 \sin^2 \theta_1 + \mu_2 r_2^2 \sin^2 \theta_2)} \frac{\partial^2}{\partial \chi^2} \tag{92}$$

Pour une molécule symétrique on a : $\mu_1 = \mu_2 = \mu$, $r_1 = r_2 = r$

$$T(\chi) = \frac{-\hbar^2}{2\mu r^2 (\sin^2 \theta_1 + \sin^2 \theta_2)} \frac{\partial^2}{\partial \chi^2} \tag{93}$$

Et $\theta_1 = \theta_2 = \theta$.

$$T(\chi) = \frac{-\hbar^2}{4\mu r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \chi^2} \tag{94}$$

$T(\chi)$ est l'opérateur d'énergie cinétique pour la rotation autour de l'axe CD, qui peut être transformé en opérateur de torsion. L'angle de torsion $\phi = 2\chi$ (figure 21). Donc, $\frac{\partial}{\partial \chi} = 2 \frac{\partial}{\partial \phi}$ ($\frac{\partial^2}{\partial \chi^2} = 4 \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$). En remplaçant ceci dans l'équation (94), nous arrivons à l'équation proposée par Maciel et ses collaborateurs [51].

$$T(\phi) = \frac{-\hbar^2}{\mu r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \tag{95}$$

Les relations entre les coordonnées locales orthogonales et les coordonnées internes indiquées dans la figure 19 sont [51] :

$$R^2 = (\bar{m}_1 r_1)^2 + (\bar{m}_2 r_2)^2 + R_{OO}^2 - 2R_{OO}(\bar{m}_1 r_1 \cos \theta_1 + \bar{m}_2 r_2 \cos \theta_2) - 2\bar{m}_1 \bar{m}_2 r_1 r_2 \gamma \tag{96}$$

avec

$$\cos \Theta_1 = (-\bar{m}_1 r_1 + R_{OO} \cos \theta_1 + \bar{m}_2 r_2 \gamma) / R \quad (97)$$

$$\cos \Theta_2 = (-\bar{m}_2 r_2 + R_{OO} \cos \theta_2 + \bar{m}_1 r_1 \gamma) / R \quad (98)$$

$$\cos \Phi = (\gamma + \cos \Theta_1 \cos \Theta_2) / \sin \Theta_1 \sin \Theta_2 \quad (99)$$

$$\bar{m}_i = m_i / (m_i + M) \quad (100)$$

$$\gamma = \cos \phi \sin \theta_1 \sin \theta_2 - \cos \theta_1 \cos \theta_2 \quad (101)$$

Afin de calculer la valeur moyenne de l'angle dièdre, nous avons interpolé le potentiel de torsion $V(\Phi)$ avec les coordonnées locales orthogonales et à partir d'une grille dense de points obtenus au niveau MP2/aug-cc-pVTZ. Nous avons intégré numériquement équation (84) avec la méthode de Numerov renormalisée [57], modifiée pour tenir compte de la masse effective dépendante des coordonnées [58]. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 22. Le potentiel de torsion $V(\Phi)$ est plus large que le potentiel de torsion en fonction de l'angle dièdre de valence $V(\phi)$.

Dans le tableau 6, nous avons calculé les valeurs moyennes de l'angle dièdre, $\bar{\Phi} = 180^\circ + \sqrt{\langle (\Phi - 180^\circ)^2 \rangle_v}$, de la valeur de la distance $R_{C\dots C}$, du moments dipolaires μ ainsi que les niveaux d'énergie de torsion E_v et les populations relatives x_v correspondants à chaque état de torsion v . Les valeurs des populations relatives sont déterminées par l'équation de Boltzmann $x_v = \frac{N_v}{N_0} = e^{\frac{-(E_v - E_0)}{kT}}$ et à une température $T = -30^\circ\text{C}$ (température de l'expérience).

Nous avons remarqué que les distances moyennes $R_{C\dots C}$ de la structure dynamique sont comprises entre 3.47 Å et 3.20 Å. Nous avons comparé ces distances calculées

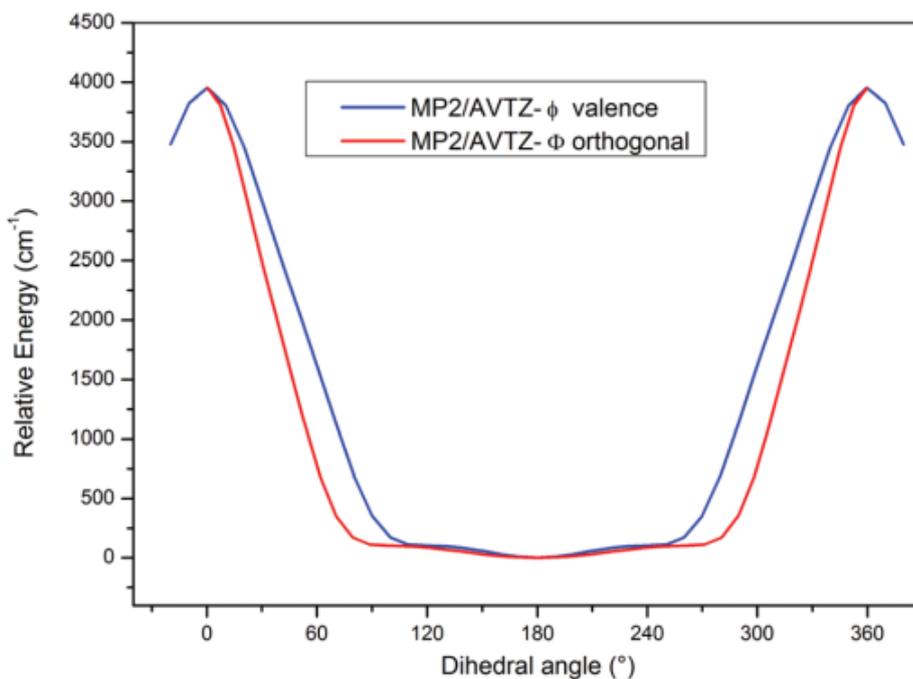


FIGURE 22 – Potentiel de torsion du diméthyl peroxyde en fonction des angles dièdres dans les deux systèmes de coordonnées.

TABLE 6 – Les niveaux d’énergies de torsion E_v ainsi que les valeurs moyennes de l’angle dièdre, de la distance $R_{C\dots C}$, du moments dipolaires et des populations relatives x_v à $T = -30^\circ\text{C}$.

v	x_v	E_v/cm^{-1}	$\bar{\Phi}/^\circ$	$R_{C\dots C}/\text{Å}$	μ/Debye
0	1.00	0.00	180.00	3.47	0.00
1	0.83	31.83	194.61	3.47	0.11
2	0.70	60.25	207.44	3.45	0.20
3	0.61	83.24	227.33	3.39	0.35
4	0.55	99.93	250.02	3.30	0.53
5	0.50	115.16	257.18	3.24	0.58
6	0.46	134.35	252.59	3.28	0.55
7	0.39	157.44	251.28	3.29	0.54
8	0.34	183.06	252.36	3.28	0.55
9	0.29	210.92	253.63	3.27	0.55
10	0.24	240.94	254.94	3.26	0.57
11	0.20	272.97	256.32	3.25	0.58
12	0.16	306.95	257.75	3.24	0.59
13	0.13	342.72	259.30	3.22	0.60
14	0.11	380.26	260.79	3.22	0.62
15	0.08	419.43	262.39	3.20	0.63

$R_{C\dots C}$ à celles mesurées par Haas et Oberhammer [46] par la technique de diffraction d’électrons en phase gazeuse (figure 18). Celui-ci montre que cette distance varie de 3.25 Å à 3.47 Å. Ces valeurs sont en très bon accord avec nos résultats théoriques obtenus pour les états $v = 0$ à $v = 11$ où la population relative diminue jusqu’à 20% de celle de l’état fondamental. Nous pouvons conclure ici que la variation observée de la distance $R_{C\dots C}$ dans la courbe expérimentale (figure 18) est dû à un lent mouvement de torsion.

Les résultats théoriques du moments dipolaires présentés dans le tableau 6 et la figure 23 montrent bien que la molécule est *trans*. Cela signifie qu’il n’y pas spectre rotationnel pour cette molécule, ayant un moment dipolaire nul.

En 2015, Oberhammer [52] a noté dans son article que le spectre rotationnel expérimental du diméthyl peroxyde a été mesuré dans 4 laboratoires et qu’il a un moment dipolaire d’environ 1.5 Debye², mais ces résultats expérimentaux ne sont pas publiés. Cela dit que la valeur de 1.5 Debye est grande et n’est pas correcte (voir tableau 6).

L’existence d’un spectre rotationnel peut être expliqué ici par des transitions rotationnelles avec changement de l’état de torsion.

Nous avons donc simulé le spectre rotationnel pour la transition dipolaire entre l’état de torsion $v = 0$ et $v = 1$ (figure 25) et pour la transition entre l’état de torsion $v = 1$ et $v = 2$, figure 26. Les transition rotationnelles sont possibles entre les états de torsion v_{pair} et v_{impair} .

2. Communication personnelle

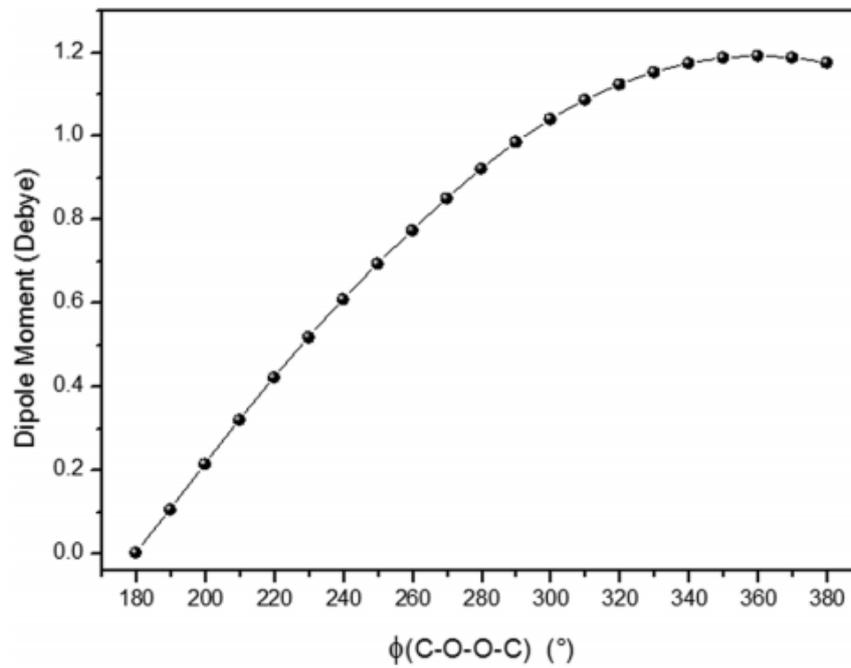


FIGURE 23 – Moment dipolaire en fonction de l'angle de torsion ϕ .

La simulation de ces spectre a été fait par le logiciel pgopher [59] et le calcul de ces transitions nécessitent de calculer la matrice du moment dipolaire et les constantes rotationnelles à différents états de torsion.

Les résultats pour cette matrice sont présentés dans la figure 24.

Dipole Matrix							
	1	2	3	4	5	6	7
1	-0.0000	-0.1760	0.0000	0.0137	0.0000	-0.0039	-0.0000
2	-0.1760	-0.0000	-0.2508	0.0000	0.0346	0.0000	-0.0118
3	0.0000	-0.2508	-0.0000	-0.3184	-0.0000	0.0723	0.0000
4	0.0137	0.0000	-0.3184	-0.0000	-0.3996	-0.0000	0.0930
5	0.0000	0.0346	-0.0000	-0.3996	0.0000	-0.4438	0.0000
6	-0.0039	0.0000	0.0723	-0.0000	-0.4438	0.0000	-0.4219
7	-0.0000	-0.0118	0.0000	0.0930	0.0000	-0.4219	-0.0000
8	0.0010	-0.0000	-0.0195	0.0000	0.0754	-0.0000	-0.4138
9	-0.0000	0.0025	-0.0000	-0.0199	-0.0000	0.0645	0.0000
10	-0.0002	0.0000	0.0038	-0.0000	-0.0144	0.0000	0.0632
11	0.0000	-0.0004	0.0000	0.0037	0.0000	-0.0110	0.0000
12	0.0000	-0.0000	-0.0005	-0.0000	0.0028	-0.0000	-0.0098
13	0.0000	0.0000	-0.0000	-0.0005	0.0000	0.0021	-0.0000
14	-0.0000	0.0000	0.0001	0.0000	-0.0003	-0.0000	0.0018
15	-0.0000	-0.0000	-0.0000	0.0001	0.0000	-0.0002	-0.0000
16	0.0000	-0.0000	-0.0000	-0.0000	0.0000	0.0000	-0.0002

FIGURE 24 – Matrice du moment dipolaire.

Les moments dipolaires de transition³ sont (figure 24) : $\langle v = 0 | \mu | v = 1 \rangle = 0.1760$ u.a. et $\langle v = 1 | \mu | v = 2 \rangle = 0.2508$ u.a.

3. L'état de torsion $v = 0$ est l'état 1 dans la figure 24

TABLE 7 – Constantes rotationnelles en fonction des états de torsion v .

v	Constantes rotationnelles		
	A (cm^{-1})	B (cm^{-1})	C (cm^{-1})
0	1.032	0.154	0.142
1	1.011	0.155	0.143
2	0.960	0.156	0.145
3	0.843	0.159	0.153
4	0.704	0.167	0.164

Les constantes rotationnelles à différents états de torsion ont été calculées avec la méthode MP2/AVTZ suivie de la méthode vibrationnelle VMP2. Ces résultats sont présentés dans le tableau 7.

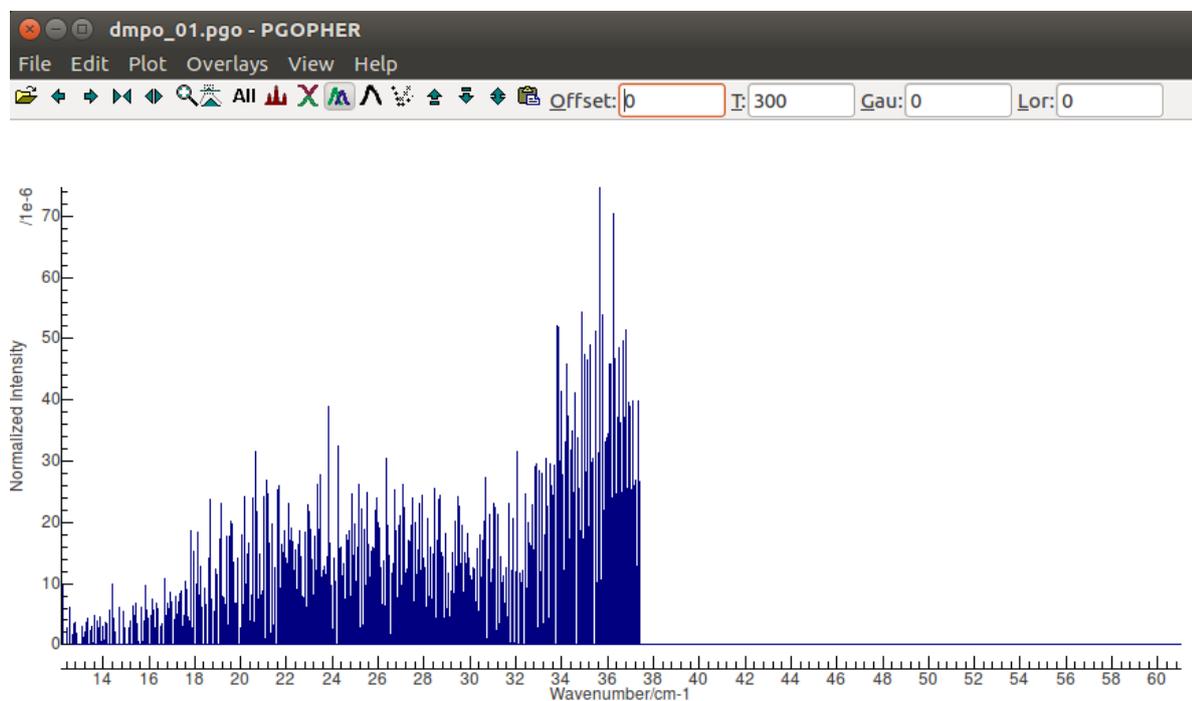


FIGURE 25 – Spectre rotationnel théorique entre l'état fondamental et le premier état excité du diméthyl peroxyde.

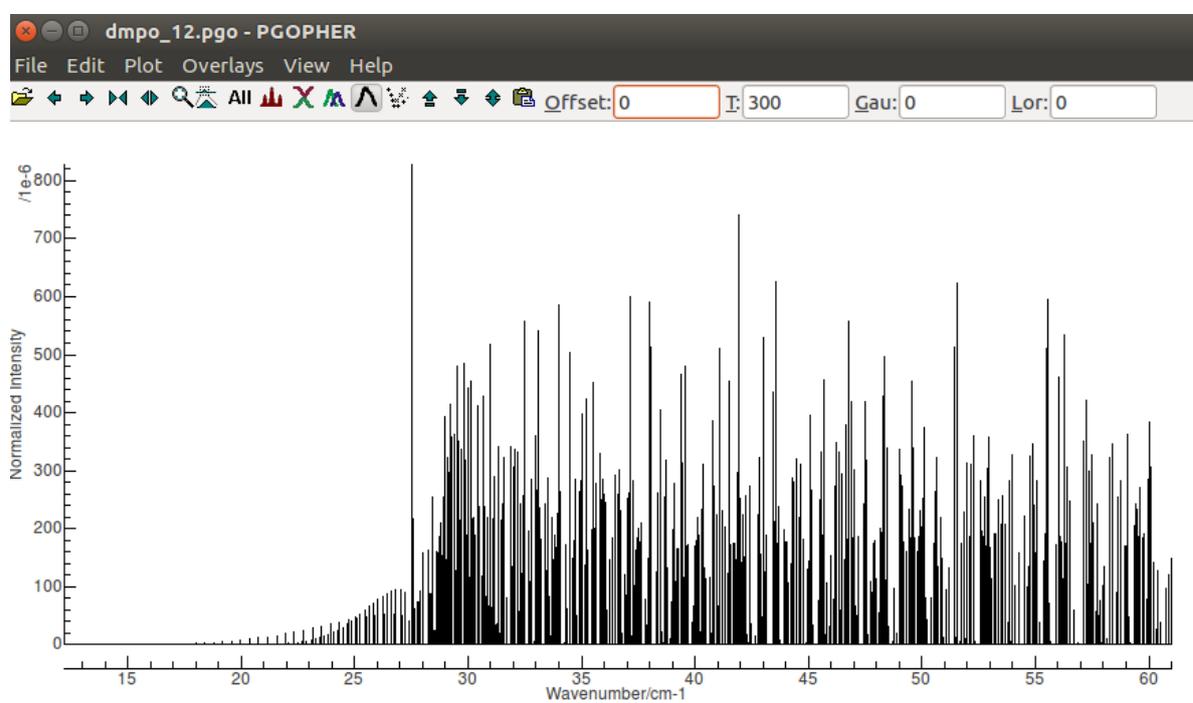


FIGURE 26 – Spectre rotationnel théorique entre le premier et le deuxième état excité du diméthyl peroxyde.

5 Conclusion

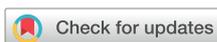
Dans ce chapitre, la structure du diméthyl peroxyde a été caractérisée par les méthodes MRCI et CCSD(T) en utilisant la base aug-cc-pVTZ et par la méthode CCSD(T)-F12/VTZ-F12. L'amélioration systématique du niveau de la théorie *ab initio* conduit à une structure bien définie et unique, qui est la structure *trans*. Une analyse approfondie des données expérimentales disponibles pour cette molécule a été effectuée. Nous avons montré que ces données expérimentales sont en bon accord avec nos résultats théoriques et que le très lent mouvement de torsion doit être pris en compte, ce qui donne une structure dynamique qui se compare bien à la structure expérimentale en phase gazeuse. Ainsi, le dilemme de plus de trente ans concernant la structure du diméthyl peroxyde en phase gazeuse a été résolu.

6 Publication



PCCP

PAPER



Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,
2017, **19**, 21500

Received 11th May 2017,
Accepted 25th July 2017

DOI: 10.1039/c7cp03134c

rsc.li/pccp

The gas-phase structure of dimethyl peroxide

Olfa Ferchichi,^{id}*^a Najoua Derbel,^{id}*^a Nejm-Eddine Jaidane,^{id}^a
Thibaud Cours^{id}^b and Alexander Alijah^{id}*^b

There has been a disagreement amongst experimentalists and between experimentalists and theoreticians as to the gas-phase structure of dimethyl peroxide. We have investigated this problem with high-level CCSD(T)-F12 and MRCI procedures. There can be no doubt anymore that, at the minimum of the potential energy surface, the COOC fragment has a *trans*-structure. The dynamical structure of the molecule can, however, be different and be explained by the very slow torsional motion. We have analysed the dynamical structure using numerical wavefunctions of the torsional motion and a fully optimized potential curve of MP2/aug-cc-pVTZ quality. Computational and all experimental results are shown to be in complete agreement. The problem that has persisted for more than thirty years, highlighted in a recent review article by Oberhammer titled "Gas phase structures of peroxides: experiments and computational problems", has been resolved.

1 Introduction

Organic peroxides constitute an important class of chemical compounds. Peroxides, such as dimethyl peroxide, easily decompose into two radicals upon excitation with UV radiation. These radicals may then initiate polymerisation processes. Peroxides and hydroperoxides are present also in the atmosphere as pollutants, see for example^{1,2} and references therein, where they take part in a plethora of chemical reactions. Comprehension of their spectra is important in order to monitor their chemical activities.

Oberhammer,³ in a recent review article titled "Gas Phase Structures of Peroxides: Experiments and Computational Problems", gives an account of our present understanding of the structural properties of a large number of inorganic and organic peroxides, by confronting experimental with theoretical results. He has singled out two molecules, for which theory has failed to describe accurately the experimental results: dimethyl peroxide, and difluorine peroxide. In the present study, we address the long-standing problem regarding the structure of dimethyl peroxide.

Of particular importance for the properties of the peroxides is the value of the dihedral angle R–O–O–R' at equilibrium. Without interaction between the substituents R and R', this angle

should be around $\phi = 120^\circ$, just as in dihydrogen peroxide, HOOH. As the dihedral angle is varied, the molecule passes through two particular conformations, the *cis* and the *trans*-conformations, which, for HOOH, form torsional barriers. In these conformations, defined by $\phi = 0^\circ$ and $\phi = 180^\circ$, respectively, the fragment formed by the two hydrogen atoms and their neighbours, is planar. If R=R', the symmetric *trans* structure has a centre of inversion and hence no permanent dipole moment. Consequently, no purely rotational spectrum exists for such a molecule.

A range of experimental data is available for dimethyl peroxide, obtained mainly in the seventies. The experiments have been conducted with great caution, as the molecule is highly explosive. The vibrational spectra, both infrared, in the gas phase and in an Argon matrix, and Raman, in the liquid phase, were published by Christie in 1971.⁴ Comparing these spectra with those of the stable, per-fluorinated CF₃OOCF₃, which has a skew structure, the spectra have been interpreted in terms of a skew minimum. This was followed by a normal mode analysis by Bell and Laane.⁵ The photo-electron spectra recorded four years later by Kimura and Osafune,⁶ however, have been interpreted assuming a *trans*-structure, based on the fact that the difference in energy between the HOMO and the HOMO–1 depends strongly on the torsional angle. Indeed, these two orbitals change their role when passing between the *cis* and the *trans*-configurations. An independent photo-electron experiment, published in 1979 by Rademacher and Elling,⁷ confirmed the *trans* or nearly-*trans* structure. Their reported dihedral angle is 170° , but the deviation from 180° was not considered significant. On the other hand, microwave spectra have been recorded, though not published, independently by four groups (see Oberhammer³). The appearance of a microwave spectrum indicates a non-planar COOC structure. Finally, in 1984, a very sensitive gas-phase electron diffraction (GED) experiment has

^a LSAMA, Laboratoire de Spectroscopie Atomique, Moléculaire et Applications, Département de Physique, Faculté des Sciences, Université Tunis – El Manar, 1060 Tunis, Tunisia. E-mail: ferchichi.olfa91@gmail.com, najoua.derbel@gmail.com; Fax: +216 71 885 073; Tel: +216 71 812 600

^b Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique, GSMA, UMR CNRS 7331, Université de Reims Champagne-Ardenne, U.F.R. Sciences Exactes et Naturelles, Moulin de la Housse B.P. 1039, 51687 Reims Cedex 2, France. E-mail: alexander.aliyah@univ-reims.fr; Fax: +33 3 2691 3147; Tel: +33 3 2691 8251

been reported, by Haas and Oberhammer,⁸ and interpreted in terms of a skew structure, with a dihedral angle of $\phi = 119^\circ$.⁸ With the appearance of this paper, the issue seemed to be resolved from the experimental side. However, quantum-chemical investigations^{9–13} are equally controversial, as reviewed first by Oberhammer¹⁴ in 1998. Four years later, Karpfen and coworkers¹⁵ reported the results of their systematic computational investigation using 53 different combinations of methods and basis sets. Calculations using the valence double-zeta (VDZ) or the 6-31G bases, reproduce the “observed” skew structure, independent of the level of theory. As the basis is increased, the skew minimum disappears, and the *trans*-conformation becomes the most stable one. The MP4-method, however, retains the skew minimum. Some computational methods yield three minima. The most recent *ab initio* investigation, by Maciel *et al.*,¹⁶ confirmed the *trans*-minimum.

In his 2015 review article, Oberhammer concludes that “dimethyl peroxide is a small molecule, for which a considerable number of high-level calculations predict a qualitatively wrong structure”. It is the aim of the present work to demonstrate that experimental and theoretical results are not necessarily in contradiction. Indeed, we prove that the C–C distances deduced from the gas-phase electron diffraction experiments can be described quantitatively on the basis of the dynamical structure, as opposed to the static *trans*-structure at the minimum of the potential, that takes into account low-frequency torsional motion.

2 Results and discussion

2.1 Quantum-chemical characterization

As said in the introduction, *ab initio* calculations with small Dunning (VDZ) or Pople (6-31G) basis sets, produce, apparently

independent of the level of theory used, a skew minimum structure, which has been considered favourable in view of the interpretation of experimental spectra. The best *ab initio* calculations by Tonmuphean *et al.*,¹⁵ at the CCSD(T)/cc-pVTZ and CCSD(T)/6-311++G(2d,2p) levels, degraded the skew minimum to a very weak, secondary minimum, while the *trans*-configuration constitutes the global minimum. These authors concluded that the structure of dimethyl peroxide is non-rigid. In the calculations by Maciel *et al.*,¹⁶ at the CCSD(T)/aug-cc-pVDZ level, the skew minimum has disappeared.

We report here four calculations: first, an energy minimization at a significantly higher level of theory than published before, MRCI/aug-cc-pVTZ, to ascertain the character of the minimum, followed by CCSD(T)/aug-cc-pVTZ and CCSD(T)-F12/VTZ-F12 investigations of the minimum, and finally, a scan of the potential as function of the dihedral angle, with optimization of the remaining internal coordinates, at the MP2/aug-cc-pVTZ level. All high-level calculations were carried out with the Molpro 2010 package.¹⁷ For the MRCI, 19 molecular orbitals were considered, of which the 8 lowest, *i.e.* the positive and negative linear combinations of the atomic 1s and 2s orbitals of carbon and oxygen, were kept inactive. Since the molecule possesses 34 electrons, the active space extends up to the HOMO+2 orbital. The minimum energy structure is *trans*, in accordance with the results by Maciel *et al.*¹⁶ The structural parameters of this *trans* conformation are presented in Table 1. Each optimization step takes about 95 000 s (26 hours) on 6 processors on the supercomputer of the Romeo computer center of the University of Reims. As the potential surface is extremely flat near the minimum, a very tough convergence criterion (gradient = 10^{-6}) was applied. Minimisation required 10 iterations. As the best previous calculations are based on the CCSD(T) method, we have also employed this method, but

Table 1 Geometrical parameters and energy of the *trans*-configuration. This is the most stable configuration. Calculations were performed at the MP2/aug-cc-pVTZ, MRCI/aug-cc-pVTZ, CCSD(T)/aug-cc-pVTZ, and CCSD(T)-F12/VTZ-F12 levels. See text for details on the MRCI procedure. Experimental GED data⁸ are added for comparison

Parameter	Value				
	Exp.	MRCI	MP2	CCSD(T)	CCSD(T)-F12
Distances/Å					
C–H _g	1.099(4)	1.083	1.090	1.093	1.092
C–H _t	1.099(4)	1.082	1.087	1.091	1.089
C–O	1.420(7)	1.408	1.414	1.412	1.411
O–O'	1.457(12)	1.473	1.465	1.469	1.459
C···C'	3.34 ± x	3.479	3.470	3.488	3.475
Angles/degrees					
H _g H _g C	110.1(7)	110.14	110.13	110.11	110.03
H _g H _t C	110.1(7)	109.96	110.15	110.08	110.05
H _g CO	—	110.88	110.83	110.81	110.84
H _t CO	—	104.90	104.63	104.84	104.91
COO'	105.2(5)	103.95	103.43	103.73	103.90
Dihedral angles/degrees					
H _t COO'	—	180.00	180.00	180.00	180.00
H _g COO'	—	61.34	61.29	61.31	61.29
COO'C'	—	180.00	180.00	180.00	180.00
Energy/E_h					
		–229.69267	–229.77405	–229.83818	–229.91492

PCCP

Paper

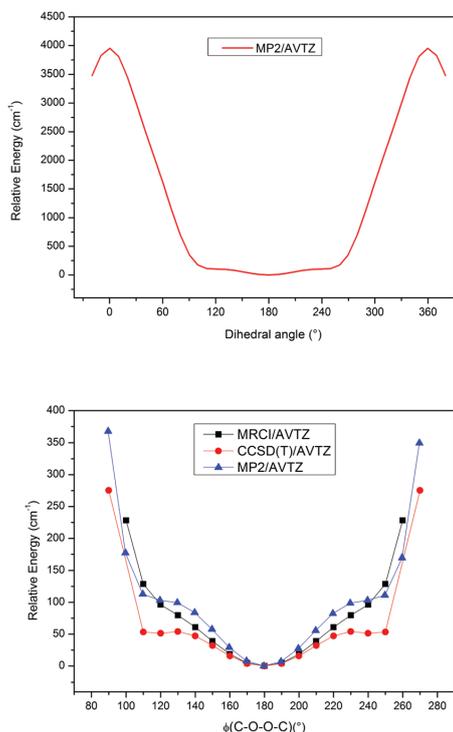


Fig. 1 The torsional potential of dimethyl peroxide. The full curve has been computed at the MP2 level. The points around the minimum are of CCSD(T) and MRCI quality. See text for details.

with the larger, aug-cc-pVTZ basis. Finally, for an even better characterization of the stationary points, we report the results of the explicitly-correlated CCSD(T)-F12/VTZ-F12 method. Additional points around the minimum have been calculated with all methods.

A plot of the potential is shown in Fig. 1. The potential varies very little, by at most 100 cm^{-1} , within $\pm 60^\circ$ around the minimum at 180° . Furthermore, the kind of ridge near 120° , present in the MP2 and CCSD(T) calculations and reminiscent of the secondary minimum that has been seen at lower level computations, completely disappears at the MRCI level. The maximum at 0° corresponds to the *cis*-barrier. The minimum and the barrier configurations are shown in Fig. 2. At the minimum, the methyl groups are slightly tilted and oriented in a staggered position with respect to the COO plane. Hence there are two types of hydrogen atoms, labelled H_t and H_g , following ref. 8. Interestingly, the dihedral angle $H_t\text{COO}'$ keeps its value of 180° as the molecule changes from the *trans* to the *cis*-structure. The staggered conformation is thus maintained. Table 1 shows the structural parameters of the minimum together with experimental GED data, while Table 2 shows the structural parameters of the *cis*-barrier.

The harmonic frequencies at the minimum and at the barrier are collected in Table 3.

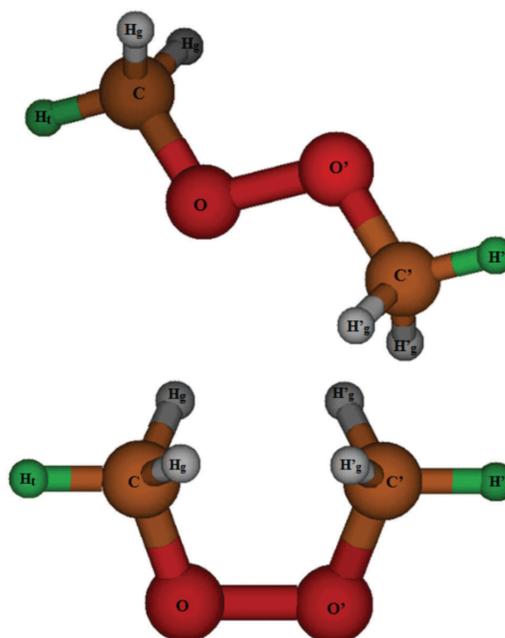


Fig. 2 The *trans* (upper) and *cis* (lower) configurations of dimethyl peroxide. Note that the methyl groups do not have C_3v symmetry. The hydrogen atoms are labelled H_t and H_g and are drawn in green and grey, respectively.

Table 2 Geometrical parameters and energy of the *cis*-configuration. Calculations were performed at the MP2/aug-cc-pVTZ, MRCI/aug-cc-pVTZ, CCSD(T)/aug-cc-pVTZ, and CCSD(T)-F12/VTZ-F12 levels. The barrier heights are 3953.42 cm^{-1} , 4058.09 cm^{-1} , 3792.52 cm^{-1} , 3808.62 cm^{-1} , respectively, for the four methods

Parameter	Value			
	MRCI	MP2	CCSD(T)	CCSD(T)-F12
Distances/Å				
C-H _g	1.083	1.090	1.093	1.092
C-H _t	1.082	1.089	1.092	1.090
C-O	1.408	1.413	1.416	1.411
O-O'	1.490	1.484	1.489	1.479
C...C'	2.691	2.671	2.684	2.675
Angles/degrees				
H _g H _g C	110.59	110.64	110.56	110.50
H _g H _t C	108.77	108.75	108.78	108.72
H _g CO	112.84	113.08	112.94	112.99
H _t CO	102.62	102.06	102.40	102.49
COO'	115.23	114.83	114.94	115.08
Dihedral angles/degrees				
H _t COO'	180.00	180.00	180.00	180.00
H _g COO'	63.13	63.36	63.19	63.19
COO'C'	0.00	0.00	0.00	0.00
Energy/E_h				
	-229.67418	-229.75604	-229.82090	-229.89756

2.2 Vibrational and photoionisation spectra

Experimental IR and Raman spectra are available, they have been recorded by Christe⁴ for dimethyl peroxide and the per-

Table 3 Harmonic frequencies. Frequencies were computed with Molpro 2010,¹⁷ at the MP2/aug-cc-pVTZ, CCSD(T)/aug-cc-pVTZ, and CCSD(T)-F12/VTZ-F12 levels for the *trans* configuration, and at the MP2/aug-cc-pVTZ level for the *cis* configuration. *A* and *B* are C_2 symmetry labels. Experimental data are from Christe.⁴ The nomenclature of the vibrations is that of Bell and Laane.⁵ Modes labelled * are infrared-active

Mode		Frequency/cm ⁻¹					Assignment
<i>A</i>	<i>B</i>	MP2	CCSD(T)	CCSD(T)-F12	MP2 (<i>cis</i>)	Exp.	
ν_{13}^*		39.14	32.72	37.88	249.52i	—	OO torsion
ν_{12}^*		217.03	209.24	211.79	240.26	—	OC torsion
	ν_{24}	270.89	261.63	265.48	326.86	—	OC torsion
	ν_{23}^*	304.79	302.40	305.85	379.48	309	COO anti-symmetric bending
ν_{11}		483.44	479.42	484.94	482.82	448	COO symmetric bending
ν_{10}		830.90	817.31	826.85	740.29	779	OO stretching
	ν_{22}^*	1067.57	1062.04	1072.51	1040.98	1032	CO stretching
ν_9		1082.95	1076.89	1087.50	1077.43	914	CO stretching
	ν_{21}^*	1176.14	1171.68	1178.05	1145.48	1156	CH ₃ rocking
ν_8^*		1180.21	1173.64	1180.51	1175.25	1156	CH ₃ rocking
	ν_{20}	1185.31	1178.27	1185.26	1177.71	1165	CH ₃ rocking
ν_7		1261.02	1262.47	1269.69	1237.25	1198	CH ₃ rocking
	ν_{19}^*	1456.80	1449.21	1450.59	1437.49	1424	CH ₃ symmetric deformation
ν_6		1462.88	1457.88	1458.16	1473.79	1424	CH ₃ symmetric deformation
	ν_{18}	1486.09	1475.16	1472.92	1478.78	1471	CH ₃ anti-symmetric deformation
ν_5^*		1486.97	1476.13	1473.95	1510.98	1474	CH ₃ anti-symmetric deformation
	ν_{17}^*	1532.28	1520.76	1520.20	1518.87	1471	CH ₃ anti-symmetric deformation
ν_4		1537.75	1526.22	1525.63	1541.19	1474	CH ₃ anti-symmetric deformation
	ν_{16}^*	3059.90	3020.47	3025.34	3047.55	2900	CH ₃ symmetric stretching
ν_3		3061.35	3022.83	3027.68	3062.28	2900	CH ₃ symmetric stretching
ν_2^*		3147.52	3094.90	3101.45	3132.55	2965	CH ₃ anti-symmetric stretching
	ν_{15}	3147.55	3095.03	3101.52	3153.22	2965	CH ₃ anti-symmetric stretching
	ν_{14}^*	3182.14	3129.81	3138.24	3164.20	3000	CH ₃ anti-symmetric stretching
ν_1		3182.37	3130.01	3138.37	3169.88	2965	CH ₃ anti-symmetric stretching

deuterated isotopologue. While the IR spectra were obtained both in the gas-phase and in an Argon matrix, the Raman spectra were recorded in the liquid phase. In Table 3 we compare the experimental frequencies with our calculated ones. Two very-low-frequency deformations, observable in the far-infrared, were not accessible to this experiment. Our calculated harmonic IR frequencies have been scaled as suggested by Sinha *et al.*¹⁸ They correlate perfectly well with the experimental frequencies, with a correlation coefficient of $R^2 = 0.99932$. This shows that our theoretical description is both adequate and accurate. The computed IR spectrum is shown in Fig. 3. The strongest band, apart from the various stretching vibrations near 3000 cm⁻¹, is

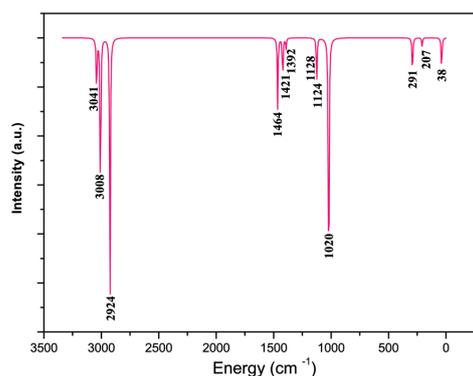


Fig. 3 Computed IR spectrum. The harmonic frequencies were scaled with the factor $f = 0.9557$.

due to the antisymmetric stretching vibration of the two CO fragments. It compares well with the experimental spectra given in Fig. 1 of Christe's paper. Most relevant, from a structural point of view, is the OO stretching vibration, ν_{10} . If the molecular structure is *trans*, this vibration is inactive in the IR, as the dipole moment is zero and does not change upon excitation. Christe reports gas-phase spectra at three different pressures, and a spectrum recorded in an Argon matrix at 8.5 K. At high pressure, two very weak signals have been detected in the region of the OO stretching vibration, at 756 and 815 cm⁻¹, but these are not present in the Argon matrix spectrum. The signal should show up in the Raman spectrum. Our simulated Raman spectrum, not presented here, yields a weak signal at 794 cm⁻¹, scaled frequency. In the liquid-phase experimental Raman spectrum, there is a strong line at 779 cm⁻¹. The liquid-phase configuration should not be compared directly with the gas-phase configuration, since the torsional angle is strongly influenced by the action of intermolecular forces in the liquid phase. A normal-mode analysis of the observed bands has been performed by Bell and Laane,⁵ confirming the assignments made by Christe. These authors did not attribute a value to the torsional angle, as torsional motion is at too low a frequency to be accessible to the experiments.

Four years after Christe's study, dimethyl peroxide was investigated by means of He I photoelectron spectroscopy, by Kimura and Osafune.⁶ Photoelectron spectroscopy is a powerful tool for the estimation of the dihedral angle of peroxides, since the energy splitting between the HOMO and the HOMO-1 orbitals depends critically on this angle. At $\phi = 90^\circ$, their energy curves cross. Kimura and Osafune reported the results of

Table 4 Comparison of observed⁶ and computed (HF/aug-cc-pVTZ) vertical ionisation energies for excitations from the two highest occupied orbitals and two different values of the dihedral angle. Both absolute and relative energies are given

Orbital	Vertical ionisation energy/eV					
	Observed		Calc., $\phi = 120^\circ$		Calc., $\phi = 180^\circ$	
HOMO	9.71	0.0	-11.856	0.0	-11.506	0.0
HOMO-1	11.61	1.90	-12.872	1.02	-13.392	1.89

accompanying CNDO/2 calculations, in which they shifted the vertical ionisation energies (IE) by 4 eV so that the lowest ionisation energy matches the experimental energy. They tentatively proposed a *trans*-configuration. We did a similar analysis; the result of the HOMO/HOMO-1 energy difference is shown in Table 4 for the *trans* and a skew ($\phi = 120^\circ$) structure and confirms their findings. To summarize, our computational results yield a *trans* minimum structure, which is consistent with experimental findings. In the following section, we will reanalyse Haas' and Oberhammer's GED experiment.

2.3 The dynamical structure

That authors concluded from their GED data, that the minimum must be a skew configuration with angle $\phi = 119(10)^\circ$. The torsional potential is extremely flat around the *trans*-configuration. As a result, torsional motion occurs at low frequency (38 cm^{-1} at the MP2/aug-cc-pVTZ level) and with large amplitude. The period of this motion is 869 fs, longer than the time resolution of a GED experiment. In the GED experiment, an ensemble of molecules is observed, and these molecules are found at their most likely conformations, depending on the degree of torsional excitation. The radial distribution function from the GED experiment by Haas and Oberhammer is reproduced in Fig. 4. While the distances between neighbouring atoms, linked by a chemical bond, show up as sharp signals, a plateau is found for the C...C distance. The mean value of this plateau is consistent with a COOC dihedral angle of $\phi = 135^\circ$, which the authors then refined to obtain $\phi = 119(10)^\circ$. On this basis they rejected the *trans*-structure with minimum energy at $\phi = 180^\circ$.

We shall demonstrate here that the GED experimental results can be explained in terms of the dynamical molecular structure of a floppy molecule undergoing large-amplitude motion around the *trans*-minimum predicted by high-level *ab initio* theory. To this end we have computed the mean amplitudes with respect to the minimum at $\phi_0 = 180^\circ$,

$$\bar{\phi}_v = \phi_0 + \sqrt{\langle (\phi - \phi_0)^2 \rangle_v}, \quad (1)$$

of the lowest torsional states v . Two sets of coordinates have been suggested for the description of the torsional motion: the familiar valence coordinates,¹⁹ in which ϕ is the usual ROOR' torsional angle, and orthogonal local coordinates,²⁰ in which the torsional mode refers to the axis connecting the centers of mass of OR and OR'. The corresponding torsional angle is denoted as Φ . As stated by Maciel *et al.*,²⁰ the traditional valence coordinates, though very intuitive, have a severe disadvantage

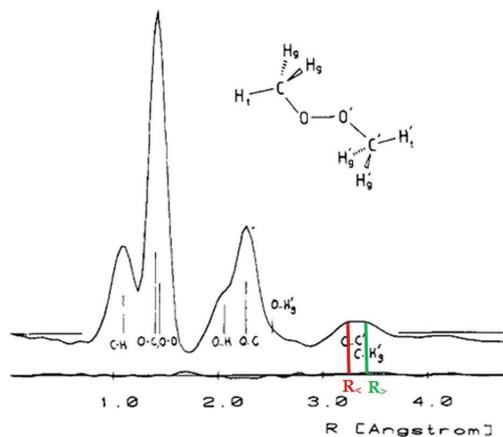


Fig. 4 Radial distribution function obtained in the GED experiment by Haas and Oberhammer. Note the plateau around $R_{C...C} = 3.3 \text{ \AA}$, which is due to the floppiness of the molecule performing large-amplitude torsional motion, hereby varying the average C...C distance. The limiting values, estimated from the figure, are $R_{<} = 3.25 \text{ \AA}$ and $R_{>} = 3.47 \text{ \AA}$. Produced with permission from *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 6147.

for the description of nuclear dynamics, namely they lead to very complicated kinetic energy operators with partial derivative cross-terms with other modes, as derived by Likar and coworkers.¹⁹ The corresponding Schrödinger equation is difficult to solve. In contrast, the orthogonal coordinates developed by the Aquilanti group eliminate inter-mode couplings. Explicit formulae, relating the two sets of coordinates, are given in ref. 20 and are not repeated here. The Schrödinger equation for a symmetric peroxide, ROOR, can be written as

$$\left[-\frac{\hbar^2}{\mu_{RO} \sin^2 \Theta} \frac{\partial^2}{\partial \Phi^2} + V(\Phi) - E_v \right] \Psi_v(\Phi) = 0, \quad (2)$$

where the kinetic energy operator has been given by Maciel *et al.*¹⁶ $\mu_{RO} = m_R m_O / (m_R + m_O)$ is the reduced mass of the RO fragment, with R treated as a single particle, and Θ is the angle between either of the CO axes and the torsional axis. Note that the prefactor of the derivative operator is Φ -dependent, as the angle Θ , just as the remaining coordinates, has been optimised. The approximation of treating the methyl groups as single particles is well justified, as the CH related parameters are practically the same for the *trans* and the *cis* configurations.

The torsional potential, $V(\Phi)$, is wider than the torsional potential expressed in the valence dihedral angle, $V(\phi)$. This is shown in Fig. 5. We have integrated eqn (2) numerically with the renormalized Numerov method,²¹ modified to allow for the coordinate-dependent effective mass.²² The potential has been interpolated by cubic splines from a dense grid of data points obtained at the MP2/aug-cc-pVTZ level. Table 5 shows the computed eigenvalues and the derived mean dihedral angles, C...C-distances, and dipole moments. Torsional motion of the methyl groups, which come in the $200\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ region, is effectively decoupled from the COOC torsional mode due to the

Paper

PCCP

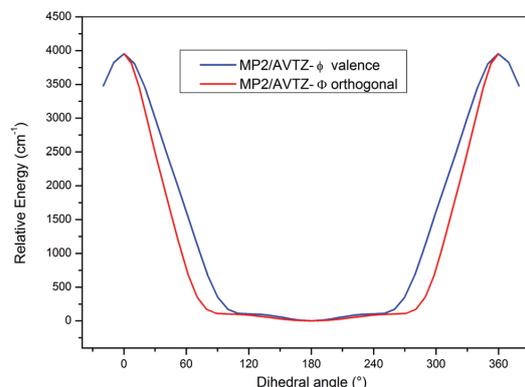


Fig. 5 The torsional potential of dimethyl peroxide as function of the dihedral angles of the two coordinate systems.

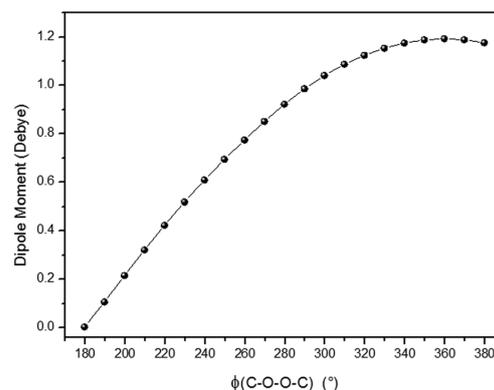


Fig. 6 Dipole moment as function of the torsional angle ϕ .

Table 5 Torsional energy levels along with the mean dihedral angle

$\bar{\phi} = 180^\circ + \sqrt{\langle (\phi - 180^\circ)^2 \rangle}$, the C...C distance and the dipole moment. Also given are the relative populations, x_ν , at $T = -30^\circ\text{C}$

ν	x_ν	E_ν/cm^{-1}	$\bar{\phi}/\text{degrees}$	$R_{\text{C}\cdots\text{C}}/\text{\AA}$	μ/Debye
0	1.00	0.00	184.58	3.47	0.04
1	0.83	31.83	194.61	3.47	0.11
2	0.70	60.25	207.44	3.45	0.20
3	0.61	83.24	227.33	3.39	0.35
4	0.55	99.93	250.02	3.30	0.53
5	0.50	115.16	257.18	3.24	0.58
6	0.46	134.35	252.59	3.28	0.55
7	0.39	157.44	251.28	3.29	0.54
8	0.34	183.06	252.36	3.28	0.55
9	0.29	210.92	253.63	3.27	0.55
10	0.24	240.94	254.94	3.26	0.57
11	0.20	272.97	256.32	3.25	0.58
12	0.16	306.95	257.75	3.24	0.59
13	0.13	342.72	259.30	3.22	0.60
14	0.11	380.26	260.79	3.22	0.62
15	0.08	419.43	262.39	3.20	0.63

use of orthogonal coordinates, as are the higher-frequency modes. The averaged C...C-distances of the dynamical structures are between $R_{\text{C}\cdots\text{C}} = 3.20 \text{ \AA}$ and $R_{\text{C}\cdots\text{C}} = 3.47 \text{ \AA}$. A comparison of these values can now be made with distances measured by Haas and Oberhammer⁸ in their electron diffraction experiment, see Fig. 4. The plateau observed for the C...C distance is due to the slow torsional motion, and its width reflects the variation of the mean distance with the torsional quantum number. Excellent agreement is found between the experimental and our calculated distances. Our calculations indicate that the states $\nu = 0$ up to approximately $\nu = 11$ are populated in the experiment. The experiment was carried out at a temperature of $T = -30^\circ\text{C}$. The Boltzmann analysis in Table 5 shows that, at $\nu = 11$, the population drops below 20% of that of the torsional ground state.

As the molecule departs from the *trans*-conformation, a dipole moment is built up, which is plotted in Fig. 6. The torsionally excited states are characterised by a dipole moment of the order

of half a Debye, except for the lowest torsional levels. This is consistent with the fact that rotational spectra have been observed, independently by four groups.

Turning our attention back to the He I photoelectron spectrum measured by Kimura and Osafume, it appears that mostly low excitation torsional modes were observed. On the other hand, the spectrum is not quite as sharp as the equivalent spectrum of dimethyl persulfide reported in the same paper, and it has a comparatively strong background level. Rademacher and Elling⁷ reported a slightly different structure from their photoelectron spectrum.

3 Conclusions

The structure of dimethyl peroxide has been characterised by MRCI and by CCSD(T) using the aug-cc-pVTZ basis, and by CCSD(T)-F12 using the VTZ-F12 basis. A thorough analysis of the experimental data available for the title molecule has then been performed. It is shown, that these are consistent with the results of high-level *ab initio* calculations if the floppy character of the molecule is fully appreciated. The seeming agreement of the GED data with those obtained from quantum calculations with small basis sets is fortuitous. Systematic improvement of the level of *ab initio* theory leads to a well-defined and unique structure, which is the *trans*-structure. Likewise, there is no disagreement between the conclusions drawn from different experimental techniques. In summary, the more than thirty-year-old dilemma as to the gas-phase structure of dimethyl peroxide has finally been resolved.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge computer time provided by the ROMEO HPC Center at the University of Reims Champagne-Ardenne and support from the COST Action CM1405, Molecules in Motion (MOLIM). They also thank Professors Roberto Marquardt and Norbert Mitzel for clarifying discussions.

References

- 1 A. V. Jackson and C. N. Hewitt, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 1999, **29**, 175–228.
- 2 J. Guo, A. Tilgner, C. Yeung, Z. Wang, P. K. K. Louie, C. W. Y. Luk, Z. Xu, C. Yuan, Y. Gao, S. Poon, H. Herrmann, S. Lee, K. S. Lam and T. Wang, *Environ. Sci. Technol.*, 2014, **48**, 1443–1450.
- 3 H. Oberhammer, *ChemPhysChem*, 2015, **16**, 282–290.
- 4 K. O. Christe, *Spectrochim. Acta, Part A*, 1971, **27**, 463–472.
- 5 M. E. B. Bell and J. Laane, *Spectrochim. Acta, Part A*, 1972, **28**, 2239–2245.
- 6 K. Kimura and K. Osafune, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1975, **48**, 2421–2427.
- 7 P. Rademacher and W. Elling, *Liebigs Ann. Chem.*, 1979, **1979**, 1473–1482.
- 8 B. Haas and H. Oberhammer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 6146–6149.
- 9 R. A. Bair and W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 2719–2724.
- 10 W. Gase and J. E. Boggs, *J. Mol. Struct.*, 1984, **116**, 207–210.
- 11 D. Christen, H.-G. Mack and H. Oberhammer, *Tetrahedron*, 1988, **44**, 7363–7371.
- 12 M.-B. Huang and H. Suter, *THEOCHEM*, 1995, **337**, 173–178.
- 13 R. D. Bach, P. Y. Ayala and H. B. Schlegel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 12758–12765.
- 14 H. Oberhammer, *J. Comput. Chem.*, 1998, **19**, 123–128.
- 15 S. Tonmumpean, V. Parasuk and A. Karpfen, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 438–446.
- 16 G. S. Maciel, A. C. P. Bitencourt, M. Ragni and V. Aquilanti, *Int. J. Quantum Chem.*, 2007, **107**, 2697–2707.
- 17 H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, R. Lindh, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, K. R. Shamasundar, T. B. Adler, R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, E. Goll, C. Hampel, A. Hesselmann, G. Hetzer, T. Hrenar, G. Jansen, C. Köppl, Y. Liu, A. W. Lloyd, R. A. Mata, A. J. May, S. J. McNicholas, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, D. P. O'Neill, P. Palmieri, K. Pflüger, R. Pitzer, M. Reiher, T. Shiozaki, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, M. Wang and A. Wolf, *MOLPRO, version 2010.1, a package of ab initio programs*, 2010, see <http://www.molpro.net>.
- 18 P. Sinha, S. E. Boesch, C. Gu, R. A. Wheeler and A. K. Wilson, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 9213–9217.
- 19 M. D. Likar, J. E. Baggott and F. F. Crim, *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**, 6266–6274.
- 20 G. S. Maciel, A. C. P. Bitencourt, M. Ragni and V. Aquilanti, *Chem. Phys. Lett.*, 2006, **432**, 383–390.
- 21 B. R. Johnson, *J. Chem. Phys.*, 1977, **67**, 4086–4093.
- 22 A. Alijah and G. Duxbury, *Mol. Phys.*, 1990, **70**, 605–622.

7 Research Highlight en Advances in Engineering

The gas-phase structure of dimethyl peroxide - ...

<https://advanceseng.com/gas-phase-structure-d...>

THE GAS-PHASE STRUCTURE OF DIMETHYL PEROXIDE

Significance

Dimethyl peroxide decomposes easily into two radicals when excited by ultraviolet radiation. The produced radicals can thereafter trigger polymerization processes. In the atmosphere, hydroperoxides and peroxides are present as pollutants and are responsible for a series of chemical reactions. Therefore, it is important to have an understanding of their spectra in a bid to keep an eye on their chemical processes.

The value of the dihedral angle R-O-O-R' at equilibrium is of ultimate importance for the attributes of peroxides. The dihedral angle would be about 120° without any interaction between the substituents R and R'. This would be similar to dihydrogen peroxide. When this dihedral angle is changed, the molecule would pass through two conformations, the *trans*- and the *cis*-conformations, under which dihydrogen peroxide would form torsional barriers. For these two conformations defined by 180° and 0°, respectively, the fragment formed by the two hydrogen atoms as well as their neighbors is planar. In case R=R', the symmetric *trans* structure has a center of inversion, there is a non-permanent dipole moment. Furthermore, no purely rotational spectrum exists for this kind of a molecule.

An array of experimental information is available for dimethyl peroxide. A photo-electron experiment has also been conducted and confirmed the *trans* or near-*trans* structure. These experiments have been done under stringent conditions, considering that the molecule of dimethyl peroxide is highly explosive. Vibrational spectra, both infrared, in gas phase and argon matrix have been published. Finally, the structure has been determined by electron diffraction. However, there has been a disagreement as to the gas-phase structure of dimethyl peroxide.

Researchers led by Professor Alexander Alijah at Université de Reims Champagne-Ardenne in France investigated the existing problem with high-level CCSD(T)-F12 and MRCI procedures. They demonstrated that theoretical and experimental results were not necessarily in contradiction. Their research work is published in peer-reviewed journal, *Physical Chemistry Chemical Physics*.

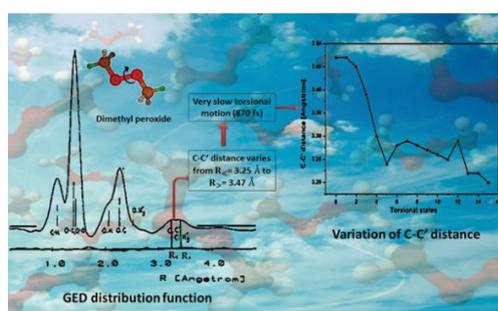
The authors characterized the structure of dimethyl peroxide by MRCI and CCSD(T) implementing the aug-cc-pVTZ basis and through CCSD(T)-F12 implementing the VTZ-F12 basis. They then performed a thorough analysis of the experimental data available for the title molecule and suggested a new interpretation of the electron diffraction experimental data. The researchers observed that these

The gas-phase structure of dimethyl peroxide - ...

<https://advanceseng.com/gas-phase-structure-d...>

were keeping with the findings of the high-level *ab initio* computations in case the floppy character of the molecules was appreciated.

There was a seeming agreement of the gas-phase electron diffraction data with the results obtained from quantum computations with small basis sets that was delusive. A systematic improvement of the level of *ab-initio* theory led to a well-defined and a unique structure, which was the *trans*-structure. There was reported no contradiction between the conclusions obtained from the various experimental methods. Therefore, the more than thirty-year-old problem has finally been solved.



In the electron diffraction experiment (GED), no sharp signal was obtained for the C-C distance. The new calculation can explain quantitatively the variation of this distance.



About the author

Alexander Alijah received his PhD in Chemistry from the University of Bielefeld (Germany) in 1988 with a theoretical thesis on "Photoionisation of hydrogen atoms in a strong magnetic field". From 1988 to 1990 he was a postdoc at the Department of Physics and Applied Physics of the University of Strathclyde (U.K.). He then returned to Bielefeld, where he worked as a lecturer from 1990 to 2000. In 1996 he completed his Habilitation with a thesis on "Dynamics and spectra of triatomic molecules with strong coupling between rotation, vibration and electronic motions".

From 2000 to 2009 he was a researcher at the University of Coimbra (Portugal), and in 2009 professor at the Physics Department of the Federal University of Minas Gerais (Brazil). Since 2009, he is full professor of theoretical chemistry at the University of Reims (France). His main research interests are theoretical chemistry and theoretical spectroscopy of small molecules.

The gas-phase structure of dimethyl peroxide - ...

<https://advanceseng.com/gas-phase-structure-d...>



About the author

Najoua Derbel has studied Physics and Chemistry at the University of Carthage in Bizerte (Tunisia). She did her Master degree (in 1994) and her PhD (in 2000) in solid state physics at the University of Tunis el Manar (Tunisia). After her PhD, she became Assistant Professor at the University of Carthage in 2000. In 2013, she completed her Habilitation thesis at the University of Tunis el Manar with an experimental and theoretical study on biomolecules and was promoted to Associate Professor at the University of Carthage. Her main research interest is the theoretical modeling of biological and atmospheric molecules in the gas phase and in solution.



About the author

Olfa Ferchichi received the Master degree in Physics from the Faculty of Science of Bizerte (FSB), University Carthage, Tunisia, in 2016. Currently, she is a PhD student in her second year in a joint-degree programme between the University of Tunis El Manar (Tunisia) and the University of Reims (France), supervised by Najoua Derbel and Alexander Alijah and financed by PHC Utique. Her thesis work involves high-level ab initio calculations on peroxides and their spectroscopic characterization.

Reference

Olfa Ferchichi, Najoua Derbel, Nejm-Eddine Jaidane, Thibaud Cours and Alexander Alijah. **The gas-phase structure of dimethyl peroxide**. Physical Chemistry Chemical Physics, volume 19 (2017), page 21500-21506.

[Go To Physical Chemistry Chemical Physics](#)

Chapitre III

Caractérisation théorique précise du difluorure de dioxygène (FOOF)

Sommaire

1	Introduction	70
2	Description de la géométrie du système	70
3	Paramètres structuraux de la molécule FOOF	71
3.1	Littérature du système étudié	71
3.2	Résultats et discussion	72
3.2.1	Structure d'équilibre	72
3.2.2	Potentiel de torsion	76
4	Spectre infrarouge	78
5	Spectre ultraviolet	80
5.1	Analyse de spectre UV	82
6	Conclusion	84
7	Publication	85

1 Introduction

Après l'étude du diméthyl peroxyde dans le chapitre précédent et la problématique au niveau de l'angle de torsion, une autre étude sur le difluorure de dioxygène (FOOF) va être présentée dans ce chapitre afin de comprendre la structure géométrique et les propriétés physiques. Cette molécule a défié toute description théorique précise pendant de nombreuses décennies à cause de sa structure géométrique inhabituelle. Dans ce présent travail, nous allons étudier les paramètres structuraux avec différentes méthodes *ab initio* de haut niveau afin de comprendre la raison de cette ambiguïté. Les spectres infrarouge et ultraviolet ont été simulés dans ce travail afin d'analyser et d'identifier la structure de difluorure de dioxygène et de comparer aussi avec l'expérience.

2 Description de la géométrie du système

La molécule de difluorure de dioxygène (FOOF) est un agent puissant de fluoration et hautement réactif qui peut être utilisé pour générer des fluorures volatils d'actinides, tels que l'uranium (U), le neptunium (Np) et le plutonium (Pu) et qui peut être utilisé aussi dans le traitement des matières nucléaires [60, 61]. En général, les molécules qui sont composées d'atomes hautement électronégatifs tels que l'oxygène et le fluor sont connues pour posséder des propriétés chimiques inhabituelles [62, 63]. La molécule FOOF présente donc un intérêt considérable pour la chimie structurale. Elle présente une géométrie d'équilibre très inhabituelle, avec une très grande longueur de liaison O-F et une très petite longueur de liaison O-O (figure 27).

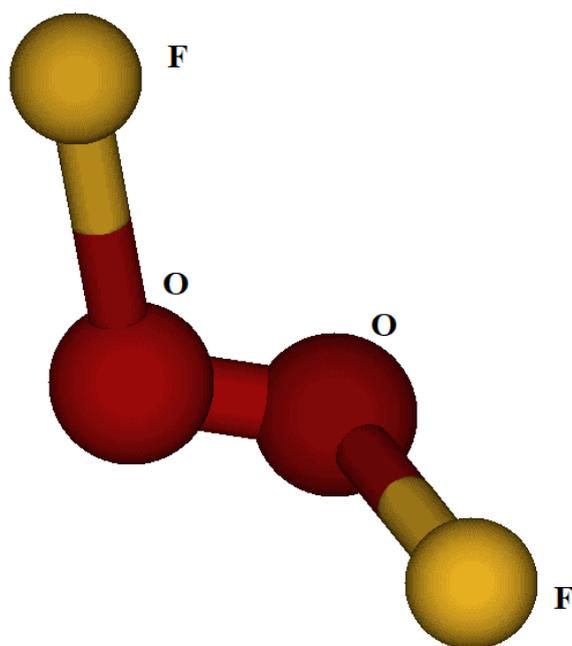


FIGURE 27 – Structure géométrique de difluorure de dioxygène.

3 Paramètres structuraux de la molécule FOOF

3.1 Littérature du système étudié

La structure géométrique expérimentale inhabituelle de FOOF a été étudiée par Jackson [64] en 1962 en utilisant la technique micro-onde. La valeur r_0 pour la distance O-O (1.217 Å) est proche de celle trouvée pour la double liaison dans la molécule d’oxygène (1.207 Å) [65] et très différente de celle du peroxyde d’hydrogène HOOH [66, 67] (1.467 Å). En outre, la liaison O-F (1.575 Å) est significativement plus longue que celle dans HOF [68] (1.442 Å) ou dans F₂O [69, 70] (1.409 Å). L’angle dièdre $\phi(\text{FOOF})$ et l’angle de liaison $\theta(\text{FOO})$ de cette molécule ont été trouvés respectivement à 87.5° et à 109.5° (figure 28).

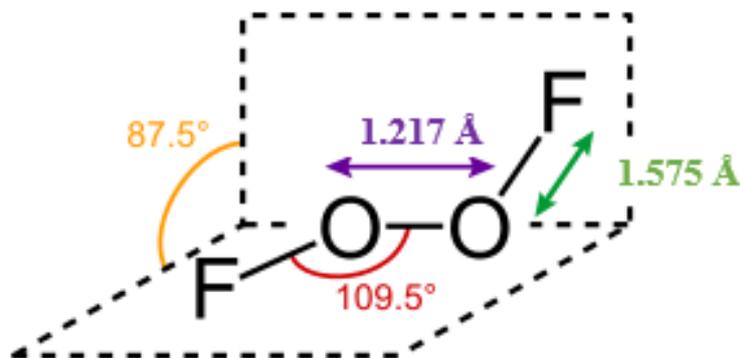


FIGURE 28 – Structure expérimentale de difluorure de dioxygène.

Au cours des quarante dernières années, plusieurs groupes théoriques ont étudié la structure géométrique de cette molécule à différents niveaux de théorie en utilisant différents ensembles de base. Cependant, la plupart de ces calculs n’étaient pas capable de reproduire la géométrie expérimentale même approximativement, ce que Schaefer III a appelé un “cauchemar pour les théoriciens” (voir Oberhammer [52]). Certaines recherches apparues dans la littérature ont montré qu’en ajustant sélectivement l’ensemble des fonctions de base utilisées dans les calculs *ab initio*, la géométrie de FOOF pourrait être reproduite bien raisonnablement. Par exemple, afin de démontrer l’effet de la corrélation électronique, Rohlfing et Hay [71] ont ajouté un ensemble supplémentaire de fonctions de polarisation de type *d* sur les atomes d’oxygène à une base DZ standard et ils ont modifié les exposants de ces fonctions supplémentaires. Les résultats pour les paramètres géométriques obtenus au niveau MP2/6-31G* sont en bon accord avec l’expérience : $r_e(\text{OO}) = 1.293 \text{ \AA}$, $r_e(\text{OF}) = 1.494 \text{ \AA}$, $\theta(\text{OOF}) = 106.91^\circ$, et $\phi(\text{FOOF}) = 85.81^\circ$.

En 2001, Kraka et Cremer [72] ont réalisé une étude chimique quantique systématique de FOOF. Ils ont rapporté les résultats de 28 combinaisons de méthodes *ab initio* : HF, MP2, MP3, MP4, MP6 et CCSD(T) avec des bases allant de cc-pVDZ à cc-pVQZ. Les calculs DFT ont été également utilisés mais tous les calculs échouent à reproduire les longueurs de liaison expérimentales à mieux que 0.02 Å. Curieusement, en utilisant la procédure MP2/cc-pVDZ, ils ont trouvé le meilleur accord avec l’expérience, tandis qu’avec des ensembles de base plus grands (cc-pVTZ et cc-pVQZ), les résultats MP2 se

détériorent. Ces auteurs ont conclu que la géométrie expérimentale de FOOF ne peut pas être résolue avec des méthodes de déterminants uniques et des ensembles de base de corrélation standard.

Deux années plus tard, Feller et Dixon [61] ont ensuite amélioré les longueurs de liaison en utilisant la méthode multi-référence iCAS-CI+Q/aug-cc-pVTZ, donnant les valeurs r_e (OF) = 1.562 Å et r_e (OO) = 1.210 Å. Cependant, la longueur de liaison OF estimée avec iCAS-CI+Q/aug-cc-pV5Z+CV est devenue pire. Les longueurs de liaison ne s'améliorent donc pas avec l'ensemble de base, cela semble être un problème commun aux résultats computationnels rapportés jusqu'à présent.

Dans la présente étude, nous avons étudié la géométrie d'équilibre de FOOF en utilisant un certain nombre de méthodes *ab initio* de haut niveau et des ensembles de base appropriés. Nous montrerons que la moyenne vibrationnelle de la structure d'équilibre est nécessaire puisque la molécule effectue un mouvement vibrationnel de grande amplitude sur une surface d'énergie potentielle très plate.

3.2 Résultats et discussion

3.2.1 Structure d'équilibre

La structure minimale a été optimisée avec les méthodes MP2, CCSD(T), CCSD(T)-F12 et MRCI et avec de grands ensembles de base. Tous les calculs ont été effectués avec le logiciel MOLPRO 2010 [14]. Deux types de calculs MRCI ont été effectués dans ce chapitre. Le premier est basé sur un calcul MCSCF de valence complète avec 26 électrons dans l'espace active et 16 orbitales actives (noté CAS(26,16)). Dans ce cas, seules les orbitales 1s ont été gelées. Dans le second cas, les quatre orbitales 2s étaient considérées comme «fermées», c'est-à-dire qu'elles étaient doublement occupées dans toutes les configurations de référence, ce qui donne un CAS de 18 électrons sur 12 orbitales, CAS(18,12). Le nombre d'orbitales externes était de 164 dans les deux cas. Le coefficient de la configuration principale avec MCSCF était $C_0 = 0.90$ ce qui indique un caractère multi-référence modeste. Cette valeur est cohérente avec la valeur du diagnostique $T_1 = 0.029$ par un calcul CCSD(T)-F12, et donc inférieure à la valeur critique de 0.02.

Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau 8. Seuls les résultats MRCI sont en bon accord avec les données expérimentales, mais pas aussi bons que prévu avec une telle méthode. Concernant la méthode CCSD(T)-F12, nous avons étudié l'impact de la corrélation core-valence d'une part et les effets relativistes d'autre part. Le premier raccourcit légèrement les distances inter-nucléaires de 0.002 Å, tandis que les effets relativistes ne changent pas les valeurs des distances et des angles. L'inclusion de ces corrections dans les calculs de MRCI aurait probablement un effet similaire. Mais nous devons considérer que les valeurs expérimentales ont été trouvées pour une molécule en vibration, tandis que les valeurs calculées sont données pour une molécule statique.

TABLE 8 – Paramètres structuraux de la géométrie FOOF obtenus avec différentes méthodes et ensembles de base.

Méthode	Énergie (E_h)	$r_e(\text{OO})$ (Å)	$r_e(\text{FO})$ (Å)	FOO (°)	FOOF (°)
		minimum			
MRCI/AVTZ (18,12)	-349.321611	1.224	1.569	108.834	87.832
MRCI/AVTZ (26,16)	-349.324374	1.226	1.567	108.868	87.747
CCSD(T)-F12/VTZ-F12	-349.563904	1.229	1.535	108.506	87.630
+ core	-349.818071	1.227	1.534	108.516	87.596
+ core + relativistic	-350.082212	1.227	1.534	108.521	87.607
CCSD(T)-F12/VQZ-F12	-349.580267	1.230	1.531	108.463	87.584
+ core	-349.832337	1.229	1.529	108.463	87.583
+ core + relativistic	-350.097822	1.229	1.530	108.467	87.589
CCSD(T)-F12/AVTZ	-349.524573	1.227	1.546	108.638	87.728
CCSD(T)-F12/AVQZ	-349.571276	1.230	1.531	108.479	87.593
CCSD(T)/AVTZ	-349.442126	1.234	1.545	108.533	87.702
CCSD(T)/AVQZ	-349.532077	1.228	1.539	108.585	87.702
MP2/AVTZ	-349.394091	1.166	1.618	110.461	88.650
Expérience [64]		$r_0=1.217$	$r_0=1.575$	109.5	87.5
		barrière- <i>trans</i>			
MRCI/AVTZ (26,16)	-349.292231	1.206	2.151	110.213	180.000
		barrière- <i>cis</i>			
MRCI/AVTZ (26,16)	-349.283154	1.533	1.396	107.320	0.000

Pour analyser les données obtenues, nous avons tracé sur les figures 29 et 30 les courbes d'énergie potentielle de FOOF en fonction des distances O-O et O-F avec les autres coordonnées internes optimisées. Nous avons remarqué que les deux courbes sont très plates, ce qui explique les difficultés de calcul pour caractériser la structure minimale. Le minimum de la courbe O-O est obtenu pour $r_e(\text{OO}) = 1.23$ Å et $r_e(\text{OO}) = 1.17$ Å, respectivement, pour les méthodes CCSD(T)/AVTZ et MP2/AVTZ. Les deux courbes sont très plates et se séparent un peu au début de la région du minimum. La courbe O-F montre un comportement plus radical, car elle est extrêmement plate autour du minimum à $r_e(\text{OF}) = 1.55$ Å et 1.62 Å, respectivement pour les méthodes CCSD(T)/AVTZ et MP2/AVTZ.

Cette planéité peut être vue plus clairement dans la représentation 2D de la surface d'énergie potentielle (figure 31). Nous avons trouvé une planéité autour de la région minimale. Près du minimum, la dérivée $dr(\text{OO})/dr(\text{OF}) \approx -0.25$. Par conséquent, pour déterminer $r_e(\text{OF})$ avec une précision de 0.01 Å, $r_e(\text{OO})$ doit être précise à 0.0025 Å.

Les distances inter-nucléaires obtenues par minimisation de l'énergie, et correspondant à la configuration au minimum de la surface d'énergie potentielle, notées r_e , ne sont pas observables. En revanche, les données expérimentales se réfèrent à une structure moyennée par la vibration. Les distances inter-nucléaires correspondantes moyennées à l'aide des vibrations au point zéro de l'énergie sont notées r_0 . Normalement, la différence entre r_e et r_0 est très faible, de l'ordre de 0.01 Å ou moins, ce qui explique le succès

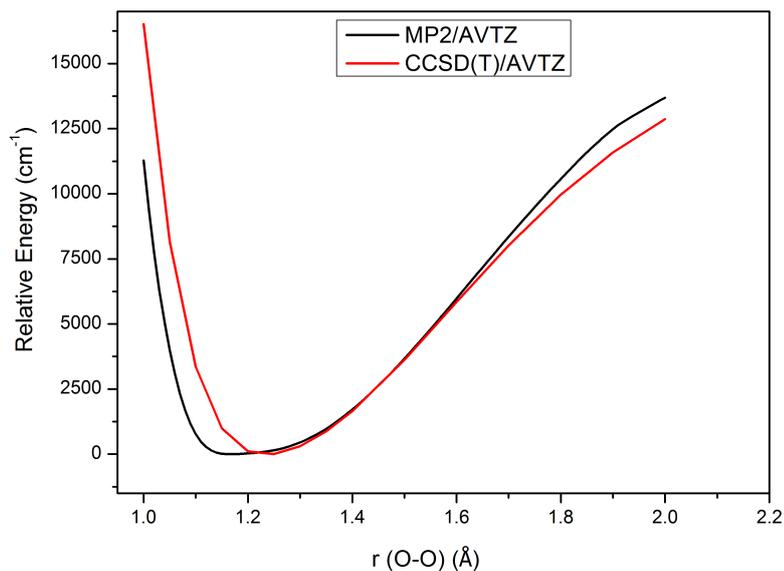


FIGURE 29 – Énergie potentielle en fonction de longueur de liaison O-O avec les autres coordonnées internes optimisées.

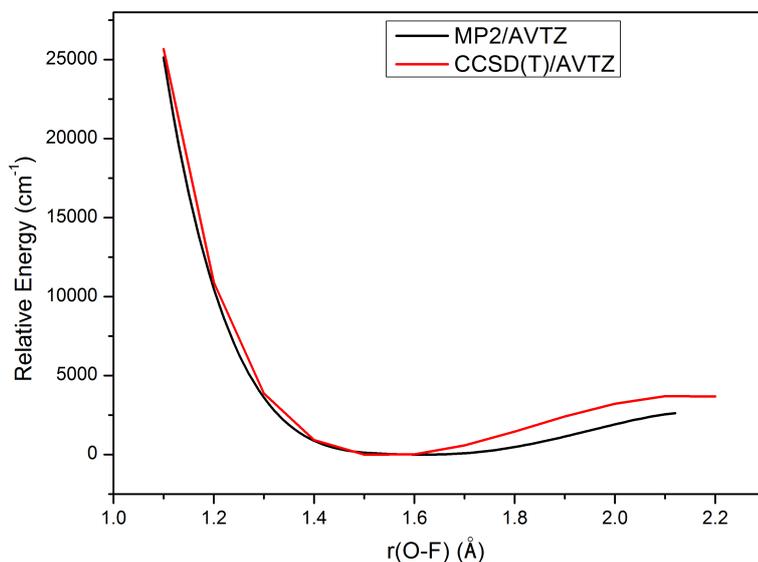


FIGURE 30 – Énergie potentielle en fonction de longueur de liaison O-F avec les autres coordonnées internes optimisées.

des procédures de chimie quantique habituelles dans la détermination des structures d'équilibre moléculaire.

Comme le montrent les données dans le tableau 8, la molécule FOOF n'est pas un cas standard : la longueur de liaison O-F est très grande et la longueur de liaison O-O est très petite. Nous avons calculé des structures moyennées par la vibration en utilisant les

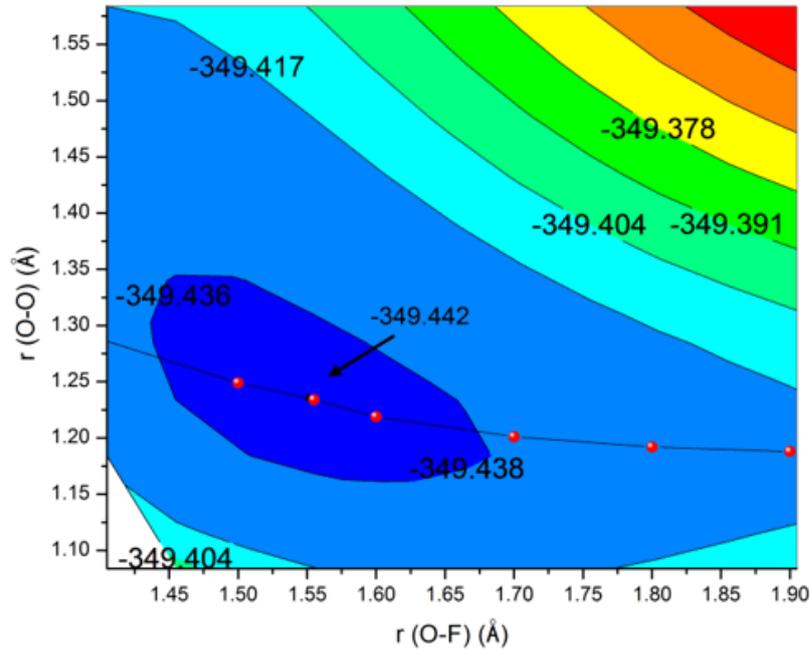


FIGURE 31 – Représentation 2D de la surface de l'énergie potentielle obtenue avec la méthode CCSD(T)/AVTZ. Les autres coordonnées internes ont été optimisées. La ligne représente le chemin d'énergie minimum dans ces deux dimensions de l'espace. La flèche pointe vers le minimum absolu.

méthodes vibrationnelles VMP2 et VSCF à différents niveaux de théorie. Le tableau 9 résume ces résultats. Ceux obtenus pour r_0 avec la méthode CCSD(T)-F12/VTZ-F12 avec VMP2, sont en excellent accord avec les données expérimentales à 0.01 Å près. La différence entre r_0 et r_e égale à 0.031 Å pour la liaison O-F et 0.02 Å pour la liaison O-O.

TABLE 9 – Distances théoriques O-O et O-F de la molécule FOOF, calculées aux niveaux des méthodes VSCF et VMP2 avec différentes méthodes *ab initio*, et la comparaison avec des données expérimentales par Jackson [64].

FOOF				
	$r_0(\text{OO})$ (Å)		$r_0(\text{OF})$ (Å)	
	VSCF	VMP2	VSCF	VMP2
MP2/VTZ	1.244	1.237	1.514	1.519
MP2/AVTZ	1.190	1.159	1.593	1.627
MP2/VQZ	1.208	1.195	1.554	1.567
MP2/AVQZ	1.182	1.154	1.596	1.653
CCSD(T)/VTZ	1.253	1.250	1.535	1.494
CCSD(T)/AVTZ	1.238	1.233	1.555	1.517
CCSD(T)-F12/VTZ-F12	1.233	1.209	1.546	1.566
Expérience [64]	1.217	1.217	1.575	1.575

3.2.2 Potentiel de torsion

La molécule FOOF n'est pas une molécule planaire. Notre meilleure estimation pour l'angle dièdre, obtenue avec les méthodes CCSD(T)-F12 et MRCI, est d'environ $\phi = 87.61^\circ$ et $\phi = 87.74^\circ$ respectivement (voir les données du tableau 8). Cette valeur est très différente de celle trouvée pour H_2O_2 [73], $\phi = 119^\circ$ ou bien pour le diméthyl peroxyde $\phi = 180^\circ$, dans lequel le fragment COOC est planaire [74].

Le potentiel de torsion de FOOF a été calculé avec la méthode MRCI pour caractériser les barrières *cis* et *trans* de cette molécule. Ce potentiel est représenté sur la figure 32. Comme indiqué sur la figure, les configurations *cis* et *trans* représentent des barrières considérables, respectivement, à 7055 cm^{-1} et 9047 cm^{-1} . Leurs paramètres géométriques sont trouvés dans le tableau 8. Nous remarquons que la longueur de liaison O-F de la configuration *trans* est grande, sa valeur étant égale à 2.15 \AA , ceci explique que la structure *trans* n'est pas stable et correspond à un état de transition. Les configurations *cis* et *trans* sont représentées respectivement dans les figures 33 et 34. Dans la figure 34, la liaison entre l'atome d'oxygène et de fluor n'est pas visible ceci s'explique par le fait que le logiciel Molden [53] exige lors de la modélisation une longueur limite.

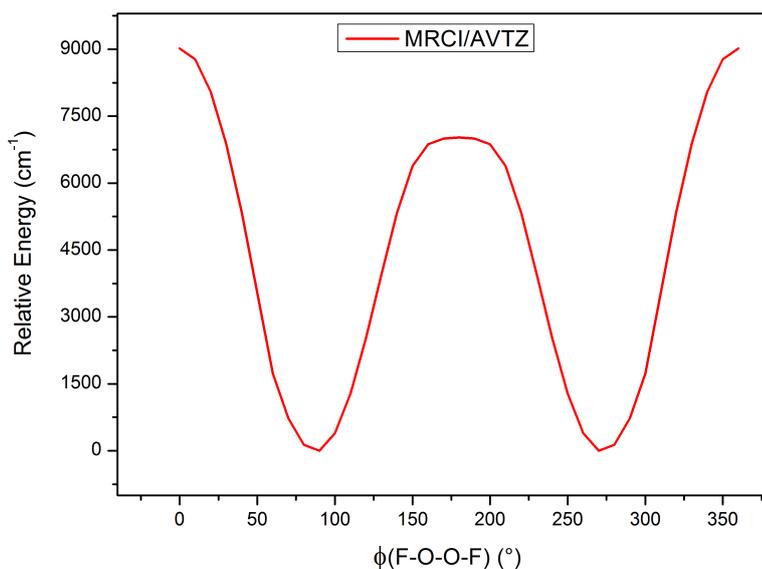


FIGURE 32 – Potentiel de torsion calculé au niveau MRCI/AVTZ avec toutes les autres coordonnées optimisées.

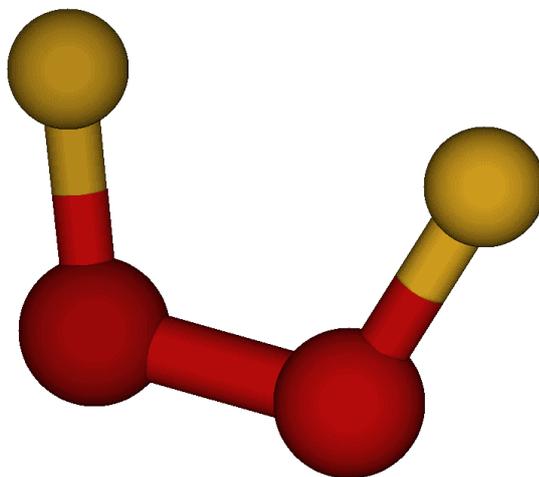


FIGURE 33 – Configurations *cis* de difluorure de dioxygène.

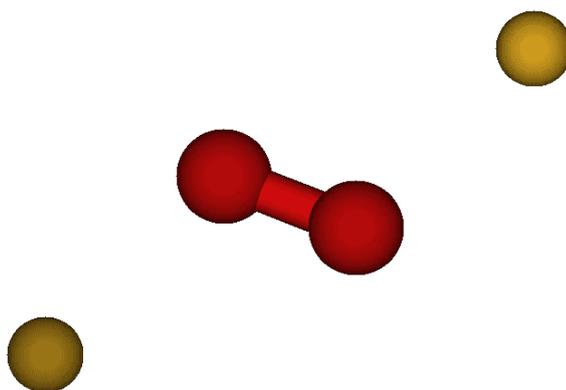


FIGURE 34 – Configurations *trans* de difluorure de dioxygène.

4 Spectre infrarouge

Le spectre IR expérimental de difluorure de dioxygène a été obtenu en phase gazeuse par Kim et Campbell [75] en utilisant une cellule à très grande longueur de parcours, programmable en température et avec un spectromètre FT-IR. Ce spectre est reproduit sur la figure 35 pour la comparaison.

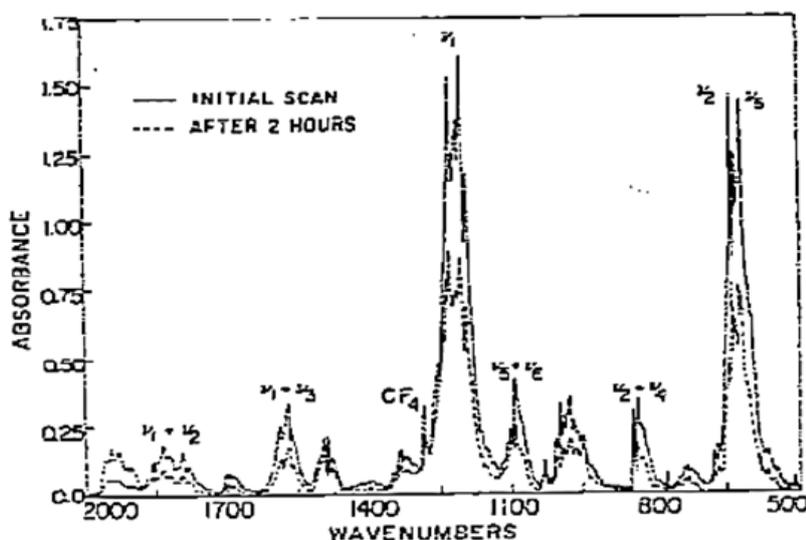


FIGURE 35 – Spectre infrarouge expérimental [75].

Dans cette section, nous avons calculé les fréquences harmoniques et anharmoniques aux niveaux VSCF et VCI avec la méthode MP2/AVTZ. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 10.

Les meilleurs résultats ont été obtenus avec la méthode vibrationnelle VSCF au niveau MP2/AVTZ. Cependant, il ne faut pas tenir compte de résultats MP2/AVTZ,

TABLE 10 – Affectation et comparaison des fréquences théoriques et expérimentales. *A* et *B* sont les représentations symétriques et antisymétriques de groupe ponctuel C_2 .

Mode	Symétrie	Fréquence (cm ⁻¹)			Affectation	
		MP2/AVTZ harmonique	VSCF	VCI Expérience [75]		
ν_1	A	1361	1210	1240	1210	O-O stretching
ν_2	A	657	662	670	630	O-F symmetric stretching
ν_3	A	274	299	284	355	OO symmetric bending
ν_4	A	134	183	163	202	OO torsion
ν_5	B	623	622	610	614	O-F anti-symmetric stretching
ν_6	B	478	488	486	470	OO anti-symmetric bending
$\nu_1 + \nu_2$	A	1984	1839	1858	1835	
$\nu_1 + \nu_3$	A	1635	1516	1542	1570	
$\nu_1 + \nu_4$	A	1495	1413	1398	1490	
$\nu_5 + \nu_6$	A	1101	1108	1149	1085	
$\nu_2 + \nu_3$	A	930	955	1098	980	
$\nu_2 + \nu_4$	A	790	846	840	832	

car cette dernière ne donne pas des bons résultats pour les longueurs de liaison O-O et O-F.

Ces comparaisons avec les résultats expérimentaux montrent que l'inclusion d'effets d'anharmonicité améliore significativement l'accord. Les spectres infrarouges calculés aux niveaux VSCF et VCI sont représentés sur la figure 36 et 37. Ces spectres ont été tracés dans une gamme de fréquence de 0 à 2000 cm^{-1} pour avoir tous les modes de vibration de FOOF.

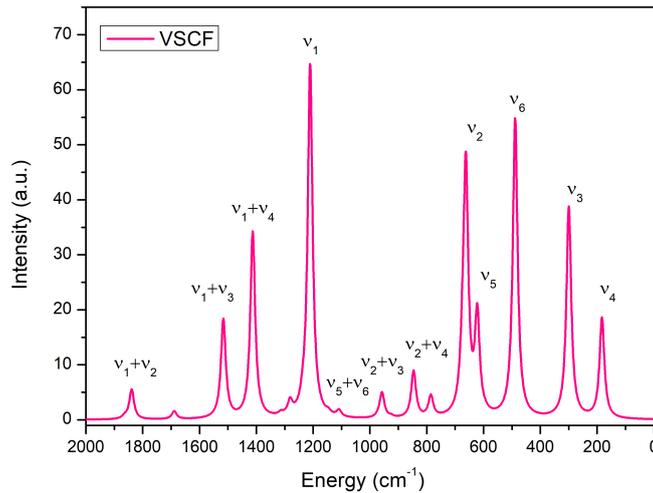


FIGURE 36 – Spectre infrarouge calculé aux niveaux de la méthode vibrationnelle VSCF.

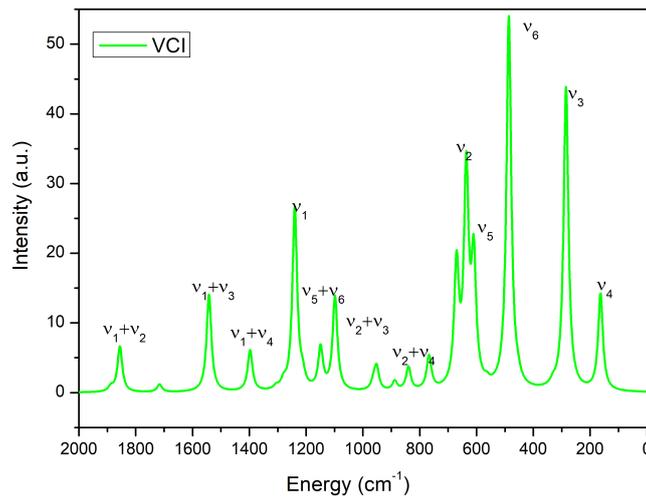


FIGURE 37 – Spectre infrarouge calculé aux niveaux de la méthode vibrationnelle VCI.

Loos et ses collaborateurs [76] ont mesuré le spectre infrarouge de difluorure de dioxygène solide et ont effectué une analyse en mode normal des fréquences vibrationnelles. Comme ils ont montré, les modes à basse fréquence ne peuvent pas être décrits en termes d'une seule coordonnée de symétrie, mais sont des déformations complexes. De nos jours

cela peut être vu en animant les modes normaux avec un outil tel que Molden [53]. Il est particulièrement difficile de déterminer le mode de torsion. Les affectations données dans le tableau 10 sont de Loos et ses collaborateurs [76].

5 Spectre ultraviolet

Le spectre UV du difluorure de dioxygène (FOOF) a été mesuré par plusieurs expérimentateurs. Brodersen et ses collaborateurs [77] ont analysé photométriquement les spectres qu'ils ont enregistré sur des plaques photographiques et rapportent le spectre UV dans une gamme de longueurs d'onde de 220 à 523 nm.

En 1961, le spectre d'absorption de la solution de FOOF dans un mélange de fréon de CClF_3 et CCl_2F_2 a été mesurée à 77 K par Kirshenbaum et Streng [78] sur une gamme de 200 à 480 nm. Des années après, Chegodaev et Tupikov [79] produisent du FOOF par photolyse d'un mélange gazeux fluor-oxygène et ont enregistré le spectre UV pour des longueurs d'onde variant de 197 à 250 nm. Enfin, les spectres d'absorption électronique des solutions de gaz liquéfiés ont été étudiés par Matchuk et ses collaborateurs [80] en 1976. Ces données expérimentales ont ensuite été évaluées par le laboratoire de recherche JPL (Jet Propulsion Laboratory) [81], qui est un centre de recherche spatiale de la NASA, et rapporte un spectre UV de 200 à 600 nm.

Dans la présente étude, nous avons calculé le spectre UV avec la méthode MP2 et les fonctionnelles B3LYP, M06-2X et la base AVTZ en utilisant le code de dynamique non-adiabatique Newton-X [82] couplé à Gaussian 09 [83]. Les résultats sont présentés dans la figure 38. Deux bandes principales sont présentées. Un relativement bon accord global est trouvé entre les trois méthodes.

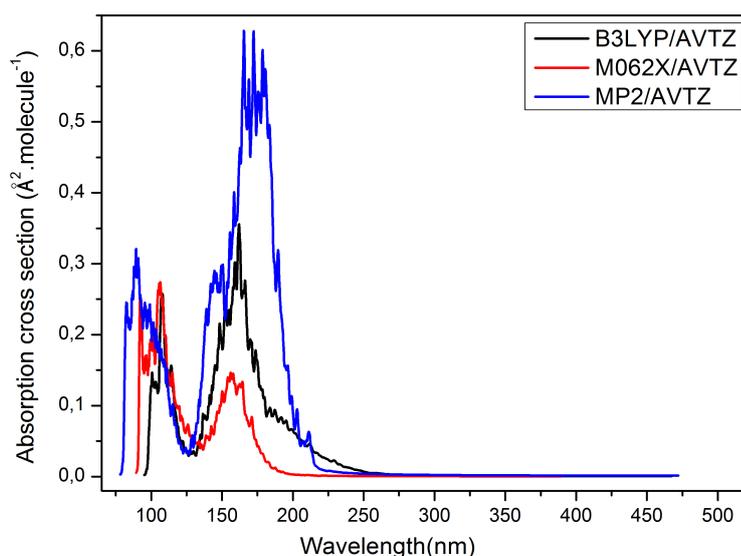


FIGURE 38 – Spectre UV obtenu avec la méthode MP2 et les fonctionnelles B3LYP et M06-2X avec l'ensemble de base AVTZ.

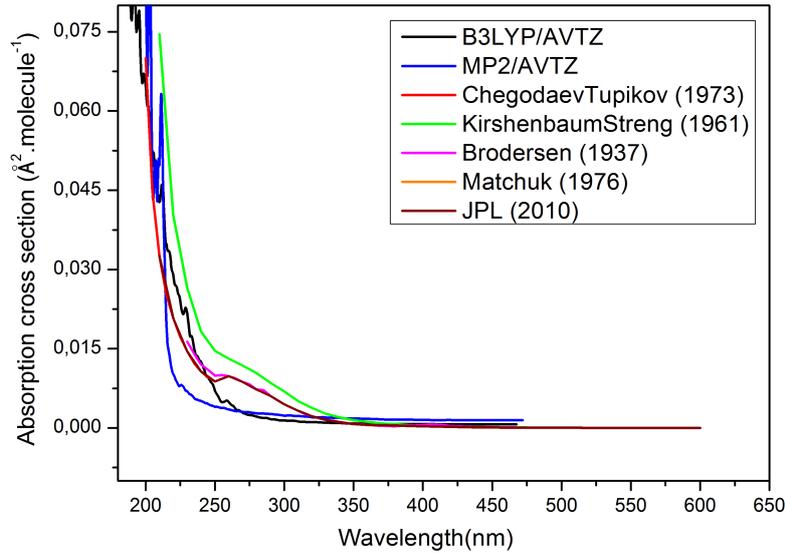


FIGURE 39 – Comparaison entre le spectre UV théorique et expérimental

Cependant, il existe de petites différences dans les positions des bandes lors de la comparaison des résultats MP2 avec celles trouvées par la théorie DFT. De plus, les différences dans les intensités sont plus prononcées, en particulier pour le signal fort près de 160 nm. Afin de juger les résultats calculés, la comparaison avec les données expérimentales est instructive, bien qu'elles ne soient disponibles que pour des longueurs d'onde supérieures à 200 nm. Comme le montre la figure 39, le spectre obtenu avec la méthode B3LYP/AVTZ est en excellent accord avec l'expérience, la courbe d'intensité passant entre celle expérimentale de Kirshenbaum et Streng [78] et celle de Chegodaev et Tupikov [79].

TABLE 11 – Comparaison des sections efficaces de l'absorption UV théorique et expérimentale [84] à 215 nm.

Méthode	Longueur d'onde (nm)	Sections efficaces (cm ² /molecule)
B3LYP/AVTZ	215.2	3.47×10^{-18}
MP2/AVTZ	215	1.96×10^{-18}
M06-2X/AVTZ	215.04	1.60×10^{-19}
Expérience [84]	215	4.2×10^{-18}

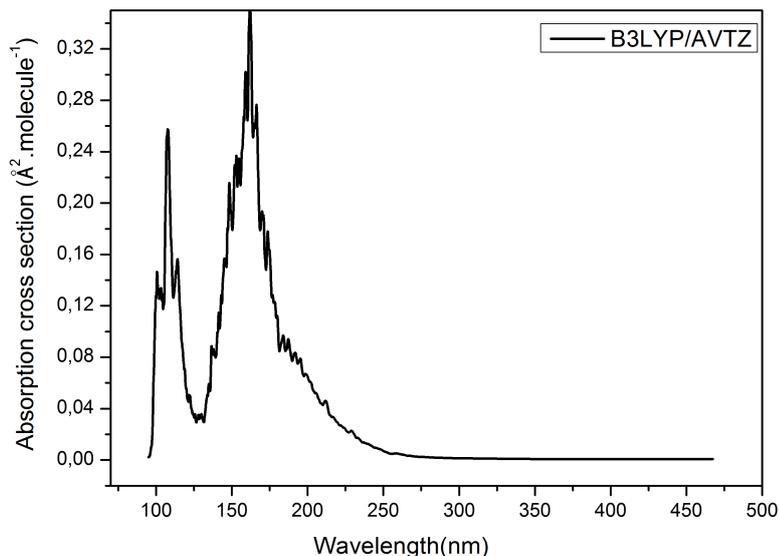


FIGURE 40 – Spectre UV calculé au niveau B3LYP/AVTZ.

Lyman et Holland [84] ont étudié la réaction des atomes de fluor avec le dioxygène et ont surveillé la formation de O_2F_2 par l'absorption à la longueur d'onde de leur sonde à 215 nm.

La section efficace a été déterminée à $\sigma = 4.2 \times 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{molecule}$. Dans le tableau 11, nous comparons ce résultat avec nos calculs. Ce tableau confirme aussi que le spectre obtenu avec la fonctionnelle B3LYP/AVTZ est en bon accord avec l'expérience. Ce spectre est présenté dans la figure 40.

5.1 Analyse de spectre UV

Nous avons analysé les énergies d'excitation et les longueurs d'onde équivalentes, ainsi que les forces d'oscillateur f . Ces paramètres nous permettront d'identifier les bandes de spectre UV.

Dans le spectre UV de la figure 40, deux pics principaux peuvent être trouvés. Les transitions avec les plus grandes forces d'oscillateur correspondant à ces deux pics sont résumées dans le tableau 12. Nous avons conclu que le pic 1, à 155 nm, correspond à la transition de l'état électronique fondamental vers l'état électronique excité 11 qui a une fonction d'onde dont la contribution majeure ($W = 49.862 \%$) est le déterminant de Slater produit en excitant un électron de l'orbitale 12 (HOMO-5)⁴ vers l'orbitale 19 (LUMO+1)⁵. Ça veut dire que si on excite un électron principalement de l'orbitale 12 vers l'orbitale 19, la molécule F_2O_2 sera dans l'état électronique 11 (les autres excitations contribuent moins).

4. HOMO est l'orbite moléculaire occupée la plus élevée

5. LUMO est l'orbite moléculaire inoccupée la plus basse

TABLE 12 – Analyse du spectre d'absorption UV théorique pour les transitions de l'état fondamental électronique de la molécule FOOF calculé avec la méthode B3LYP/AVTZ.

Transition	Force d'oscillateur f	Énergie d'excitation	Longueur d'onde	Contribution de transition en %
État excité 11				
	$f=0.2937$	7.9882 eV	155.21 nm	
12 → 19				49.862
13 → 18				21.503
14 → 19				4.459
16 → 19				10.182
17 → 18				8.568
État excité 19				
	$f=0.0320$	11.2187 eV	110.52 nm	
9 → 19				13.992
10 → 18				68.812
11 → 19				3.727
16 → 21				4.941
17 → 22				4.113
État excité 21				
	$f=0.0318$	11.4767 eV	108.03 nm	
16 → 22				39.175
17 → 23				58.153
État excité 24				
	$f=0.0322$	11.7212 eV	105.78 nm	
9 → 18				46.833
10 → 19				35.679
11 → 18				5.206
15 → 21				3.598
16 → 22				2.113
État excité 27				
	$f=0.0313$	12.3441 eV	100.44 nm	
14 → 20				40.271
15 → 21				24.244
15 → 23				4.380
17 → 24				19.976
17 → 27				3.722

Le pic 2, à 110 nm, contient des transitions de l'état électronique fondamental aux états excités 19, 21, 24 et 27, qui sont décrits par les déterminants de Slater résultant respectivement des excitations d'un électron de l'orbitale 10 (HOMO-7) à l'orbite 18 (LUMO), l'orbitale 17 (HOMO) vers l'orbite 23 (LUMO+5), l'orbitale 9 (HOMO-8) vers l'orbitale 18 (LUMO) et l'orbitale 14 (HOMO-3) vers l'orbitale 20 (LUMO+2). Les résultats de la visualisation de ces orbitales moléculaires sont résumés dans la figure 41.

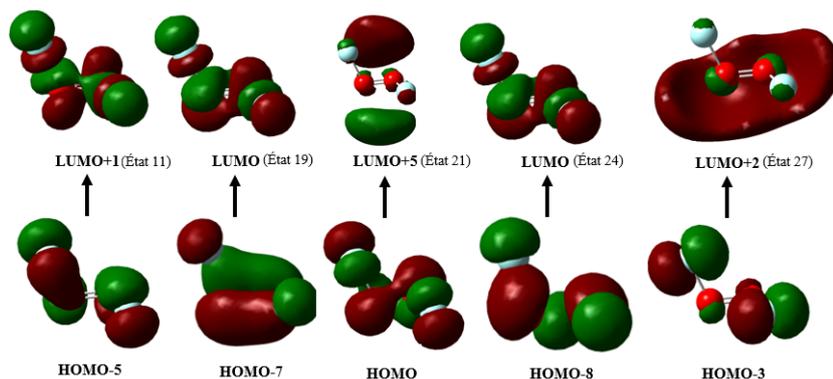


FIGURE 41 – Visualisation des orbitales moléculaires obtenus avec la méthode B3LYP/AVTZ.

6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons surmonté le problème de longue date de la molécule FOOF et démontré que la raison principale de la difficulté réside dans la planéité de la surface d'énergie potentielle proche de la configuration d'équilibre. Aussi, nous avons montré que la structure déterminée par la minimisation de l'énergie doit être moyennée par la vibration pour obtenir des longueurs de liaison précises qui sont en accord avec les données expérimentales à 0.01 Å. Nous avons également étudié les spectres infrarouges et nous avons montré que l'inclusion d'effets d'anharmonicité et de couplage de mode améliore l'accord. Aussi, le spectre UV calculé et analysé, notamment celui obtenu par la fonctionnelle B3LYP/AVTZ, est en bon accord avec l'expérience.

7 Publication



PCCP

PAPER



Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,
2018, 20, 11826

Accurate theoretical characterization of dioxygen difluoride: a problem resolved

Olfa Ferchichi, *^{ab} Alexander Alijah, *^b Thibaud Cours, ^b
Nejm-Eddine Jaidane ^a and Najoua Derbel *^a

Dioxygen difluoride is a tough molecule that has defied accurate theoretical description for many decades. In the present work we have identified the reason for this resistance: the flatness of the OO, and more important OF, stretching potential energy curves, which make it difficult to localise the global minimum. It is not related to the weak multi-reference character. Using high-level CCSD(T)-F12/VTZ-F12 *ab initio* theory, the global minimum has been properly located and vibrationally averaged bond lengths obtained. These vibrationally averaged parameters agree with experimental data to within 0.01 Å. Averaging was found essential to achieve this unprecedented accuracy. We have then simulated the IR and UV spectra, which compare well with experimental data and permit identification of the observed transitions.

Received 28th December 2017,
Accepted 5th April 2018

DOI: 10.1039/c7cp08659h

rsc.li/pccp

1 Introduction

Peroxides constitute a class of chemical compounds which can be very difficult to describe accurately by *ab initio* methods. This is true in particular for two molecules, dimethyl peroxide and difluorine peroxide, or dioxygen difluoride in IUPAC nomenclature, as emphasized by Oberhammer¹ in his review article “Gas Phase Structures of Peroxides: Experiments and Computational Problems”. In our recent publication,² we have solved the problem of the dimethyl peroxide molecule. We have shown that the very slow torsional motion needs to be taken into account, which gives rise to a dynamical structure that compares well with the experimental gas-phase structure. In the present study, we propose a solution of the long-standing problem related to the structure of difluorine peroxide.

Molecules that are composed of highly electronegative atoms such as oxygen and fluorine are known to possess unusual chemical properties.^{3–5} The title molecule, fluorine peroxide, FOF, is a powerful fluorinating and highly reactive agent which can be used to generate volatile fluorides of actinides, such as uranium (U), neptunium (Np), and plutonium (Pu) which can have a potential use in the processing of nuclear materials.^{6–9} This molecule is also of considerable interest in structural

chemistry because it has a very unusual equilibrium geometry, with a very large O–F bond length and a very small O–O bond length. This unusual molecular structure of FOF was derived in a microwave study by Jackson:¹⁰ the r_0 value for the O–O distance (1.217(3) Å) is close to that found for the double bond in the oxygen molecule (1.207 Å)¹¹ and quite different from that in hydrogen peroxide HOOH (1.467 Å).^{12–14} In addition, the O–F bond (1.575(3) Å) is significantly longer than in HOF (1.442 Å)¹⁵ or in F₂O (1.409 Å).^{16,17} The dihedral angle of FOF molecule was found to be 87.5° and the OOF bond angle 109.5°. Hedberg *et al.*¹⁸ confirmed the experimental microwave gas-phase structure by electron diffraction. Though their bond-lengths are slightly different, $r_0(\text{OO}) = 1.214(2)$ Å, $r_0(\text{OF}) = 1.582(2)$ Å, the two sets agree to within the experimental error bars.

During the last forty years, several theory groups have studied the geometrical structure of this molecule at various levels of theory and using different basis sets. However, most of these calculations were not able to reproduce the experimental geometry even approximately, which Schaefer III called a “nightmare for theoreticians” (see Oberhammer¹).

Some investigations appeared in the literature that showed that by adjusting selectively the set of basis functions used in the *ab initio* calculations, the geometry of FOF could be reproduced reasonably well. For example, in order to demonstrate the effect of electron correlation, Rohlfing and Hay,¹⁹ added an extra set of d-type polarization functions at the O atoms to a standard DZ basis and modified the exponents of these additional functions. The results for the geometrical parameters obtained at the MP2/6-31G* level were found to be in better concordance with experiment: $r(\text{OO}) = 1.293$ Å, $r(\text{OF}) = 1.494$ Å, $\theta(\text{OOF}) = 106.9^\circ$, and $\theta_d(\text{FOOF}) = 85.8^\circ$.

Kraka, He and Cremer²⁰ performed a systematic quantum chemical study of FOF and reported the results of 28

^a LSAMA, Laboratoire de Spectroscopie Atomique, Moléculaire et Applications, Département de Physique, Faculté des Sciences, Université Tunis - El Manar, 1060 Tunis, Tunisia. E-mail: ferchichi.olfa91@gmail.com, najoua.derbel@gmail.com; Fax: +216 71 871 666; Tel: +216 71 872 600

^b Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique, GSMA, UMR CNRS 7331, Université de Reims Champagne-Ardenne, U.F.R. Sciences Exactes et Naturelles, Moulin de la Housse B.P. 1039, 51687 Reims Cedex 2, France. E-mail: alexander.aliyah@univ-reims.fr; Fax: +33 3 2691 3147; Tel: +33 3 2691 8251

combinations of *ab initio* methods and basis sets: HF, MP2, MP3, MP4, MP6 and CCSD(T) with bases extending from cc-pVDZ to cc-pVQZ. DFT calculations were also reported. They all failed to reproduce the experimental bond lengths better than ± 0.02 Å. Curiously, by using the MP2/cc-pVDZ procedure, they found the best agreement with experiment, while with larger basis sets (cc-pVTZ and cc-pVQZ) the MP2 results deteriorate. They authors concluded that the experimental geometry of FOOF “cannot be solved with single determinant methods and standard correlation consistent basis sets”. Feller and Dixon⁹ then improved the bond lengths using the multi-reference iCAS-CI+Q/aug-cc-pVTZ method, yielding the values $r(\text{OF}) = 1.5621$ Å and $r(\text{OO}) = 1.2107$ Å. However, their estimated iCAS-CI+Q/aug-cc-pV5Z+CV OF bond length became worse. Failure of the bond lengths to improve with the basis set appears to be a common problem of the computational results reported so far.

In the present study, we have investigated the equilibrium geometry of FOOF using a number of high-level *ab initio* methods and appropriate basis sets. We will show that vibrational averaging of the equilibrium structure is necessary since the molecule performs large-amplitude vibrational motion on a very flat potential energy surface.

2 The equilibrium structure

The minimum structure has been optimized with MP2, CCSD(T), CCSD(T)-F12 and MRCI methods and large basis sets. All calculations were performed with the MOLPRO 2010 package.²¹ Two types of MRCI computations were performed. The first is based on a full-valence MCSCF calculation with 26 electrons in

the valence space and 16 active orbitals, the complete active space (CAS) is thus denoted as CAS(26,16). Only the 1s orbitals were frozen. In the second case, the four 2s orbitals were considered “closed”, *i.e.* they were kept doubly occupied in all reference configurations, which yields a CAS with 18 electrons in 12 orbitals, CAS(18,12). The number of external orbitals was 164 in both cases. The coefficient of the leading configuration in the MCSCF was $c_0 = 0.90$, which indicates a modest multi-reference character. This value is consistent with the value of the T_1 diagnostic of the CCSD(T)-F12 calculations, which is $T_1 = 0.029$. The results obtained are reported in Table 1. Only the MRCI results are in good agreement with experimental data, though not as good as expected from such a method. The CCSD(T) results are not satisfactory. Using the latter method, we have investigated the impact of core–valence correlation and of relativistic effects. The former shortens the inter-nuclear distances slightly by 0.002 Å, whereas the relativistic effects counteract this partially, $\Delta R \approx 0.0003$ Å, which is not significant. Inclusion of these corrections to the MRCI calculations would likely have a similar effect and worsen the structural parameters. An explanation for this failure can be found from an analysis of the potential energy curves of FOOF as a function of the O–O and O–F distances and with the other internal coordinates optimized. These curves are presented in Fig. 1 and 2. The minimum of the O–O curve is at $r_e(\text{OO}) = 1.23$ Å and $r_c(\text{OO}) = 1.17$ Å, respectively, for the CCSD(T) and MP2 methods. The two curves are very flat and diverge somewhat as we depart from the minimum region. The O–F curve shows a more drastic behaviour, as it is extremely flat indeed around the minimum at $r_c(\text{OF}) = 1.55$ Å or 1.62 Å, respectively. The flatness of these curves explain the computational difficulties in characterizing the minimum and

Table 1 Calculated energies and geometry parameters of stationary points of FOOF as obtained with various methods and basis sets. MRCI (18,12) denotes a calculation based on a CAS(18,12), while MRCI (26,16) refers to a CAS(26,16). See text for details. The CCSD(T)-F12 + core values were obtained with core–valence correlation, CCSD(T)-F12 + core + relativistic include in addition the relativistic correction

Method	Energy (E_h)	$r_e(\text{OO})$ (Å)	$r_e(\text{FO})$ (Å)	FOO ($^\circ$)	FOOF ($^\circ$)
Minimum					
MRCI/AVTZ (18,12)	−349.321611	1.224	1.569	108.834	87.832
MRCI/AVTZ (26,16)	−349.324374	1.226	1.567	108.868	87.747
CCSD(T)-F12/VTZ-F12	−349.563904	1.229	1.535	108.506	87.630
+ core	−349.818071	1.227	1.534	108.516	87.596
+ core + relativistic	−350.082212	1.227	1.534	108.521	87.607
CCSD(T)-F12/VQZ-F12	−349.580267	1.230	1.531	108.463	87.584
+ core	−349.832337	1.229	1.529	108.463	87.583
+ core + relativistic	−350.097822	1.229	1.530	108.467	87.589
CCSD(T)-F12/AVTZ	−349.524573	1.227	1.546	108.638	87.728
CCSD(T)-F12/AVQZ	−349.571276	1.230	1.531	108.479	87.593
CCSD(T)/AVTZ	−349.442126	1.234	1.545	108.533	87.702
CCSD(T)/AVQZ	−349.532077	1.228	1.539	108.585	87.702
MP2/AVTZ	−349.394091	1.166	1.618	110.461	88.650
Exp.	Energy (E_h)	$r_0 = 1.217$	$r_0 = 1.575$	109.5	87.5
trans-Barrier					
MRCI/AVTZ (26,16)	−349.292231	1.206	2.151	110.213	180.000
cis-Barrier					
MRCI/AVTZ (26,16)	−349.283154	1.533	1.396	107.320	0.000

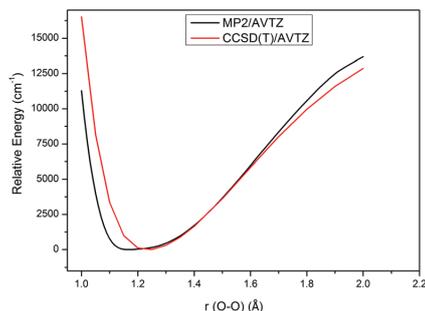


Fig. 1 Cut of the potential energy surface along the O–O coordinate. The other internal coordinates have been optimised.

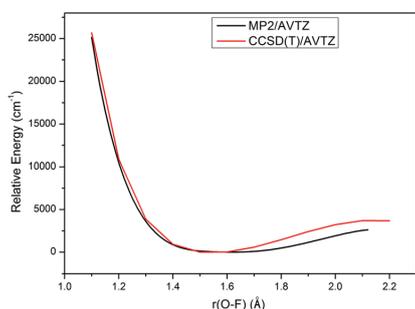


Fig. 2 Cut of the potential energy surface along the O–F coordinate, for equal O–F bond lengths. The other internal coordinates have been optimised.

hence r_e . The situation is highlighted in the 2D-representation of Fig. 3 and the overlaid minimum energy path. Near the minimum, the derivative $dr(\text{OO})/dr(\text{OF}) \approx -0.25$, and therefore, to determine $r_e(\text{OF})$ to within an accuracy of 0.01 \AA , $r_e(\text{OO})$ needs to be accurate to 0.0025 \AA .

One should also keep in mind that the r_e internuclear distances obtained by energy minimization correspond to the configuration at the minimum of the potential energy surface and are not observable, while the experimental data refer to an vibrationally averaged structure. The corresponding internuclear distances, averaged using the zero-point vibrations, are denoted r_0 . Normally, the difference between r_e and r_0 is very small, of the order of 0.01 \AA or less, which explains the success of usual quantum chemical procedures in the determination of molecular equilibrium structures.

As the following data show, FOOF is not a typical case. We have calculated vibrationally averaged structures using the VMP2 and VSCF vibrational programs at various levels of theory. Table 2 summarizes these results. Those obtained for the r_0 -structure with the most sophisticated procedure, CCSD(T)-F12/VTZ-F12, are in excellent agreement with the experimental data to within 0.01 \AA . The difference between r_0 and r_e amounts to $r_0 - r_e = 0.031 \text{ \AA}$ for the O–F bond and to $r_0 - r_e = -0.020 \text{ \AA}$ for the O–O bond. The negative correction for the O–O bond is unusual and due to the unusual shape of the potential around the minimum.

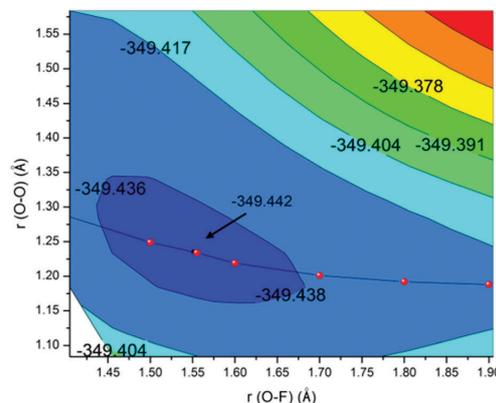


Fig. 3 2D-representation of the potential energy surface for equal O–F bond lengths. The remaining internal coordinates have been optimised. The line represents the minimum energy path in this two-dimensional space. The arrow points to the absolute minimum. Energies are in Hartree. Computation was carried out at the CCSD(T)/AVTZ level.

Table 2 Theoretical O–O and O–F r_0 distances of FOOF, calculated at the VSCF and VMP2 program levels with different *ab initio* methods, and comparison with experimental data by Jackson.¹⁰ The uncertainty of the experimental values is $\pm 0.003 \text{ \AA}$

	FOOF			
	$r_0(\text{OO})$		$r_0(\text{OF})$	
	VSCF	VMP2	VSCF	VMP2
MP2/VTZ	1.244	1.237	1.514	1.519
MP2/AVTZ	1.190	1.159	1.593	1.627
MP2/VQZ	1.208	1.195	1.554	1.567
MP2/AVQZ	1.182	1.154	1.596	1.653
CCSD(T)/VTZ	1.253	1.250	1.535	1.494
CCSD(T)/AVTZ	1.238	1.233	1.555	1.517
CCSD(T)-F12/VTZ-F12	1.233	1.209	1.546	1.566
Exp.	1.217	1.217	1.575	1.575

It appears that, in contrast to statements in the literature, the problem of describing accurately the minimum configuration is not related to the weak multi-reference character, but the difficulties arise from the unusual shape of the potential which requires vibrational averaging as the molecule departs easily from its r_e configuration. If such averaging were to be performed at the MRCI level of electronic structure theory, the agreement would presumably be even better, but such a calculation is out of reach at present.

FOOF is not a planar molecule. Our best estimate for the dihedral angle, obtained with the CCSD(T)-F12 method, is about $\phi = 87.6^\circ$, see data in Table 1. This value is quite different from that found for H_2O_2 , $\phi = 119^\circ$,²² or indeed for dimethyl peroxide, in which the COOC fragment is planar, $\phi = 180^\circ$.² The torsional potential of FOOF is displayed in Fig. 4. As we can see in this figure, both the planar *trans* and the *cis* configurations constitute considerable barriers, of 7055 cm^{-1} and 9047 cm^{-1} , respectively, for the torsional motion. Their geometrical parameters

Paper

PCCP

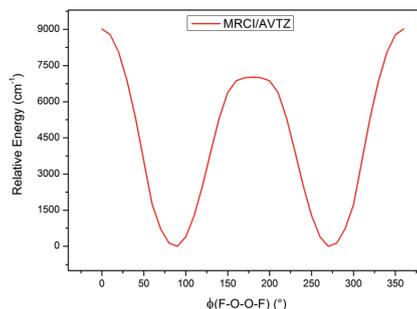


Fig. 4 Torsional potential of computed at the MRCI/AVTZ level. All coordinates other than the FOOF dihedral angle have been optimised. To make the computation of this curve feasible, a smaller CAS was used and the curve then scaled to reproduce correctly the barrier heights reported in Table 1.

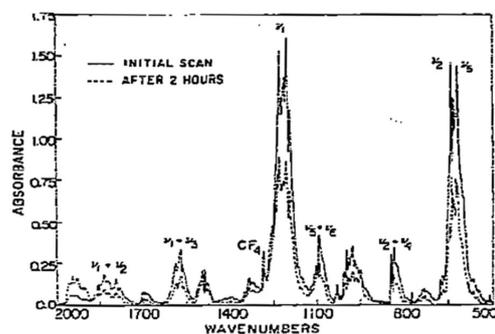


Fig. 5 Experimental IR Spectrum. Reproduced from ref. 23 with permission.

are collected in Table 1. We notice the unusually large O–F bondlength of 2.15 Å of the *trans*-configuration.

3 Infrared spectrum

Experimental IR spectrum of difluorine peroxide was obtained in the gas-phase by Kim and Campbell²³ using a very long

pathlength, temperature-programmable cell and an FT-IR spectrometer, it is reproduced in Fig. 5 for comparison. In this section we compare their experimental frequencies with our calculated ones. The obtained results are summarized in Table 3. The VSCF method with MP2/AVTZ gives excellent results compared to experiment. These comparisons with experimental results show that inclusion of anharmonicity effects and mode coupling improves the agreement significantly. Loos *et al.*²⁴ measured the IR spectrum of solid difluorine peroxide and have performed a normal mode analysis of the vibrational frequencies. As they have shown, the low-frequency modes cannot be described in terms of a single symmetry coordinate, but are complex deformations. Nowadays this can be seen by animating the normal modes with a tool such as Molden.²⁵ It is difficult in particular to identify the “torsional mode”. The assignments given in Table 3 are due to Loos *et al.*²⁶ and labelled tentative, they should be understood with this complexity in mind.

The computed IR spectrum obtained with VSCF and VCI are shown in Fig. 6. The IR spectra obtained with the VSCF method compares well with the experimental spectrum of Kim and Campbell in Fig. 5.

4 UV spectrum

The UV spectrum of difluorine peroxide has been measured by several experimentalists. Brodersen *et al.*²⁷ have analysed photometrically the spectra that they had recorded on photographic plates and report the UV spectrum within a wavelength range from 220 to 523 nm. In 1961, the absorption spectrum of in solution in a Freon mixture of CClF₃ and CC2F₂ was measured at 77 K by Kirshenbaum and Steng²⁸ over 200 to 480 nm. Years after, Chegodaev and Tupikov²⁹ produced by photolysis of a gaseous fluorine–oxygen mixture and recorded the UV spectrum for wavelengths varying from 197 to 250 nm. Finally, the electronic absorption spectra of in solutions of liquefied gases was studied by Matchuk *et al.* in 1976³⁰ for wavelengths from 350 to 600 nm. These experimental data have then been evaluated by the Jet Propulsion Laboratory,³¹ who report the spectrum from 200 to 600 nm; they are available at the site of the Max-Planck Institute for Chemistry in Mainz.³²

Table 3 Assignment and comparison of theoretical and experimental frequencies (cm⁻¹)

Mode	Symmetry	Frequency (cm ⁻¹)			Exp.	Assignment
		MP2/AVTZ Harmonic	MP2/AVTZ VSCF	MP2/AVTZ VCI		
ν_1	A	1361	1210	1240	1210	O–O stretching
ν_2	A	657	662	670	630	O–F symmetric stretching
ν_3	A	274	299	284	355	OO symmetric bending
ν_4	A	134	183	163	202	OO torsion
ν_5	B	623	622	610	614	O–F anti-symmetric stretching
ν_6	B	478	488	486	470	OO anti-symmetric bending
$\nu_1 + \nu_2$	A	1984	1839	1858	1835	
$\nu_1 + \nu_3$	A	1635	1516	1542	1570	
$\nu_1 + \nu_4$	A	1495	1413	1398	1490	
$\nu_5 + \nu_6$	A	1101	1108	1149	1085	
$\nu_2 + \nu_3$	A	930	955	1098	980	
$\nu_2 + \nu_4$	A	790	846	840	832	

PCCP

Paper

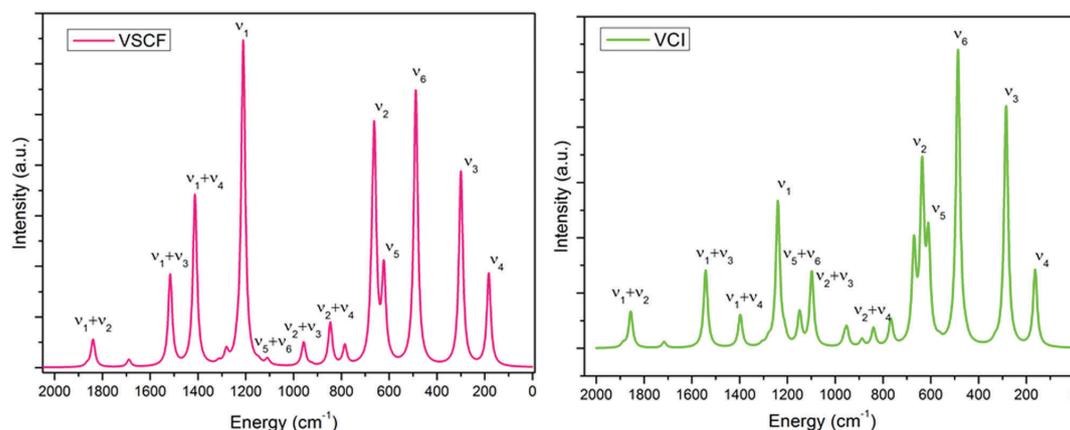


Fig. 6 Computed IR spectrum obtained with VSCF and VCI programs. The interval from 500 cm^{-1} to 2000 cm^{-1} has been measured by Kim and Campbell.²³

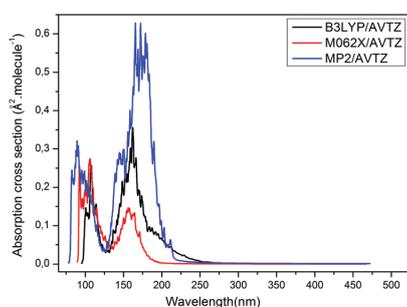


Fig. 7 UV spectrum obtained with the B3LYP, M06-2X and MP2 methods and the AVTZ basis set.

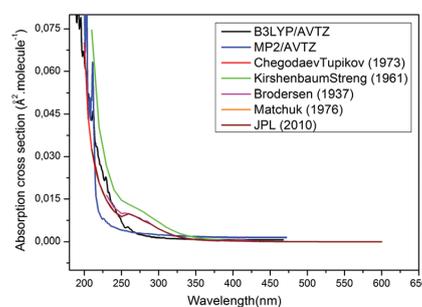


Fig. 8 Comparison between theoretical and experimental UV spectrum.

In the present study, we have computed the UV spectrum with the B3LYP, M06-2X and MP2 methods and the AVTZ basis set using the Newton-X non-adiabatic dynamics code³³ coupled to G09.³⁴ The results are displayed in Fig. 7. Two main signals are present, and good overall agreement is found between the three methods.

However there are small differences in the positions of the signals when comparing the MP2 with the DFT results. More pronounced are the differences in the intensity, in particular for the strong signal near 160 nm. In order to judge the computed results, comparison with experimental data is instructive, though they are available only for wavelengths larger than 200 nm. As Fig. 8 shows, the spectrum obtained with the B3LYP/AVTZ method is in excellent agreement with experiment, the intensity line passing between the experimental ones by Kirshenbaum and Streng²⁸ and by Chegodaev and Tupikov.²⁹ Lyman and Holland,³⁵ studying the reaction of fluorine atoms with dioxygen, monitored the formation of O_2F and through absorption at the probe wavelength of 215 nm. The cross section was determined as $\sigma = 4.2 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$. In Table 4, we compare this result with our calculations. Once again, best agreement is obtained with the

Table 4 Comparison of theoretical and experimental³⁵ UV absorption cross section at 215 nm

Method	Wavelength (nm)	Cross section (cm^2)
B3LYP/AVTZ	215.2	3.47×10^{-18}
MP2/AVTZ	215	1.96×10^{-18}
M06-2X/AVTZ	215.04	1.60×10^{-19}
Exp.	215	4.2×10^{-18}

B3LYP/AVTZ procedure. Fig. 9 shows the entire calculated spectrum, displaying for clarity only the B3LYP result.

In order to label the principal signals in the computed UV spectrum, we have analysed the excitation energies and equivalent wavelengths, together with the oscillator strengths, f . These parameters will allow us to identify the most important orbital contributions. In the UV spectrum of Fig. 9, two main peaks can be found. The transitions with the largest oscillator strengths corresponding to these two peaks are summarized in Table 5. From this table we conclude that peak 1, at 155 nm, corresponds to a transition from the electronic ground state to the excited state 11, with main contribution ($W = 49.862\%$)

Paper

PCCP

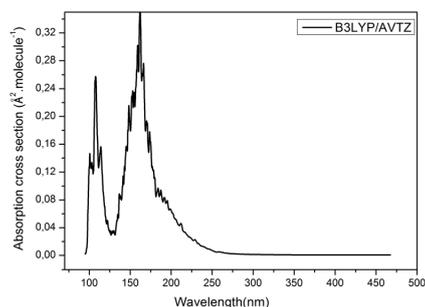


Fig. 9 UV spectrum computed at the B3LYP/AVTZ level.

from a Slater determinant resulting from an excitation of an electron of orbital 12 (HOMO–5) to orbital 19 (LUMO+1). Peak 2 contains transitions from the ground state to the excited states 19, 21, 24 and 27, which are described by Slater determinants resulting, respectively, from the excitations of an electron from orbital 10 (HOMO–7) to orbital 18 (LUMO), orbital 17 (HOMO) to orbital 23 (LUMO+5), orbital 9 (HOMO–8) to orbital

Table 5 Analysis of the theoretical UV absorption spectrum for transitions from the electronic ground state of the difluorine peroxide molecule computed with the B3LYP/AVTZ method

Transition	Oscillator strength	Excitation energy	Wavelength	Weight of transition
Excited state 11				
	$f = 0.2937$	7.9882 eV	155.21 nm	
12 → 19				49.862
13 → 18				21.503
14 → 19				4.459
16 → 19				10.182
17 → 18				8.568
Excited state 19				
	$f = 0.0320$	11.2187 eV	110.52 nm	
9 → 19				13.992
10 → 18				68.812
11 → 19				3.727
16 → 21				4.941
17 → 22				4.113
Excited state 21				
	$f = 0.0318$	11.4767 eV	108.03 nm	
16 → 22				39.175
17 → 23				58.153
Excited state 24				
	$f = 0.0322$	11.7212 eV	105.78 nm	
9 → 18				46.833
10 → 19				35.679
11 → 18				5.206
15 → 21				3.598
16 → 22				2.113
Excited state 27				
	$f = 0.0313$	12.3441 eV	100.44 nm	
14 → 20				40.271
15 → 21				24.244
15 → 23				4.380
17 → 24				19.976
17 → 27				3.722

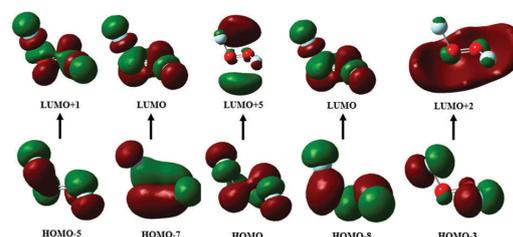


Fig. 10 Visualization of the molecular orbitals, obtained with the B3LYP/AVTZ method, and associated transitions.

18 (LUMO) and orbital 14 (HOMO–3) to orbital 20 (LUMO+2). These orbitals are displayed in Fig. 10.

5 Conclusions

Peroxides form a class of chemical compounds that often resist accurate description by standard quantum chemical methods. In the present work we have overcome the particularly serious problem of FOOF and shown that not only high-level *ab initio* methods for the electronic structure computations are required, but that the structure thus determined by energy minimization must be vibrationally averaged to obtain accurate bond lengths that agree with experimental data to within 0.01 Å. In previous computational studies, the determination in particular of the O–F bond lengths, but also of the O–O bond length, has posed a severe problem, and it has been suggested that the equilibrium structure of dioxygen difluoride cannot be described accurately by single-determinant approaches with standard basis sets. As we have shown now, the main reason for this difficulty lies in the flatness of the potential energy surface near the equilibrium configuration. Zero-point vibrational effects also need to be accounted for as the nuclei vibrate with large-amplitude, departing significantly from the equilibrium configuration. This analysis and the subsequent very accurate description of the molecular structure of FOOF by means of *ab initio* theory is the principal result of the present work and resolves a long-standing problem. In the second part we have computed the IR and UV spectra and compared with experimental data. The experimental UV transitions have been identified.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge computer time provided by the ROMEO HPC Center at the University of Reims Champagne-Ardenne and financial support from the “PHC Utique” programme of the French Ministry of Foreign Affairs and Ministry of Higher Education and Research and the Tunisian Ministry of Higher Education and Scientific Research, project number 18G1302. O. F. thanks COST MOLIM (CM 1405) for a short term mission grant.

References

- 1 H. Oberhammer, *ChemPhysChem*, 2015, **16**, 282–290.
- 2 O. Ferchichi, N. Derbel, N.-E. Jaidane, T. Cours and A. Alijah, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 21500–21506.
- 3 M. W. J. Chase, *Chem. Phys. Ref.*, 1996, **25**, 551–601.
- 4 J. K. Burdett, N. J. Lawrence and J. J. Turner, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 2419–2428.
- 5 E. Kraka, D. Cremer, J. Fowler and H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 10595–10608.
- 6 A. Streng, *Chem. Rev.*, 1963, **63**, 607–624.
- 7 L. B. Asprey, S. A. Kinkead and P. G. Eller, *Nucl. Technol.*, 1986, **73**, 69–71.
- 8 L. B. Asprey, S. A. Kinkead and P. G. Eller, *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 670–672.
- 9 D. Feller and D. A. Dixon, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 9641–9651.
- 10 R. H. Jackson, *J. Chem. Soc.*, 1962, 4585–4592.
- 11 G. Herzberg and K. Huber, *Molecular Spectra and Molecular Structure: Constants of diatomic molecules*, Van Nostrand Reinhold, 1979.
- 12 W. R. Busing and H. A. Levy, *J. Chem. Phys.*, 1965, **42**, 3054–3059.
- 13 G. A. Khachkuruzov and I. N. Przhhevskii, *Opt. Spectrosc.*, 1974, **36**, 172–174.
- 14 P. A. Giguere and T. K. K. Srinivasan, *J. Mol. Spectrosc.*, 1977, **66**, 168–170.
- 15 H. Kim, E. F. Pearson and E. H. Appelman, *J. Chem. Phys.*, 1972, **56**, 1–3.
- 16 L. Pierce, R. H. Jackson and N. Dicianni, *J. Chem. Phys.*, 1963, **38**, 730–739.
- 17 Y. Morino and S. Saito, *J. Mol. Spectrosc.*, 1966, **19**, 435–453.
- 18 L. Hedberg, K. Hedberg, P. G. Eller and R. R. Ryan, *Inorg. Chem.*, 1988, **27**, 232–235.
- 19 C. M. Rohlfing and P. J. Hay, *J. Chem. Phys.*, 1987, **86**, 4518–4522.
- 20 E. Kraka, Y. He and D. Cremer, *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 3269–3276.
- 21 H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby and M. Schütz, *et al.*, MOLPRO, version 2010.1, a package of ab initio programs, 2010, see <http://www.molpro.net>.
- 22 J. Koput, *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **236**, 516–520.
- 23 K. C. Kim and G. M. Campbell, *J. Mol. Struct.*, 1985, **129**, 263–270.
- 24 K. R. Loos, C. T. Goetschel and V. A. Campanile, *J. Chem. Phys.*, 1970, **52**, 4418–4423.
- 25 G. Schaftenaar and J. Noordik, *J. Comput.-Aided Mol. Des.*, 2000, **14**, 123–134.
- 26 K. R. Loos, C. T. Goetschel and V. A. Campanile, *Chem. Commun.*, 1968, 1633–1634.
- 27 P. H. Brodersen, P. Frisch and H. J. Schumacher, *Z. Phys. Chem.*, 1937, **37**, 25–29.
- 28 A. D. Kirshenbaum and A. G. Streng, *J. Chem. Phys.*, 1961, **35**, 1440–1442.
- 29 P. P. Chegodaev and B. I. Tupikov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1973, **210**, 647–649.
- 30 N. M. Matchuk, V. I. Tupikov, A. I. Malkova and S. Y. Pshezhetskii, *Opt. Spectrosc.*, 1976, **40**, 14–18.
- 31 S. P. Sander, J. Abbatt, J. R. Barker, J. B. Burkholder, R. R. Friedl, D. M. Golden, R. E. Huie, C. E. Kolb, M. J. Kurylo, G. K. Moortgat, V. L. Orkin and P. H. Wine, *JPL Publ. 10-6*, 2010, **17**, 1–523.
- 32 H. Keller-Rudek, G. K. Moortgat, R. Sander and R. Sörensen, *The MPI-Mainz UV/VIS Spectral Atlas of Gaseous Molecules of Atmospheric Interest*, <http://www.uv-vis-spectral-atlas-mainz.org>.
- 33 M. Barbatti, M. Ruckebauer, F. Plasser, J. Pittner, G. Granucci, M. Persico and H. Lischka, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.*, 2014, **4**, 26–33.
- 34 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, *et al.*, *Gaussian 09 Revision A.1*, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009.
- 35 J. L. Lyman and R. Holland, *J. Phys. Chem.*, 1988, **92**, 7232–7241.

Chapitre IV

Étude ab initio très précise de peroxyde de chlore (ClOOCl), chlorure de chloryle (ClClO_2) et chlorure chlorite (ClOClO)

Sommaire

1	Introduction	93
2	Peroxyde de chlore (ClOOCl)	95
2.1	Littérature du système étudié	97
2.2	Résultats et discussion	98
2.2.1	Structure d'équilibre	98
2.2.2	Structure moyennée par la vibration	102
2.2.3	Potentiel de torsion	103
2.2.4	Fréquences harmoniques et anharmoniques de peroxyde de chlore	104
2.2.5	Spectre UV	105
2.2.6	Photodissociation de la molécule ClOOCl	110
3	Chlorure de chloryle (ClClO_2)	116
3.1	Structure d'équilibre	116
3.2	Fréquences harmoniques et anharmoniques du chlorure de chloryle .	118
3.3	Spectre UV et chemin de dissociation du chlorure de chloryle	118
4	Chlorure chlorite (ClOClO)	121
4.1	Structure d'équilibre	121
4.2	Fréquences harmoniques et anharmoniques de chlorure chlorite	123
4.3	Spectre UV et chemin de dissociation de chlorure chlorite	123
5	Conclusion	127
6	Publication	129

1 Introduction

L'atmosphère est une couche gazeuse entourant la terre. Ses constituants principaux sont le diazote (78,08 %), le dioxygène (20,95 %) et l'argon (0,93 %). On trouve aussi des gaz mineurs pour moins de 0,1 % (CO_2 , hélium, néon, méthane, dihydrogène). L'atmosphère est divisée en plusieurs couches d'importances variables, leurs limites ayant été fixées selon les discontinuités dans les variations de la température en fonction de l'altitude.

Les couches de l'atmosphère sont représentées dans la figure 42.

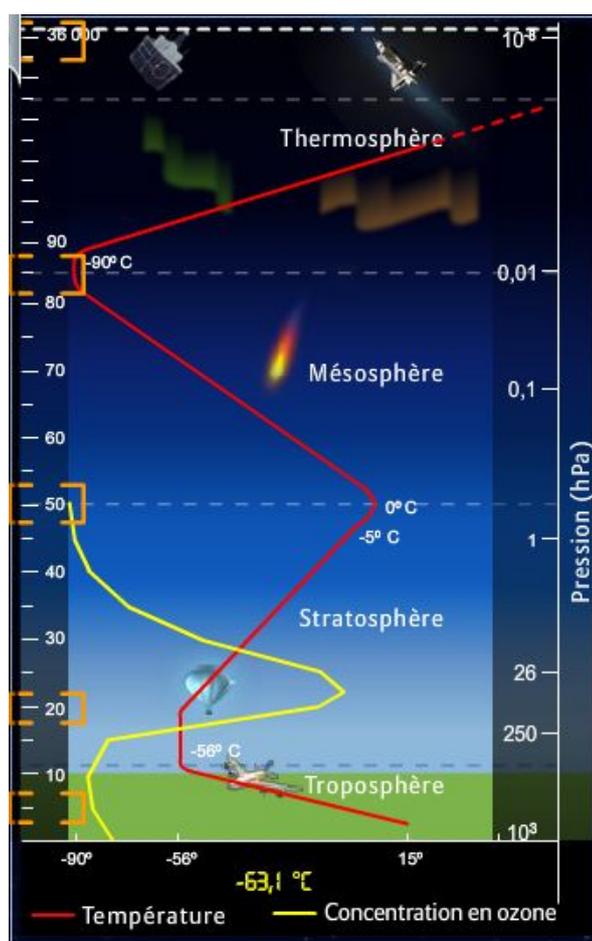


FIGURE 42 – Structure de l'atmosphère.

1. La troposphère est la couche inférieure de l'atmosphère. Son épaisseur varie entre 13 et 25 km suivant la latitude et la saison. Elle contient 80% de la masse totale de l'air et la quasi-totalité de la vapeur d'eau. La température décroît avec l'altitude, à peu près de $6,4^\circ$ tous les 1000 mètres.
2. La stratosphère s'étend jusqu'à 50 km d'altitude. Elle contient la plus grande partie de l'ozone atmosphérique. Dans cette couche, la température augmente avec l'augmentation de l'altitude, car celle-ci est réchauffée par l'absorption des rayons ultraviolets provenant du soleil. Elle est constante autour de -60° puis remonte jusqu'à 0° environ.

3. La mésosphère s'étend jusqu'à 80 km d'altitude. La température diminue à nouveau jusqu'à -90° . Cette couche est une région de transition entre la terre et l'espace.
4. La thermosphère est la couche la plus haute, son épaisseur et sa température dépendent de l'activité solaire, elle peut s'étendre de 350 à 800 km d'altitude et la température y varie de plusieurs centaines à plusieurs milliers de degrés.

Depuis plusieurs décennies, la destruction de la couche d'ozone est un problème environnemental majeur en raison de la croissance rapide de l'industrie émettant de plus en plus de composés halogènes. Ces composés sont les principaux éléments responsables de la destruction de la couche d'ozone puisqu'ils sont caractérisés par une forte capacité d'auto-dissociation produisant des produits radicaux qui s'engagent dans des processus chimiques dangereux dans la stratosphère [85].

Des nombreux chercheurs ont étudié le phénomène de la destruction de la couche d'ozone. Parmi ces chercheurs, on cite les grands scientifiques Frank Sherwood Rowland, Mario Molina et Paul Crutzen qui ont été récompensés d'un prix Nobel pour leurs travaux sur la chimie atmosphérique [3]. Ces chercheurs ont tous fait des contributions pionnières pour expliquer comment l'ozone se forme et se décompose par des processus chimiques dans l'atmosphère.

En 1970, Paul Crutzen [1] a montré que les oxydes d'azote (NO_x) réagissent catalytiquement avec l'ozone, accélérant ainsi le taux de réduction de la teneur en ozone. En effet, le monoxyde d'azote (NO) se forme dans la stratosphère par oxydation du protoxyde d'azote (N_2O) et il participe ensuite à travers différents cycles à la transformation de l'ozone en dioxygène, et donc à la destruction de l'ozone.

Le chlore est présent dans la stratosphère suite à la photolyse du chlorure de méthyle (CH_3Cl). Suite à l'augmentation importante du chlore dans la stratosphère durant les dernières décennies Frank Sherwood Rowland et Mario Molina [2], en 1974, ont montré que les chlorofluorocarbones (CFC ou "Fréons"), après leur libération dans l'atmosphère, sont progressivement concentrés dans la couche d'ozone. Sous l'influence du rayonnement ultraviolet important, ils s'y décomposent, en donnant notamment des atomes de chlore qui vont accélérer la destruction de la couche d'ozone stratosphérique. Ce dernier mécanisme est 5 à 6 fois plus efficace dans la destruction de l'ozone que le cycle NO_x .

Le principal processus responsable à la destruction de la couche d'ozone est la destruction catalytique de l'ozone par les atomes de chlore et de brome. Ce dernier se développe dans la stratosphère sous forme de bromure de méthyle (CH_3Br) ou de halons (CBrClF_2 , $\text{CBrF}_3 \dots$).

Le protocole de Montréal a interdit le bromure de méthyle à cause des risques de destruction de la couche d'ozone. Puisque le brome est 60 fois plus nocif que le chlore, même une faible quantité de (CH_3Br) suffit à causer des dommages considérables à la couche d'ozone.

Notre travail va se concentrer sur les cycles impliquant l'atome de chlore, particulièrement, les isomères de formule Cl_2O_2 telles que le chlorure de chloryle (ClClO_2), le chlore chlorite (ClOClO) et le peroxyde de chlore (ClOOCl).

Ce chapitre est divisé en deux parties principales, la première porte sur l'étude des paramètres structuraux des ces trois isomères. Des nombreux expérimentateurs et théo-

riciens ont étudié ces molécules mais les résultats théoriques trouvés sont en désaccord avec ceux trouvés expérimentalement. Dans cette partie, nous fournissons des structures d'équilibre très précises des trois isomères, en tenant compte de la moyenne vibrationnelle, de sorte qu'elles sont maintenant proches des données expérimentales. Des méthodes *ab initio* à haut niveau de calculs sont utilisées afin de trouver des paramètres structuraux très précis.

Dans la deuxième partie, nous avons calculé le spectre UV et nous avons étudié de plus près les diverses réactions photochimiques de ces trois isomères et fourni la preuve des mécanismes de décomposition concertés après l'absorption à 248 nm pour ClOOC1, à 300 nm pour ClClO₂ et à 400 nm pour ClOClO.

Les réactions photochimiques peuvent se produire dans l'atmosphère lorsque des molécules atmosphérique absorbent des rayonnements solaires, appelés radiation actinique. Ces réactions dépendent de certains paramètres comme l'altitude, la saison et l'heure de la journée. Par exemple, dans la couche stratosphérique à laquelle nous nous intéressons, les rayons ultraviolet lointain contribuent à la photochimie de l'ozone.

Le rayonnement solaire ayant des énergies suffisantes peut conduire à des processus chimiques, il est important d'examiner son rôle pour mieux connaître la chimie atmosphérique. Avec les rayonnements solaires, les liaisons O-O, C-O, O-H, Cl-Cl, C-H et N-O sont aisément cassées parce que leur énergie est inférieure ou égale à celles des photons ($E = h\nu$). A titre d'exemple, l'énergie de liaison Cl-Cl est égale à 243 kJ mol⁻¹, inférieure à l'énergie de photon $E = 399.12$ kJ mol⁻¹ qui correspond à $\lambda = 300$ nm. Aussi, l'énergie de liaison O-O est de 142 kJ mol⁻¹, inférieure à l'énergie de photon $E = 482.8$ kJ mol⁻¹ qui correspond à $\lambda = 248$ nm.

2 Peroxyde de chlore (ClOOC1)

Le mécanisme de la destruction de la couche d'ozone par la dissociation des chlorofluorocarbones (CFC) dans la stratosphère est présenté dans la figure 43. Cette dissociation libère des atomes de chlore qui est le principal processus responsable de l'appauvrissement de la couche d'ozone.

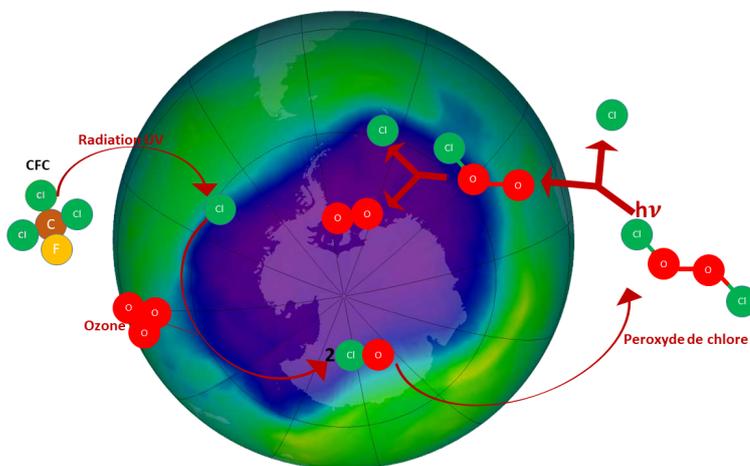
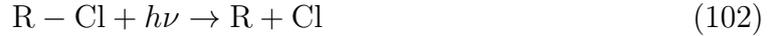


FIGURE 43 – Destruction de la couche d'ozone [86].

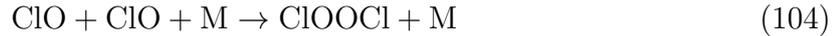
Les chlorofluorocarbones (CFC), décomposés photo-chimiquement, sont une source majeure d'atomes de chlore dans la haute atmosphère.



L'oxyde de chlore est produit à partir de la réaction d'atomes de chlore libre avec l'ozone.



Le peroxyde de chlore se forme facilement dans la stratosphère par la réaction de recombinaison de l'oxyde de chlore :



Le peroxyde de chlore (CLOOCl) contribue à la destruction catalytique de la couche d'ozone, pour lequel le mécanisme suivant a été suggéré par Molina et Molina [87].



La séquence de réactions, (105) + (106) + (107) + 2× (108), donne alors le résultat net :



La décomposition thermique du peroxyde de chlore en deux molécules d'oxyde de chlore (ClO) est un autre canal de destruction possible, mais elle n'entre pas dans le schéma d'appauvrissement de la couche d'ozone. Cependant, la décomposition thermique est en concurrence avec la décomposition photochimique et, par conséquent, le taux de conversion photochimique de l'ozone est augmenté aux basses températures, ce qui est observé régulièrement au printemps polaire [88, 89].

Le rôle de CLOOCl dans la destruction de l'ozone a été analysé et examiné par plusieurs expérimentateurs, Lin et ses collaborateurs [86], Burkholder et ses collaborateurs [90] et Canty et ses collaborateurs [91]. Ces auteurs ont signalé que le spectre UV du peroxyde de chlore montre plusieurs bandes fortes dont la bande la plus large à 245 nm, s'étendant vers les plus grandes longueurs d'onde. Cette bande est pertinente pour la photochimie atmosphérique.

En 2000, Kaledin et Morokuma [92] ont étudié la photoionisation du peroxyde de chlore avec l'étude des trajectoires sur les états électroniques accessibles énergétiquement par excitation UV atmosphérique.

Comme discuté par ces auteurs, on peut imaginer deux mécanismes de décomposition du peroxyde de chlore conduisant à des atomes de chlore : une décomposition par étapes via l'intermédiaire ClOO, comme indiqué ci-dessus, ou une décomposition via un mécanisme concerté, dans lequel les deux atomes de chlore sont libérés simultanément :



Dans ce présent travail, nous allons étudier et analyser le spectre UV de cette molécule dont le but est de confronter les résultats avec l'expérience et de montrer les deux mécanismes de décomposition du peroxyde de chlore.

2.1 Littérature du système étudié

La structure géométrique expérimentale du peroxyde de chlore en phase gazeuse a été déterminée par Birk et ses collaborateurs [93] en utilisant la spectroscopie submillimétrique. Ils ont trouvé que la valeur r_0 de la longueur de liaison O-Cl est égale à 1.704 Å, similaire à celle trouvée dans la molécule OCl_2 (1.693 Å) et la longueur de la liaison O-O égale à 1.426 Å, similaire à celle de HOOH (1.458 Å). L'angle dièdre a été calculé à 81.03° et l'angle de liaison OOCl à 110.07° (figure 44).

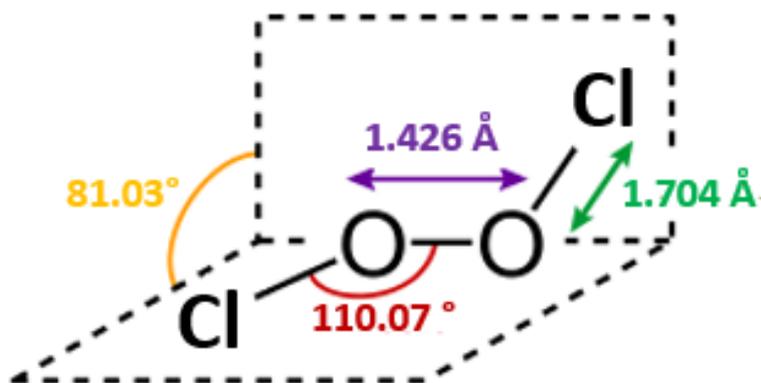


FIGURE 44 – Structure géométrique du peroxyde de chlore.

Un grand nombre de calculs *ab initio* et DFT a été rapporté dans la littérature concernant la molécule de peroxyde de chlore, mais très peu de calculs reproduisent de manière satisfaisante la structure expérimentale [52]. La plupart des méthodes de calcul prédisent l'angle de liaison et l'angle dièdre proches à des valeurs expérimentales, mais échouent dans la reproduction des longueurs de liaison O-O et O-Cl.

En 2010, Milan et ses collaborateurs [94] ont montré qu'avec la méthode CCSD(T)/aV(T+d)Z , les deux longueurs de liaison sont prédites à mieux que 0.02 Å. Cependant, en 2016, Horný et ses collaborateurs [95] ont calculé la structure moléculaire à l'équilibre avec les méthodes MP2, CCSD et CCSD(T) et une série de bases cohérentes en corrélation. Ils ont montré que la meilleure structure rapportée au niveau de la méthode théorique $\text{CCSD(T)/aug-cc-pV(Q+d)Z}$ diffère de la structure expérimentale r_0 avec une différence de 0.02 Å pour la longueur de la liaison O-O.

Les résultats de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) donnent des structures allant jusqu'à 0.05 Å par rapport à celle de l'expérience. Dans ce cas, on va se concentrer sur des méthodes *ab initio* de haut niveau.

Enfin, comme a indiqué Oberhammer [52] dans son article, la caractérisation théorique précise s'est avérée extrêmement difficile. Pour cette raison, nous renvoyons, dans cette section, nos lecteurs aux publications de Matus et ses collaborateurs [96] et de Horný et ses collaborateurs [95] afin de bien comprendre la structure de peroxyde de chlore. Dans cette étape, les effets de la corrélation core-valence et des corrections relativistes doivent être pris en compte pour obtenir une telle précision.

Si les résultats théoriques r_e sont comparés aux résultats expérimentaux, il faudra prendre en compte les effets de la vibration au point zéro de l'énergie, transformant les distances r_e en distances r_0 sachant que r_e est une distance internucléaire typique à la configuration au minimum de la surface d'énergie potentielle. Dans plusieurs molécules, r_e et r_0 sont suffisamment proches alors que ce n'est pas le cas pour le peroxyde de chlore. Ce dernier effectue des mouvements de grande amplitude pour lesquels r_0 est significativement différent de r_e .

Tout d'abord, ClOOCl ressemble au FOOF, mais la distribution de la charge dans les deux molécules est assez différente, le fluor étant plus électronégatif que l'oxygène, tandis que le chlore est moins électronégatif que l'oxygène. Par conséquent, les atomes de fluor ont tendance à attirer les deux électrons du dioxygène dans les orbitales antiliante π^* lors de la formation des liaisons F-O, ce qui renforce la liaison O-O ($r_0 = 1.217 \text{ \AA}$), que devient proche de celle de la double liaison dans la molécule O₂ ($r_0 = 1.208 \text{ \AA}$). L'un des objectifs du présent travail est de calculer la surface d'énergie de potentielle de peroxyde de chlore et d'analyser les résultats obtenus.

2.2 Résultats et discussion

2.2.1 Structure d'équilibre

La structure d'équilibre de peroxyde de chlore a été étudiée par de nombreux théoriciens en utilisant différentes méthodes et bases [95]. La meilleure structure calculée jusqu'à présent a été obtenue avec la méthode CCSD(T)/aug-cc-pV(Q+d)Z [95, 96], mais la distance O-O est toujours d'environ 0.02 Å trop petite et la distance Cl-O environ 0.01 Å trop grande par rapport aux résultats expérimentaux. Le même type de calcul mais avec une base plus petite aug-cc-pV(T+d)Z conduit à une meilleure valeur de la distance O-O (0.015 Å trop petite par rapport à l'expérience) tandis que la distance Cl-O devient à 0.02 Å trop grande par rapport à l'expérience.

Dans cette section, notre objectif est de mieux caractériser la structure géométrique en utilisant des méthodes de haut niveau afin de trouver des résultats plus précis. Pour cela, les méthodes multi-références MRCI et les méthodes explicitement corrélées CCSD(T)-F12 doivent être utilisées. Les effets de la corrélation core-valence et des corrections relativistes seront examinés attentivement. Tous les calculs ont été effectués avec le logiciel Molpro [97] (version 2019). Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau 13.

Dans le calcul MRCI, le choix de l'espace actif doit être fait. Comme la molécule ClOOCl est un système relativement petit, nous pouvons, en principe, utiliser l'espace actif de valence complète de 26 électrons sur 16 orbitales, également appelé CAS (26,16). Les orbitales 1s des atomes d'oxygène et les orbitales 1s, 2s et 2p des atomes de chlore sont fixées, c'est-à-dire que les orbitales sont maintenues gelées et doublement occupées. Le nombre d'orbitales externes était de 164.

Le coefficient de la configuration principale dans le calcul MCSCF était de $C_0 = 0.92$, ce qui indique un caractère multi-référence au plus modeste. Cette valeur correspond à une valeur du diagnostique $T_1 = 0.019$ des calculs CCSD(T)-F12, et donc inférieure à la valeur critique de 0.02.

TABLE 13 – Calcul des paramètres structuraux de la géométrie ClOOC1 avec différentes méthodes et bases pour comparer avec les données expérimentales de Birk et ses collaborateurs [93].

Méthode	Énergie (E_h)	$r_e(\text{OO})$ (Å)	$r_e(\text{ClO})$ (Å)	$\angle(\text{ClOO})$ (°)	$\angle(\text{ClOOC1})$ (°)
MRCI/AVTZ (26,16)	-1069.389135	1.391	1.745	109.67	84.54
CCSD(T)/AVTZ	-1069.530691	1.403	1.735	109.43	83.07
CCSD(T)/AVQZ	-1069.629926	1.400	1.721	109.40	82.66
CCSD(T)-F12/AVTZ	-1069.601125	1.404	1.712	109.39	82.67
CCSD(T)-F12/AVQZ	-1069.629926	1.404	1.711	109.35	82.57
CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-F12	-1069.635371	1.406	1.708	109.33	82.26
CCSD(T)-F12/cc-pCVTZ-F12	-1070.583017	1.404	1.711	109.35	82.75
CCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ-DK	-1073.190069	1.411	1.717	109.31	82.91
Expérience [93]		$r_0=1.426$	$r_0=1.704$	110.1	81.0
CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-F12	-1069.628224	<i>trans</i> -barrier 1.504	1.668	103.34	180.00
CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-F12	-1069.622278	<i>cis</i> -barrier 1.586	1.642	113.80	0.00

L'utilisation de la méthode multi-référence semble appropriée pour décrire la structure d'équilibre. Cela peut être vu explicitement à partir d'une comparaison des paramètres structuraux obtenus avec les méthodes MRCI et CCSD(T) et avec l'ensemble de base AVTZ, indiqués dans le tableau 13. Les deux méthodes donnent approximativement les mêmes résultats avec une faible différence de 1.5° au niveau de l'angle de torsion. Ceci s'explique par le fait que ce n'est pas un problème de multi-référence. Par la suite, la base AVQZ a été utilisée avec la méthode CCSD(T), mais les résultats obtenus sont très proches de celles obtenus avec la méthode CCSD(T)/AVTZ.

Nous avons aussi appliqué la méthode explicitement corrélée CCSD(T)-F12 avec les deux bases AVTZ et AVQZ, qui donnent les mêmes résultats aux niveaux des distances et des angles. Cette comparaison montre que les données structurales sont convergées par rapport à la taille de base et qu'il n'est pas nécessaire d'augmenter la base dans cette étude pour obtenir des meilleurs résultats.

Nous avons donc analysé la méthode CCSD(T)-F12 avec les bases VTZ-F12 et CVTZ-F12. En effet, la dernière base est adéquate pour décrire l'effet de corrélation core-valence. Avec l'option core, on peut activer la corrélation entre les électrons de cœur et de valence donc tous les électrons sont corrélés. Nous remarquons qu'avec ces deux bases, les valeurs des angles et les distances ne changent pas trop. Nous pouvons donc dire ici que l'effet de corrélation core-valence est très faible et n'améliore pas les résultats obtenus.

Enfin, les effets des corrections relativistes ont été utilisés. Ceux-là ont été fait dans le cadre de l'approximation relativiste scalaire en utilisant l'approche Douglas-Kroll (DK)-Hess [98]. Lorsque le terme DK a été inclus dans la méthode CCSD(T)-F12/VTZ-F12, nous trouvons juste des changements mineurs aux niveaux des résultats obtenus, mais les effets relativistes n'ont probablement pas été décrits de manière adéquate, car la base VTZ-F12 n'a pas été développée pour une telle utilisation. Un calcul final a été donc effectué au niveau CCSD(T)/aug-ccpwCVTZ-DK, car l'ensemble de base correspondant a été conçu pour décrire la corrélation entre les électrons de cœur et de valence ainsi que les effets relativistes. Comme le montre le tableau 13, les distances O-O et O-Cl obtenues avec cette méthode, sont augmentées jusqu'à 0.01 \AA par rapport aux valeurs de la méthode CCSD(T)-F12/CVTZ-F12.

Nous concluons ici que les meilleurs résultats des données expérimentales ont été obtenus avec la méthode CCSD(T)/aug-ccpwCVTZ-DK avec une légère différence de $\pm 0.01 \text{ \AA}$ respectivement aux niveaux des distances Cl-O et O-O. Ce qui attire notre attention ici, c'est la distance O-O plus petite de 0.01 \AA et la distance Cl-O plus grande de 0.01 \AA par rapport à l'expérience.

La raison de cette difficulté d'obtenir les deux longueurs de liaison avec précision peuvent être déduites de la représentation 2D de la surface d'énergie potentielle et les courbes d'énergie potentielle de ClOOCl en fonction des distances O-O et O-Cl. Nous avons tracé sur les figures 45 et 46 les courbes d'énergie potentielle de ClOOCl en fonction des distances O-O et O-Cl avec les autres coordonnées internes optimisées. Le minimum de la courbe O-O est à $r_e(\text{OO}) = 1.403 \text{ \AA}$ et 1.402 \AA , respectivement, pour les méthodes CCSD(T)/AVTZ et CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-F12. Les valeurs correspondantes pour la courbe O-Cl sont $r_e(\text{OCl}) = 1.702 \text{ \AA}$ et 1.707 \AA , respectivement. On remarque que les deux courbes sont assez plates autour du minimum, en particulier la courbe O-Cl.

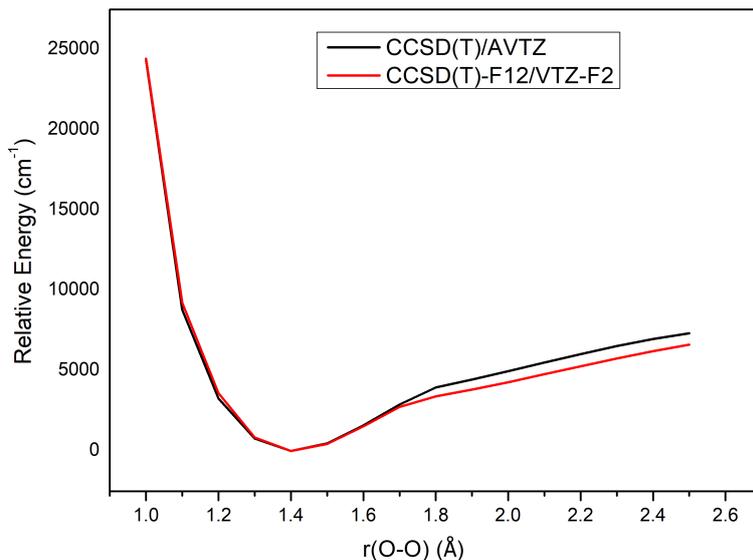


FIGURE 45 – Énergie potentielle en fonction de longueur de liaison O-O avec les autres coordonnées internes optimisées.

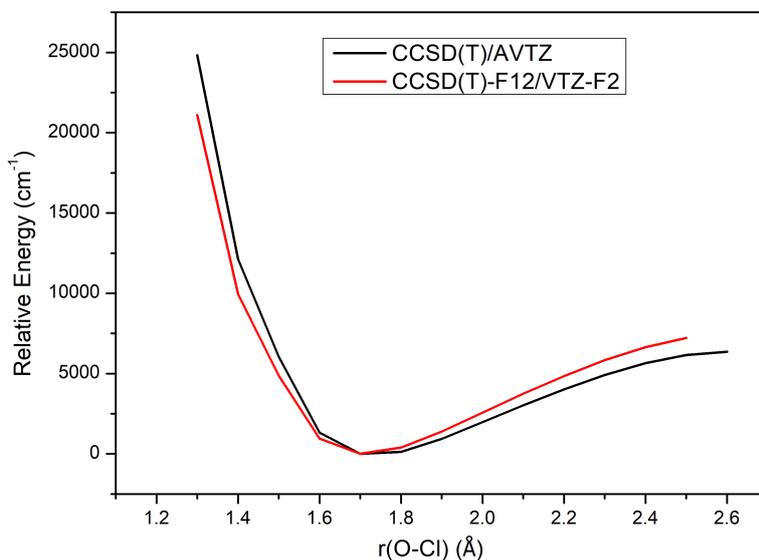


FIGURE 46 – Énergie potentielle en fonction de longueur de liaison O-Cl avec les autres coordonnées internes optimisées.

Cette planéité apparaît plus clairement dans la représentation 2D de la figure 47, au laquelle nous avons ajouté le chemin d'énergie minimale. Près du minimum, la dérivée $dr(OO)/dr(OCl) \approx -2.5$. Si la distance O-Cl est localisée sur une surface très plate avec une incertitude de 0.01 \AA , l'incertitude dans la distance O-O serait d'environ de 0.025 \AA .

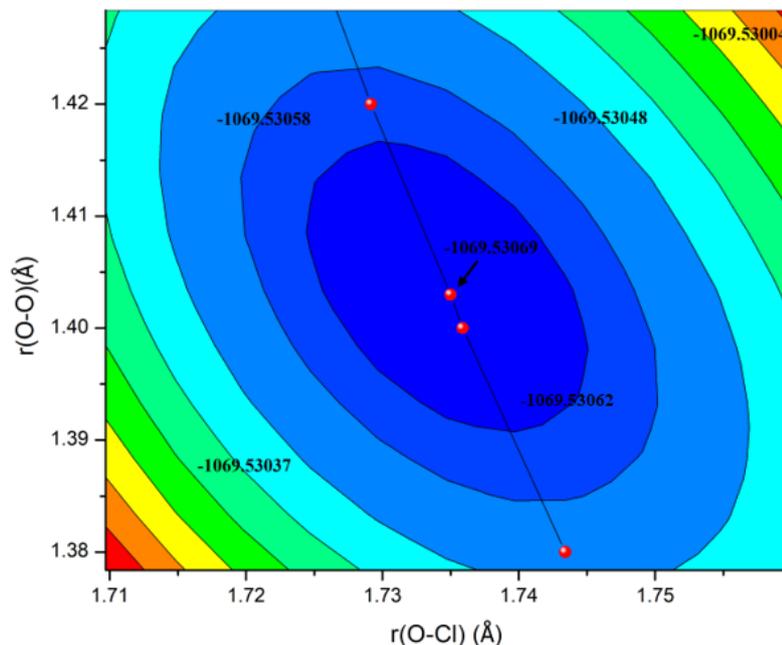


FIGURE 47 – Représentation 2D de la surface de l'énergie potentielle obtenue avec la méthode CCSD(T)/AVTZ. Les autres coordonnées internes ont été optimisées. La ligne représente le chemin d'énergie minimum dans ces deux dimensions de l'espace. La flèche pointe vers le minimum absolu.

La dérivée négative explique les conclusions des calculs du CCSD(T) résumés dans le tableau 13 : la distance O-O tend à diminuer et la distance O-Cl tend à augmenter par rapport l'expérience.

2.2.2 Structure moyennée par la vibration

Il est à noter que les données expérimentales utilisées lors de la comparaison ont été obtenues pour une molécule en vibration. Pour une meilleure comparaison, nous avons calculé les distances moyennées par la vibration.

Ces calculs ont été effectués avec les méthodes vibrationnelles VSCF et VMP2 à différents niveaux de la théorie. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 14. Comme prévu, la méthode CCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ-DK suivie de la méthode vibrationnelle VMP2 donne des meilleurs résultats pour les distances O-O et O-Cl avec une légère différence de 0.01 Å, où la liaison O-O est légèrement trop courte et la liaison O-Cl légèrement trop longue, conformément à l'analyse ci-dessus de la surface d'énergie de potentielle. Nous avons donc trouvé la description théorique la plus précise jamais rapportée pour cette molécule.

TABLE 14 – Distances théoriques O-O et O-Cl de la molécule ClOOC1, calculées aux niveaux des méthodes vibrationnelles VSCF et VMP2 avec différentes méthodes *ab initio*, et la comparaison avec les données expérimentales par Birk [93].

	ClOOC1			
	r_0 (OO) (Å)		r_0 (OCl) (Å)	
	VSCF	VMP2	VSCF	VMP2
CCSD(T)-F12/AVTZ	1.410	1.395	1.718	1.693
CCSD(T)-F12/VTZ-F12	1.412	1.409	1.715	1.705
CCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ-DK	1.420	1.415	1.725	1.711
CCSD(T)-F12/cc-pCVTZ-F12	1.413	1.406	1.715	1.704
Expérience [93]	1.426	1.426	1.704	1.704

2.2.3 Potentiel de torsion

Le potentiel de torsion de la molécule ClOOC1 a été calculé avec différentes méthodes et bases afin de vérifier les résultats expérimentaux de Birk et ses collaborateurs [93]. La valeur d'équilibre expérimentale de l'angle dièdre correspondant au minimum est $\phi = 81.03(8)^\circ$ et par conséquent, les configurations *cis* et *trans* constituent à la fois des barrières de torsion.

En 1995, Francisco [99] a montré qu'avec la méthode MP4/6-31+G(2df), la barrière *cis* est presque deux fois plus grande que la barrière *trans* (3078 vs 1714 cm^{-1}), contrairement à la barrière estimée dans l'expérience (3043 vs 5701) cm^{-1} [93]. En réponse à ce désaccord, Francisco [99] fournit une explication : en raison du nombre limité de données expérimentales disponibles, seul un ajustement de faible ordre du potentiel de torsion pourrait être effectué, ce qui donne une valeur erronée de la barrière *trans*.

Horný et ses collaborateurs [95] ont aussi confirmé les résultats et l'interprétation donnée par Francisco [99]. Notre estimation pour l'angle dièdre au minimum de la surface d'énergie potentielle obtenue avec la méthode CCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ-DK est $\phi = 82.9^\circ$, tandis que la meilleure valeur obtenue avec la méthode CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-F12 est $\phi = 82.3^\circ$, voir les données obtenues dans le tableau 13. La valeur de l'angle dièdre de la molécule ClOOC1 est assez différente de celle trouvée pour H_2O_2 , $\phi = 119.21^\circ$ [73], ou même pour le diméthyl peroxyde, dans laquelle le fragment COOC est plan, $\phi = 180^\circ$ [74], mais similaire à celle trouvée pour la molécule FOOF, $\phi = 87.6^\circ$ [100].

Le potentiel de torsion de ClOOC1 calculé avec les méthodes CCSD(T) et CCSD(T)-F12 est présenté dans la figure 48. Les structures *cis* et *trans* optimisées sont rapportées dans le tableau 13, tandis que leurs barrières sont rassemblées dans le tableau 15.

Nous avons remarqué que la barrière *trans* est presque deux fois de la barrière *cis* confirmant l'interprétation de Francisco [99]. Ces résultats montrent que la barrière *trans* expérimentale est erronée.

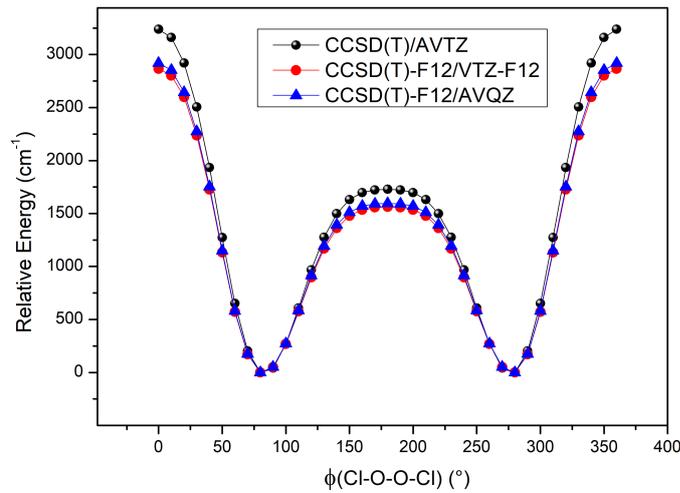


FIGURE 48 – Potentiel de torsion de la molécule ClOOCl obtenus avec différentes méthodes. Les autres coordonnées internes sont optimisées.

TABLE 15 – Comparaison des barrières théoriques V_{trans} et V_{cis} avec ceux trouvés dans l'expérience.

Méthode	V_{trans} (cm ⁻¹)	V_{cis} (cm ⁻¹)
MRCI/AVTZ (26,16)	1827	3678
CCSD(T)/AVTZ	1729	3238
CCSD(T)-F12/VTZ-F12	1563	2866
CCSD(T)-F12/AVQZ	1596	2918
Francisco [99]	1714	3078
Expérience [93]	5660	3020

2.2.4 Fréquences harmoniques et anharmoniques de peroxyde de chlore

Les fréquences harmoniques de peroxyde de chlore ont été déterminées avec la meilleure méthode CCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ-DK obtenue pour la structure d'équilibre. La détermination des fréquences anharmoniques a été effectuée avec la même méthode *ab initio* et avec l'application de la méthode vibrationnelle VMP2. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 16.

Les fréquences expérimentales 750, 653 et 560 cm⁻¹ sont des fréquences trouvées en phase gazeuse par Burkholder et ses collaborateurs [102]. En revanche, les fréquences expérimentales 418.5 et 127 ± 20 cm⁻¹ sont les fréquences trouvées dans une matrice d'argon par Jacobs et ses collaborateurs [101]. La valeur de la fréquence de torsion estimée par le champ de force est égale à 114 cm⁻¹ [101]. Cette valeur est en bon accord avec nos résultats harmoniques.

Les meilleurs fréquences sont obtenues avec la méthode CCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ-DK au niveau VMP2. Ces résultats montrent que la qualité des calculs *ab initio* est très

TABLE 16 – Affectation et comparaison des fréquences théoriques CCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ-DK et expérimentales [101, 102]. A et B sont les représentations symétriques et antisymétriques de groupe ponctuel C_2 .

Mode	Symétrie	Fréquence (cm^{-1})			Affectation
		Harmonique	VMP2	Expérience	
ν_1	A	114.41	111.21	127 ± 20 [101]	torsion
ν_2	A	331.55	325.47		OOCl symmetric bending
ν_3	B	446.18	436.83	418.5 [101]	OOCl anti-symmetric bending
ν_4	A	604.68	576.69	560 [102]	O-Cl symmetric stretching
ν_5	B	681.34	654.80	653 [102]	O-Cl anti-symmetric stretching
ν_6	A	774.39	750.93	750 [102]	O-O stretching

satisfaisante. Ces comparaisons avec les résultats expérimentaux montrent que l'inclusion d'effets d'anharmonicité et le couplage anharmonique entre les modes de vibration améliorent bien l'accord.

2.2.5 Spectre UV

Le spectre UV de peroxyde de chlore a été mesuré par plusieurs expérimentateurs (voir par exemple [87, 102, 103]). Ils ont montré que ce spectre a une bande large d'adsorption au alentour de 245 nm, un minimum d'adsorption proche de 218 nm et une queue allant au-delà de 400 nm.

L'absorption aux grandes longueurs d'ondes est particulièrement importante dans ce contexte car la queue de 305 à 400 nm conduit à une photolyse dans la stratosphère au cours du printemps polaire. Aussi, les sections efficaces supérieures à 300 nm sont les plus importantes pour calculer le taux de photolyse de ClOOCl dans la stratosphère, car l'ozone absorbe la plupart des radiations solaires à des longueurs d'onde plus courtes.

Parmi les premières publications, notons celles de Burkholder et ses collaborateurs [102] et de Huder et DeMore [104], qui ont mesuré le spectre d'absorption du ClOOCl entre 200-450 nm. Pope et ses collaborateurs [105] ont ensuite enregistré le spectre de 226 à 355 nm et confirmé le maximum à 245 nm, mais leurs sections efficaces de photodissociation supérieures à 300 nm sont inférieures à celles trouvées dans les travaux antérieurs.

Finalement, les données expérimentales du spectre UV ont été réanalysées dans le dernier rapport [106] du JPL (Jet Propulsion Laboratory) qui est un centre de recherche spatiale de NASA. Le spectre UV le plus récent est présenté dans la figure 49.

Face à cette situation, notre objectif est de calculer le spectre UV de peroxyde de chlore et d'étudier le mécanisme de dissociation. En utilisant le code de dynamique non-adiabatique Newton-X [82] couplé avec Gaussian 09 [83], le calcul de ce spectre a été réalisé avec différentes fonctionnelles de la théorie DFT.

Le meilleur choix d'une fonctionnelle de la DFT pour une molécule donnée ne peut pas être prédit avant le calcul, vu que le principal problème de la DFT vient du fait que quelques fonctionnelles sont dans un sens empiriques comme le démontrent les évaluations récentes [107, 108]. Ceci est certainement plus vrai pour les fonctionnelles les

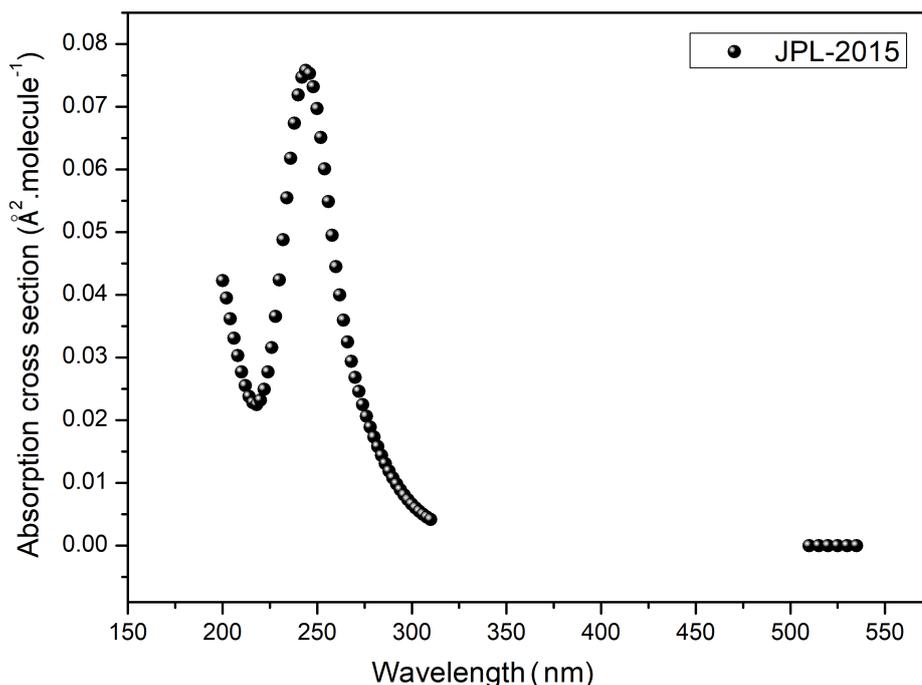


FIGURE 49 – Spectre UV expérimental.

plus récentes M05-2X et M06-2X car elles ont tendance à inclure plus de paramètres que pour d'autres fonctionnelles. Pour cela, nous avons testé plusieurs fonctionnelles de DFT présentant des caractéristiques différentes (voir le premier chapitre). Les résultats de notre étude utilisant les fonctionnelles B3LYP, M06-2X, M05-2X, PBE1, WB97XD et M06-L et avec la base AVTZ sont représentés sur la figure 50.

Dans la figure 51, nous comparons les spectres calculés avec celui observé. Nous avons remarqué que les positions et les intensités des bandes varient de manière significative

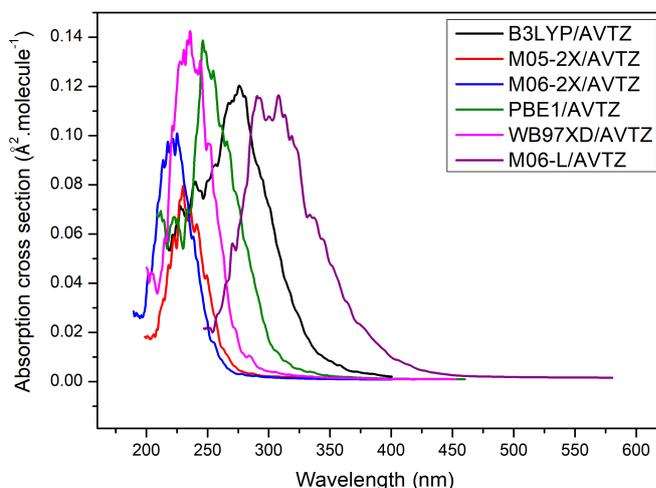


FIGURE 50 – Spectres UV obtenus avec les fonctionnelles B3LYP, M06-2X, M05-2X, PBE1, WB97XD et M06-L et la base AVTZ.

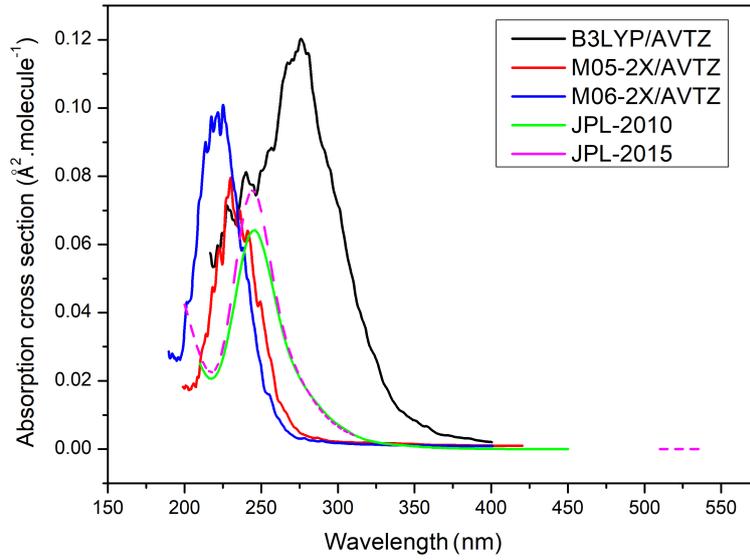


FIGURE 51 – Comparaison du spectre UV expérimental et calculé.

avec les fonctionnelles. La fonctionnelle M05-2X/AVTZ reproduit mieux les résultats expérimentaux.

Pour bien confirmer que le spectre UV calculé avec M05-2X/AVTZ coïncide bien avec le spectre observé, on a intégré en paramétrage un décalage d'environ 14 nm entre ces deux spectres (figure 52). Nous remarquons que les intensités sont en excellent accord avec un peu d'écart dans la région de la queue. Le tableau 17 confirme aussi que les meilleurs résultats sont obtenus avec la fonctionnelle M05-2X/AVTZ avec une section efficace égale à $7.886 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ proche de la valeur expérimentale qui est $7.58 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$.

TABLE 17 – Comparaison de la section efficace σ d'absorption UV théorique et expérimentale. Les données expérimentales proviennent du dernier rapport du JPL [106].

Méthode	E (eV)	λ_{max} (nm)	σ ($\text{cm}^2/\text{molecule}$)
M06-2X/AVTZ	5.498	225.50	1.003×10^{-17}
M05-2X/AVTZ	5.389	230.00	7.886×10^{-18}
M06/AVTZ	4.866	254.78	1.432×10^{-17}
M05/AVTZ	4.759	260.49	1.718×10^{-17}
B3LYP/AVTZ	4.496	275.72	1.202×10^{-17}
PBE1/AVTZ	5.034	245.55	1.368×10^{-17}
WB97XD/AVTZ	5.278	236.45	1.397×10^{-17}
Expérience [106]		244	7.58×10^{-18}

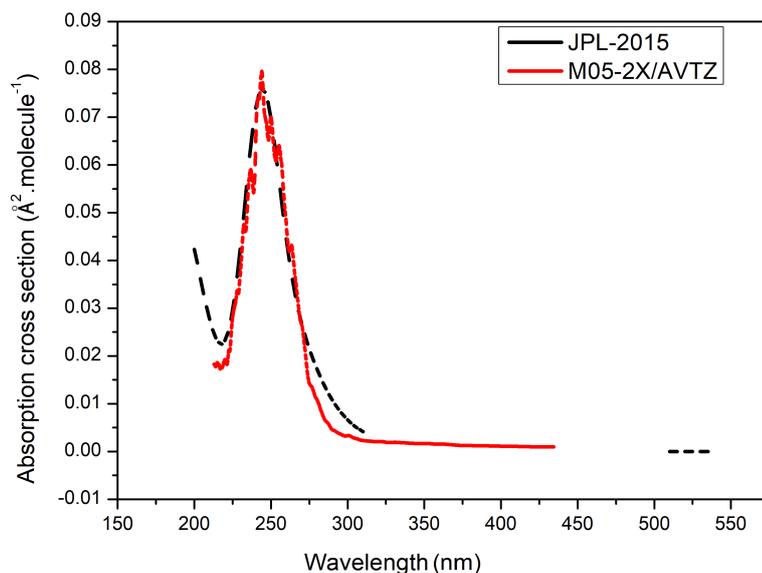


FIGURE 52 – Comparaison du spectre UV expérimental et calculé. Le spectre calculé a été décalé de 14 nm.

Le spectre UV obtenu avec M05-2X/AVTZ a été aussi calculé dans la gamme de 100-600 nm pour analyser et identifier toutes les bandes. Ce spectre est présenté à la figure 53. Certains signaux forts apparaissent en dessous de 200 nm, mais aucune donnée expérimentale ne semble être disponible pour cette région. Une analyse des trois signaux les plus significatifs a été réalisée et les détails sont donnés dans le tableau 18.

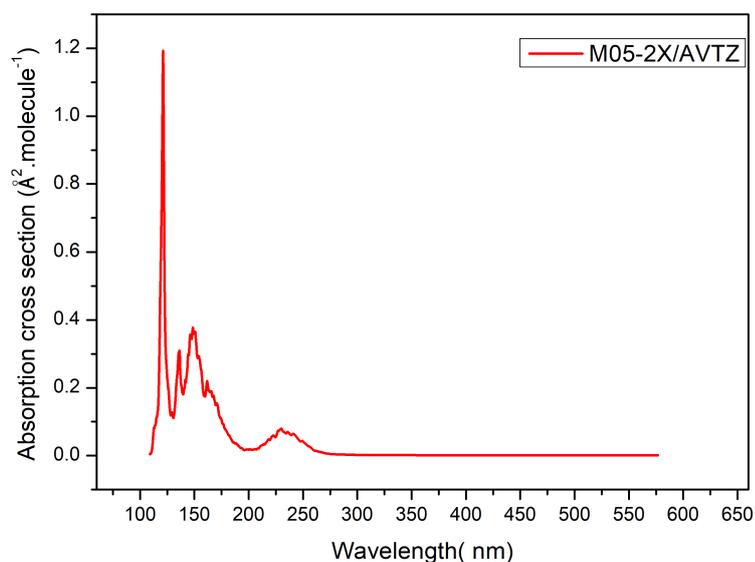


FIGURE 53 – Spectre UV-VIS calculé au niveau M05-2X/AVTZ.

TABLE 18 – Analyse du spectre d’absorption UV théorique pour les transitions de l’état fondamental électronique de la molécule ClOOCl calculé avec la méthode M05-2X/AVTZ.

Transition	Force d’oscillateur f	Énergie d’excitation	Longueur d’onde	Contribution de transition en %
État excité 5				
	$f=0.0657$	5.5749 eV	222.40 nm	
21 → 26				6.503
22 → 27				2.127
24 → 26				36.400
24 → 29				4.420
24 → 30				2.122
24 → 31				2.190
25 → 27				41.689
État excité 13				
	$f=0.1910$	8.4155 eV	147.33 nm	
20 → 27				52.412
21 → 26				32.525
22 → 27				2.709
23 → 26				2.182
24 → 29				3.152
État excité 24				
	$f=0.1708$	10.2679 eV	120.75 nm	
22 → 28				34.013
23 → 29				3.346
23 → 30				15.919
23 → 31				6.850
24 → 29				3.289
24 → 30				2.837
24 → 31				7.824
25 → 32				12.698

La molécule ClOOCl possède 50 électrons, donc l’orbitale 25 est l’orbitale moléculaire occupée la plus élevée, HOMO et l’orbitale 26 est la plus basse orbitale moléculaire inoccupée, LUMO.

Dans le spectre UV obtenu au niveau M05-2X/AVTZ, nous avons remarqué que le pic 1, à $\lambda = 222.4$ nm, correspond à la transition de l’état électronique fondamental vers l’état électronique excité 5 ayant une fonction d’onde dont la contribution majeure ($W = 41.689\%$) est le déterminant de Slater produit en excitant un électron de l’orbitale HOMO-1 vers l’orbitale LUMO. C’est à dire que la molécule ClOOCl sera dans le cinquième état excité si on excite un électron de l’orbitale HOMO-1 vers l’orbitale LUMO.

Le pic 2 à 147.3 nm contient la transition de l’état électronique fondamental à l’état excité 13 qui est décrit principalement par le déterminant de Slater résultant l’excitation

d'un électron de l'orbitale HOMO-5 vers l'orbitale LUMO+1.

Le dernier pic à $\lambda = 120.75$ nm correspond à la transition de l'état électronique fondamental vers l'état électronique excité 24 qui est décrit principalement par le déterminant de Slater résultant l'excitation d'un électron de l'orbitale HOMO-3 vers l'orbitale LUMO+2.

Toutes les orbitales qui correspondent aux transitions de l'état électronique fondamental vers les états singlets excités 5, 13 et 24 sont visualisées à l'aide de logiciel GaussView [55] et présentées à la figure 54.

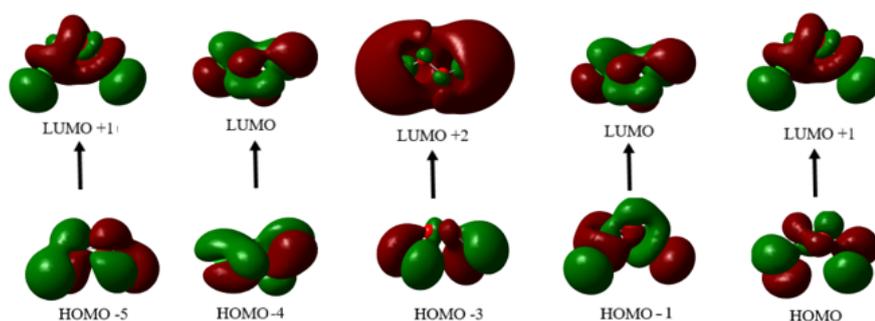


FIGURE 54 – Visualisation des orbitales moléculaires obtenus au niveau M05-2X/AVTZ.

Lorsque la molécule de peroxyde est projeté de l'état fondamental vers les états excités, elle peut se dissocier via plusieurs chemins. Notre étude porte essentiellement sur la détermination de tous ces mécanismes de décomposition de peroxyde de chlore dans la région de 200 à 600 nm du spectre UV trouvée avec la fonctionnelle M05-2X/AVTZ.

2.2.6 Photodissociation de la molécule CLOOCl

Les mécanismes de photodissociation de la molécule CLOOCl ont été analysés avec la méthode de la plus grande pente (steepest-descent) [109]. Cette méthode a été introduite par Wiberg en 1965 pour effectuer une optimisation de géométrie dans un programme de minimisation. Une fois calculée l'énergie correspondante à une géométrie initiale, un déplacement de chaque atome, de façon individuelle selon les trois coordonnées cartésiennes, est effectué. Chaque déplacement est suivi par un recalcul de l'énergie. Ceci revient à calculer la dérivée première. Par la suite, tous les atomes sont déplacés d'une distance qui dépend de $\frac{dE}{dr_i}$. L'algorithme suivra la direction imposée par les forces interatomiques dominantes. Cependant, cette méthode aléatoire est jugée très longue vers la fin de chaque cycle de minimisation tandis que la convergence devient très lente au delà des premiers cycles. Toutefois, cette méthode vise à rechercher la direction de plus grande pente là où la fonction objective $E(x)$ correspondante décroît le plus rapidement.

Le spectre UV obtenu avec M05-2X/AVTZ a été calculé et montre un maximum à $\lambda = 222.4$ nm et une queue s'étend jusqu'à 600 nm. Le maximum est due à une excitation électronique de l'état fondamental au cinquième état excité singulet (figure 55) tandis que la région de la queue correspond à des contributions mineures des états excités 1, 2, 3 et 4 comme illustré à la figure 55. Pour chacun de ces états excités, nous déterminons à chaque fois le mécanisme de décomposition de CLOOCl en utilisant la méthode steepest

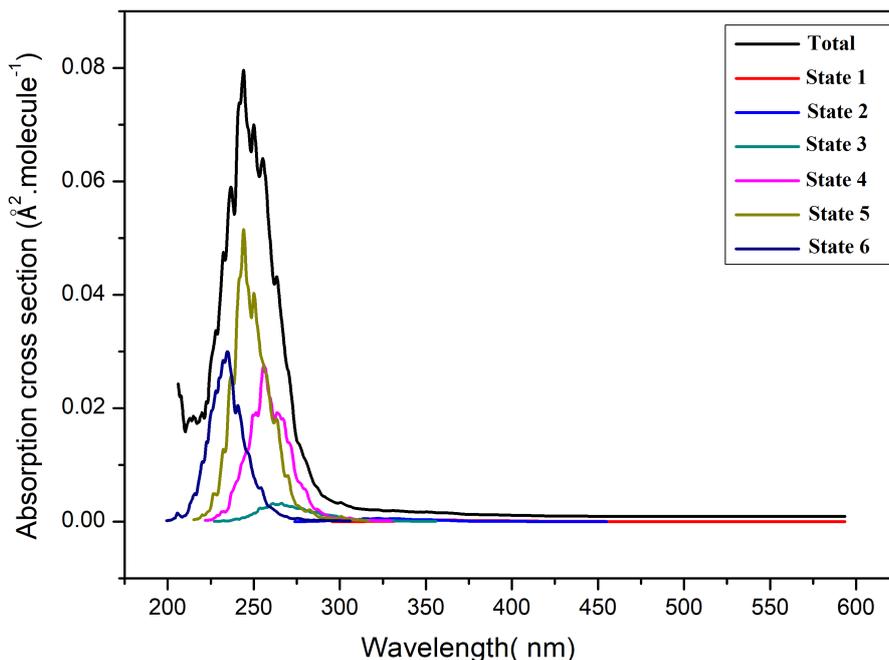
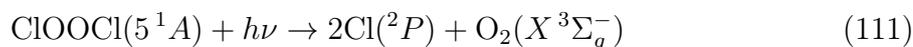


FIGURE 55 – Décomposition du spectre UV de ClOOCl en termes des états électroniques. Le spectre est décalé de 14 nm.

descent. Quand la configuration nucléaire est optimisé à l'état fondamental, on projette la molécule ClOOCl vers ces états excités sachant que la transition verticale sera très rapide par rapport aux mouvements nucléaires. Comme ces états excités sont dissociatifs, on va alors appliquer la méthode steepest descent pour chercher les mécanismes de décomposition.

Au cinquième état excité, la molécule ClOOCl se dissocie de manière concertée et synchrone. En effet, les deux atomes de chlore se libèrent en même temps (concertée) et de manière symétrique (synchrone) ce qui nous permet d'écrire le mécanisme de décomposition suivant :



Le chemin de photodissociation obtenu est illustré à la figure 56.

Dans la région de la queue de spectre UV, à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm, il existe des contributions supplémentaires au signal UV dues à la dissociation via des états singulets inférieurs. Au quatrième état excité, la molécule ClOOCl se dissocie ainsi en $\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) + 2\text{Cl}(2P)$ mais de manière concertée et asynchrone (les atomes de chlore se libèrent en même temps mais de manière asymétrique). Le chemin de photodissociation du quatrième état excité est représenté sur la figure 57.

Au troisième état excité, la molécule ClOOCl se décompose en $\text{ClOO}(1^2A') + \text{Cl}(X^2P)$, figure 58. Le chloroperoxyde (ClOO) se forme dans le premier état excité ($1^2A'$) et il peut se décomposer en $\text{O}_2 + \text{Cl}$, parce que cet état est dissociatif [96]. Le chloroperoxyde participe ainsi à la destruction de la couche d'ozone par la libération d'atome de chlore.

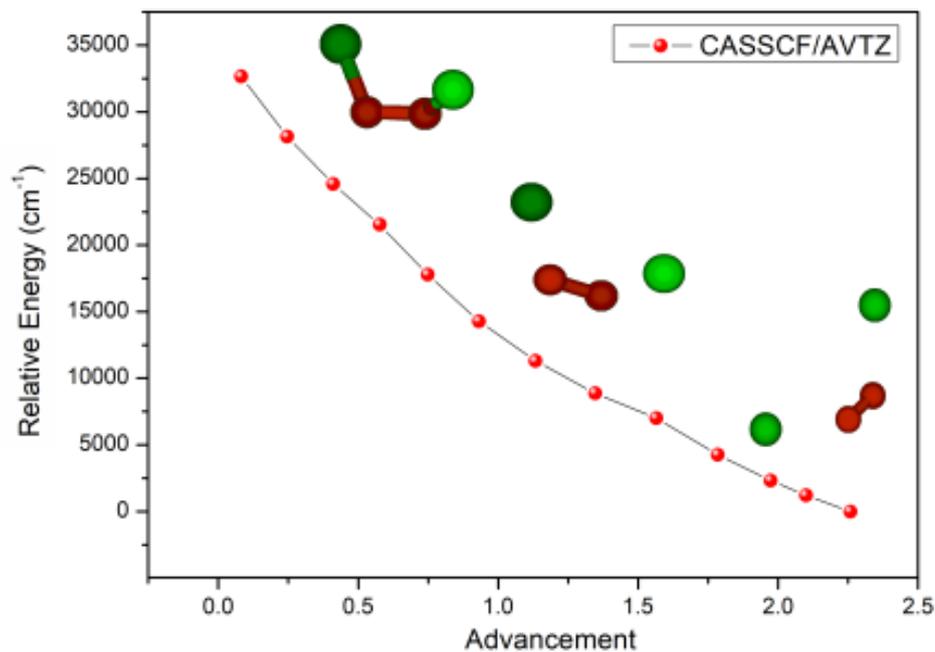


FIGURE 56 – Chemin de décomposition de ClOOCl sur le cinquième état excité singulet.

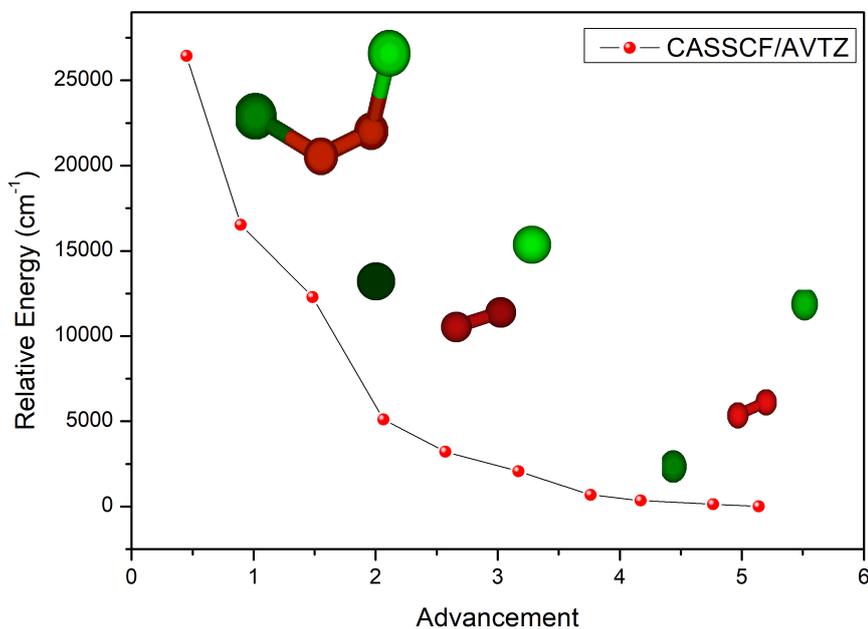


FIGURE 57 – Chemin de décomposition de ClOOCl sur le quatrième état excité singulet.

Au deuxième état excité, figure 59, les fragments sont à nouveau $\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) + 2\text{Cl}(X^2P)$, mais sont formés de manière non-concertée et asynchrone, ce qui signifie que les deux clivages (ruptures) de liaison ne sont pas corrélés.

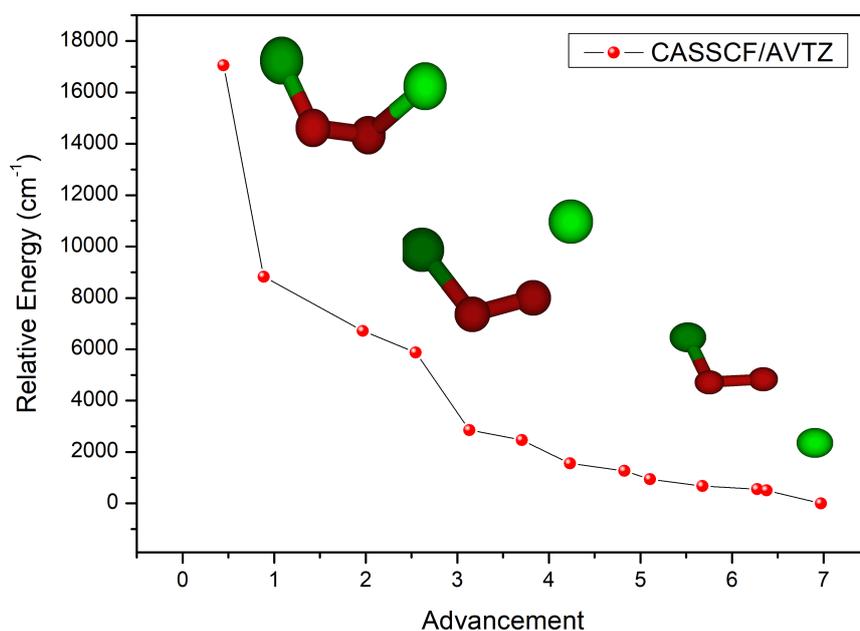


FIGURE 58 – Chemin de décomposition de ClOOCl sur le troisième état excité singlet.

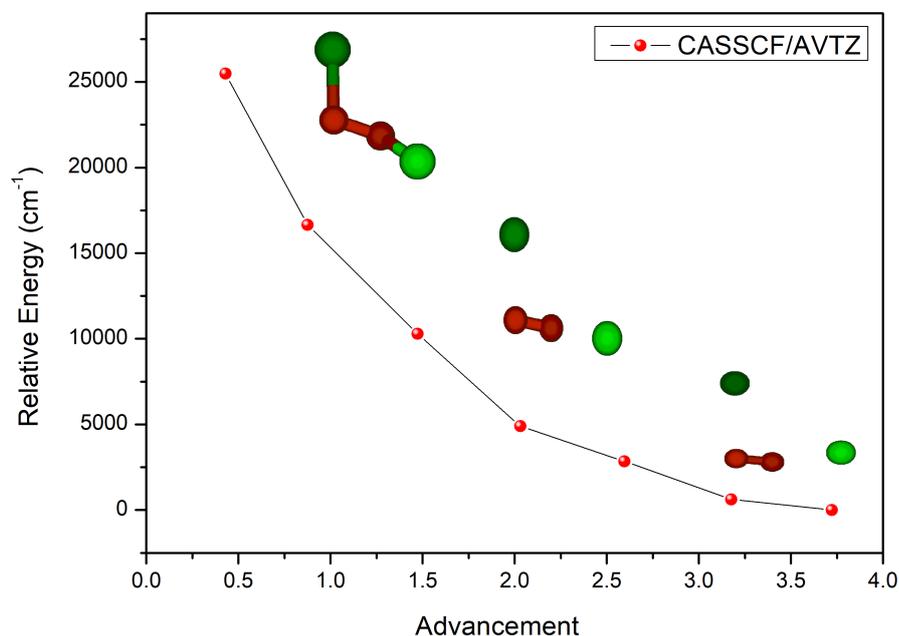


FIGURE 59 – Chemin de décomposition de ClOOCl sur le deuxième état excité singlet.

Finalement, la décomposition de ClOOCl sur le premier état excité, figure 60, donne encore $\text{ClOO}(X^2A'') + \text{Cl}(X^2P)$. Dans cette étape, le chloroperoxyde ClOO ne se décompose pas parce qu'il se forme dans l'état fondamental (X^2A''), mais il pourrait en principe se dissocier après absorption d'un autre photon UV.

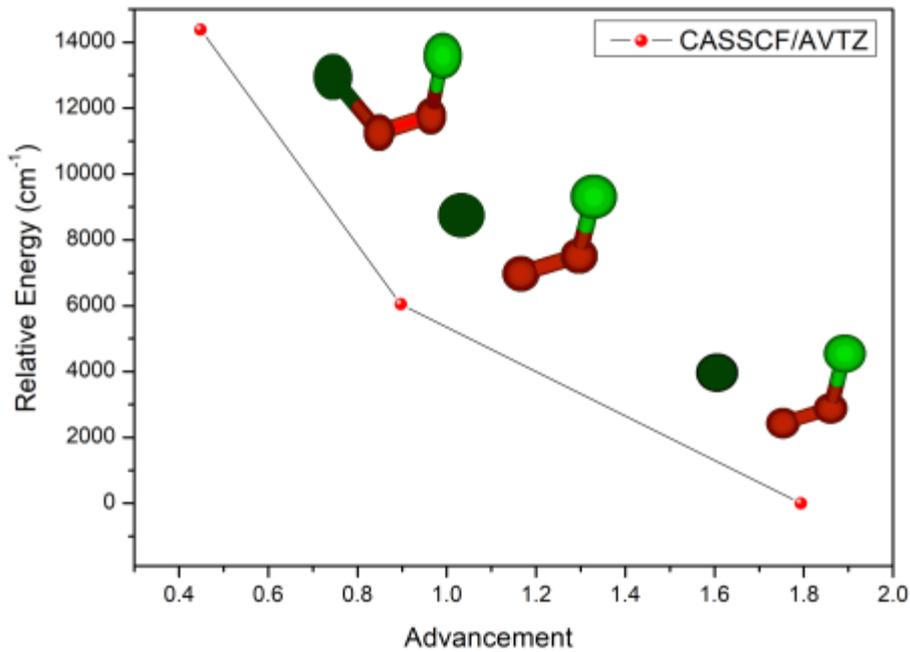


FIGURE 60 – Chemin de décomposition de ClOOCl sur le premier état excité singulet.

En 2001, Toniolo et ses collaborateurs [110] ont étudié la photodissociation de la molécule ClOOCl pour plusieurs états excités, et ils ont montré que le chloroperoxyde (ClOO) se forme en deux états électroniques différents : l'état fondamental (X^2A'') et le premier état excité ($1^2A'$) quand la molécule ClOOCl est dans le premier et le troisième état excité respectivement (voir ses résultats dans le tableau 19). Ces résultats sont en bon accord avec nos résultats théoriques obtenus pour le premier et le troisième état excité de la molécule ClOOCl.

Dans le cas de la rupture simultanée des liaisons Cl-O de la molécule ClOOCl, Kaledin et Morokuma [92] ont montré que les produits de dissociation des états singulets excités 4 et 5 de la molécule ClOOCl sont $O_2 + 2Cl$. Leurs résultats sont présentés dans la figure 61. Sur cette figure (à gauche), les deux courbes en pointillées représentent deuxième état singulet B correspondants au cinquième état singulet (cf. le résultat présenté à droite de la figure 61). Par contre, les trois courbes en traits pleins représentent troisième état singulet A correspondants au quatrième état singulet (cf. le résultat pré-

TABLE 19 – Diagramme de corrélation entre les états du ClOOCl et des états des fragments [110].

ClOOCl	2ClO	ClOO + Cl	2Cl + O ₂	Cl ₂ + O ₂
$S_0(1^1A)$	2ClO($X^2\Pi$)	ClOO(X^2A'') + Cl(2P)	2Cl(2P) + O ₂ ($X^3\Sigma_g^-$)	Cl ₂ ($X^1\Sigma_g^+$) + O ₂ ($a^1\Delta_g$)
$S_1(2^1A)$	2ClO($X^2\Pi$)	ClOO(X^2A'') + Cl(2P)	2Cl(2P) + O ₂ ($X^3\Sigma_g^-$)	Cl ₂ ($X^1\Sigma_g^+$) + O ₂ ($b^1\Sigma_g^+$)
$S_2(1^1B)$	2ClO($X^2\Pi$)	ClOO(X^2A'') + Cl(2P)	2Cl(2P) + O ₂ ($X^3\Sigma_g^-$)	Cl ₂ ($X^1\Sigma_g^+$) + O ₂ ($b^1\Sigma_g^+$)
$S_3(3^1A)$	2ClO($X^2\Pi$)	ClOO($1^2A'$) + Cl(2P)	2Cl(2P) + O ₂ ($X^3\Sigma_g^-$)	Cl ₂ ($a^3\Pi_u$) + O ₂ ($X^3\Sigma_g^-$)
$S_4(2^1B)$	ClO($X^2\Pi$) + ClO($A^2\Pi$)	ClOO($1^2A'$) + Cl(2P)	2Cl(2P) + O ₂ ($X^3\Sigma_g^-$)	Cl ₂ ($a^3\Pi_u$) + O ₂ ($X^3\Sigma_g^-$)
$S_5(4^1A)$	ClO($X^2\Pi$) + ClO($A^2\Pi$)	ClOO($1^2A'$) + Cl(2P)	2Cl(2P) + O ₂ ($X^3\Sigma_g^-$)	Cl ₂ ($b^3\Pi_g$) + O ₂ ($X^3\Sigma_g^-$)
$S_6(3^1B)$	ClO($X^2\Pi$) + ClO($A^2\Pi$)	ClOO($2^2A'$) + Cl(2P)	2Cl(2P) + O ₂ ($X^3\Sigma_g^-$)	Cl ₂ ($b^3\Pi_g$) + O ₂ ($X^3\Sigma_g^-$)

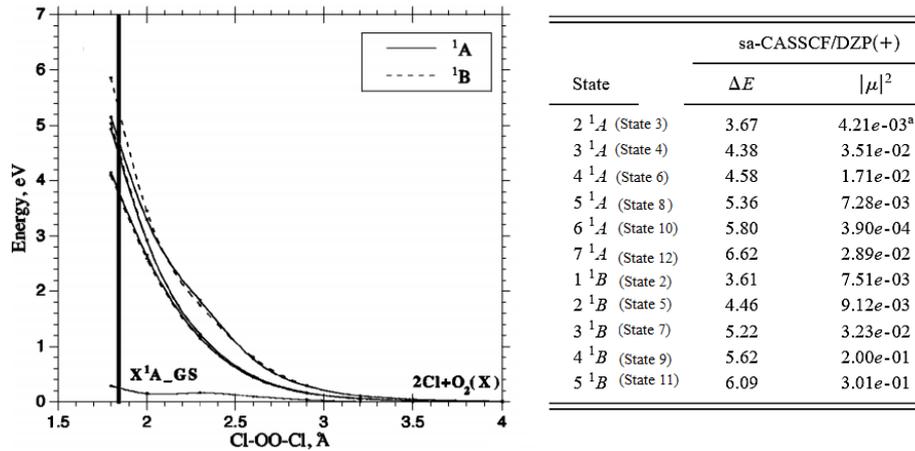


FIGURE 61 – Décomposition de ClOOCl sur le quatrième et le cinquième état excité singulet par Kaledin et Morokuma [92].

senté à droite de la figure 61). Ces résultats sont aussi compatibles avec nos résultats théoriques qui ont montré que la molécule ClOOCl pouvait se décomposer en $O_2 + 2Cl$ dans les états singulets excités 4 et 5.

Moore et ses collaborateurs [111] ont notamment étudié les produits de la photolyse à 248 nm et à 308 nm par la spectroscopie translationnelle par photofragment (photofragment translational spectroscopy). Ils ont observé trois canaux de décomposition de ClOOCl : a) $O_2 + 2Cl$, b) $2ClO$ et c) $ClO + Cl + O$. Dans notre étude, le produit $O_2 + 2Cl$ apparaît bien lors de la décomposition de la molécule, tandis que les autres produits b et c ne se créent pas.

Les auteurs du rapport JPL [106] ont déterminé les rendements quantiques de dissociation de peroxyde de chlore :

1. ClOOCl se décompose en $O_2 + 2Cl$ avec un rendement quantique $\phi_a = 0.8 \pm 0.1$ pour toutes les longueurs d'ondes λ .
2. ClOOCl se décompose en $2ClO$ et aussi en $ClO + Cl + O$ avec un rendement quantique $\phi_{b+c} = 0.2 \pm 0.1$ à toutes les longueurs d'ondes λ .
3. ClOOCl se décompose en $ClO + Cl + O$ avec un rendement quantique $\phi_c = 0 \pm 0.1$ à $\lambda > 300$ nm. Les atomes de canal (c) sont produits par la photolyse de ClO pour laquelle il n'a pas assez d'énergie à $\lambda > 300$ nm.

Nos résultats théoriques ne montrent pas les produits de décomposition 2 et 3, mais le produit $O_2 + 2Cl$ trouvé aux cinquième et quatrième états excités, ce qui confirme bien les résultats de Kaledin et Morokuma [92]. Le produit de décomposition de ClOOCl en $ClO + Cl$ est un autre chemin de dissociation trouvé dans ce travail. Le chloroperoxyde (ClOO) se dissocie dans le troisième état excité en $O_2 + Cl$ ce que signifie que le ClOO participe aussi à la destruction de la couche d'ozone.

Notre analyse ne montre que les premières pas des chemins de décomposition, l'étude de chemin de photodissociation complet de peroxyde de chlore par la dynamique non-adiabatique sera alors nécessaire afin d'examiner l'existence d'autres chemins de décomposition.

3 Chlorure de chloryle (ClClO_2)

3.1 Structure d'équilibre

La molécule chlorure de chloryle, ClClO_2 (figure 62), a été préparé en 1992 en phase gazeuse à la température ambiante [112] par échange d'halogène entre le fluorure de chloryle (FClO_2) et AlCl_3 , BCl_3 ou HCl .

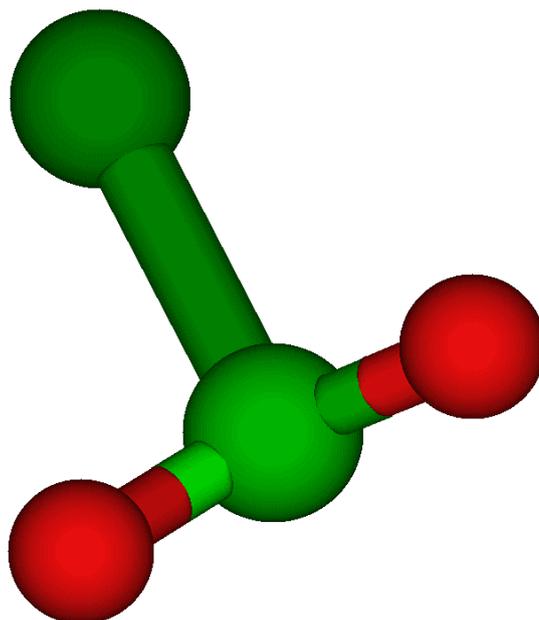


FIGURE 62 – Structure géométrique du chlorure de chloryle.

Les théoriciens, Matus et Peterson et ses collaborateurs [96, 113], ont montré que le chlorure de chloryle est l'isomère de Cl_2O_2 le plus stable, ce qui est toutefois difficile à démontrer avec les méthodes *ab initio* courantes. Dans cette partie, nous avons calculé la structure minimale de deux isomères : ClOOCl , ClClO_2 afin de confirmer l'isomère le plus stable.

Le calcul de la structure minimale de deux isomères a été effectué avec des méthodes et des ensembles de bases très élevées mais jamais publié ni utilisé pour ce type de calcul sauf la méthode $\text{CCSD(T)}/\text{aug-cc-pV(T+d)Z}$ qui a été utilisé par les auteurs de la référence [96].

Nous présentons dans le tableau 20, les résultats des calculs CCSD(T) et CCSD(T)-F12 avec différentes ensembles des bases et avec la considération d'effets relativistes et de core-corrélation pour les deux isomères. Seules la méthode explicitement corrélée $\text{CCSD(T)-F12}/\text{cc-pVTZ-F12}$ et la méthode $\text{CCSD(T)}/\text{aug-cc-pwCVTZ-DK}$ donnent une valeur de l'énergie électronique du chlorure de chloryle (ClClOO) inférieure à celle du peroxyde de chlore (ClOOCl). La différence d'énergie électronique entre les deux isomères avec la méthode $\text{CCSD(T)}/\text{aug-cc-pwCVTZ-DK}$ est très faible et d'environ 0.0002 Hartree (E_h). Si l'énergie en vibration du point zéro (E_0) est ajoutée à l'éner-

TABLE 20 – Stabilité des isomères ClClO_2 et $\text{ClOOC}l$. E est l'énergie électronique, E_0 est l'énergie vibrationnelle au point zéro et Δ est la correction d'anharmonicité de l'énergie de point zéro, $\Delta = E_0(\text{VMP2}) - E_0(\text{harmonique})$ calculée avec la méthode VMP2.

ClClO_2							
Method	$E (E_h)$	$E_0 (E_h)$	$E + E_0 (E_h)$	$r_e(\text{ClCl}) (\text{Å})$	$r_e(\text{ClO}) (\text{Å})$	$\angle(\text{ClClO}) (^\circ)$	$\angle(\text{OCIO}) (^\circ)$
CCSD(T)/aug-cc-pV(T+d)Z	-1069.533741	0.008571	-1069.525171	2.210	1.444	103.70	114.70
CCSD(T)/aug-cc-pVQZ	-1069.602881	0.008541	-1069.594340	2.207	1.446	103.76	114.51
CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-F12	-1069.641612	0.008797	-1069.632815	2.184	1.433	103.62	114.74
CCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ-DK	-1073.190348	0.008630	-1073.181718	2.201	1.438	103.69	114.79
Exp [114]				$r_0=2.197$	$r_0=1.437$	104.1	115.0
CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-F12				$r_0=2.192$	$r_0=1.437$		
$\text{ClOOC}l$							
Method	$E (E_h)$	$E_0 (E_h)$	$E + E_0 (E_h)$	$r_e(\text{OO}) (\text{Å})$	$r_e(\text{ClO}) (\text{Å})$	$\angle(\text{ClOO}) (^\circ)$	$\angle(\text{ClOOC}l) (^\circ)$
CCSD(T)/aug-cc-pV(T+d)Z	-1069.536026	0.006683	-1069.529343	1.411	1.724	109.34	83.00
CCSD(T)/aug-cc-pVQZ	-1069.609517	0.006763	-1069.602754	1.400	1.721	109.40	82.66
CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-F12	-1069.635371	0.006802	-1069.628570	1.406	1.710	109.31	82.47
CCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ-DK	-1073.190069	0.006702	-1073.183367	1.411	1.718	109.32	82.91
Exp [93]				$r_0=1.426$	$r_0=1.704$	110.1	81.0

gie électronique, seule la méthode CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-F12 conserve le chlorure de chloryle (ClClOO) en tant qu'isomère le plus stable, ce qui souligne l'importance de la corrélation électronique.

La méthode CCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ-DK, qui donnait les longueurs de liaison les plus cohérentes pour la molécule de peroxyde de chlore, décrit également très bien la structure du chlorure de chloryle.

Cette molécule est rigide contrairement au peroxyde de chlore, qui effectue un mouvement de torsion de grande amplitude. Par conséquent, la différence entre les valeurs r_e et r_0 est presque négligeable et les valeurs r_e calculées peuvent être comparées directement aux longueurs de liaison déterminées expérimentalement sans qu'il soit nécessaire d'établir une structure moyennée par la vibration, comme le montre le tableau 20. Avec la moyenne vibrationnelle, un accord parfait est trouvé. Les valeurs de r_0 obtenues avec la méthode CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-F12 suivie par la méthode vibrationnelle VMP2 sont : $r_0(\text{ClO}) = 1.437 \text{ \AA}$ et $r_0(\text{ClCl}) = 2.192 \text{ \AA}$.

3.2 Fréquences harmoniques et anharmoniques du chlorure de chloryle

Les fréquences harmoniques du chlorure de chloryle ont été déterminées avec la méthode CCSD(T)-F12/cc-pCVTZ-F12 tandis que les fréquences anharmoniques ont été calculées avec la méthode CCSD(T)-F12/cc-pCVTZ-F12 suivie de la méthode vibrationnelle VMP2. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 21.

TABLE 21 – Affectation et comparaison des fréquences théoriques CCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ-DK et CCSD(T)-F12/cc-pCVTZ-F12 et expérimentales [112]. Γ désigne la symétrie vibrationnelle selon le groupe C_s .

Mode	Γ	Fréquence (cm^{-1})				Affectation	
		CCSD(T)		CCSD(T)-F12			Exp.
		harmonique	VMP2	harmonique	VMP2	[112]	
ν_1	A''	251.49	248.08	258.59	255.24	253.2	ClClO anti-symmetric bend
ν_2	A'	276.74	270.01	282.16	276.06	274.1	Cl-Cl stretching
ν_3	A'	449.80	444.02	456.91	450.72	443.5	ClClO symmetric bend
ν_4	A'	524.53	517.77	534.23	527.31	527.7	OClo bending
ν_5	A'	1054.89	1034.88	1077.12	1056.30	1062.8	O-Cl symmetric stretch
ν_6	A''	1231.05	1204.19	1253.79	1226.17	1240.7	O-Cl anti-symmetric stretch

3.3 Spectre UV et chemin de dissociation du chlorure de chloryle

Le spectre d'absorption UV du chlorure de chloryle, ClClO_2 , a été mesuré en phase gazeuse à température ambiante et dans une gamme de longueur d'onde allant de 220 à 390 nm par Müller et Willner [112]. Dans une autre étude du même groupe, Jacobs et ses collaborateurs [101] ont réexaminé le spectre UV mais dans une gamme de 180 à 390 nm. Le spectre comporte deux bandes d'absorption avec deux maxima à 226 nm ($\sigma = 1.38 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$) et à 296 nm ($\sigma = 1.51 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$), (figure 63).

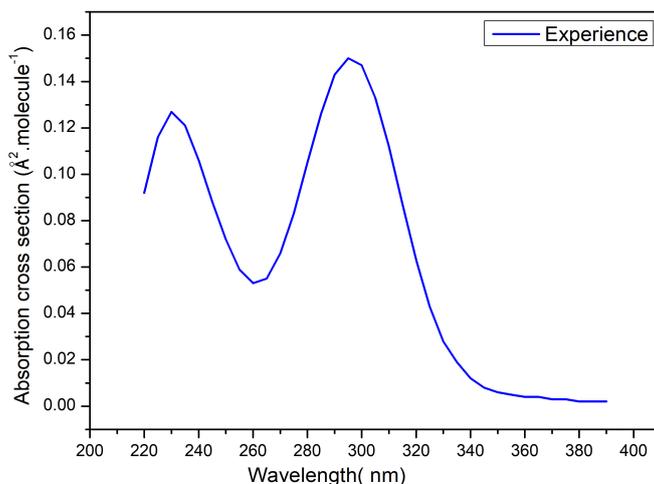


FIGURE 63 – Spectre UV expérimental [112].

Avec les mêmes fonctionnelles utilisées pour la molécule ClOOCl, nous avons calculé les spectres UV du chlorure de chloryle, présentés à la figure 64 et comparés au spectre expérimental de Müller et Willner [112]. L'accord n'est pas totalement atteint comme dans le cas du peroxyde de chlore. Cependant, le spectre obtenu avec la fonctionnelle B3LYP/AVTZ montre un accord à 317 nm avec l'expérience tandis que à 224 nm la bande reflète une grande intensité par rapport à celui trouvé dans l'expérience.

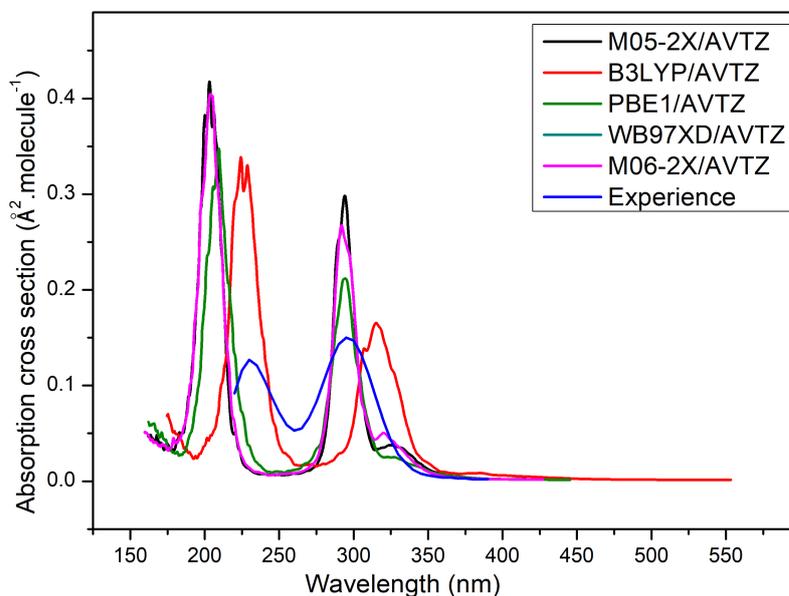


FIGURE 64 – Comparaison entre le spectre UV théorique et expérimental.

Les deux signaux à 317 nm et 224 nm obtenus avec la fonctionnelle B3LYP/AVTZ sont analysés dans le tableau 22, ils sont principalement dû à une excitation vers les états excités 4 et 6, respectivement. La bande à 317 nm pourrait avoir des implications pour la physique de l'atmosphère. Pour cela, nous avons calculé le chemin de décomposition de cette bande par la méthode steepest descent. Le chemin de décomposition est présenté à

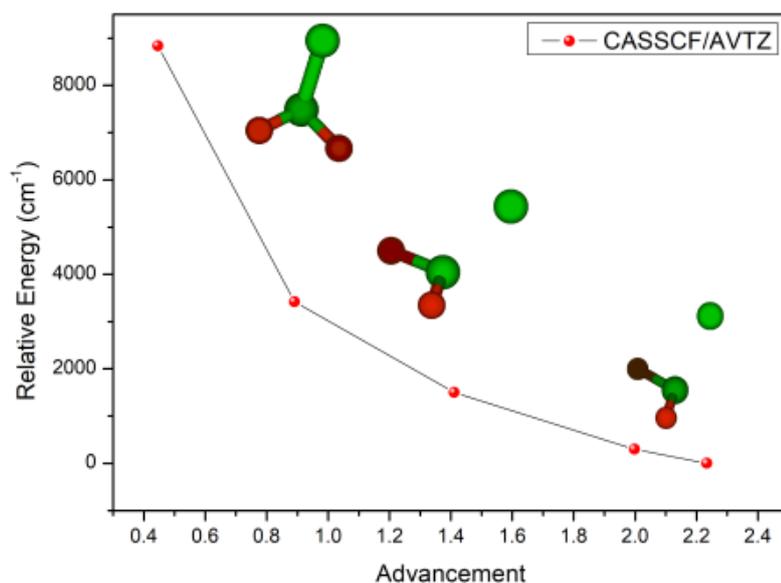


FIGURE 65 – Chemin de décomposition de ClClOO sur le quatrième état excité singulet.

la figure 65. La molécule ClClOO se décompose en $\text{OClO}(B^2A_1) + \text{Cl}(^2P)$. Ce mécanisme n'est pas neutre vis-à-vis des atomes de chlore atmosphériques et peut contribuer à l'appauvrissement de la couche d'ozone. La molécule OClO se forme dans l'état excité B^2A_1 et comme cet état est dissociatif [113], elle peut se décomposer en $\text{O}_2 + \text{Cl}$.

On peut conclure ici que le OClO contribue à l'appauvrissement de la couche d'ozone comme le chloroperoxyde (ClOO). En conséquence, la molécule du chlorure de chloryle (ClClOO) contribue à la destruction catalytique de la couche d'ozone qui est un nouveau résultat trouvé dans le présent travail.

TABLE 22 – Analyse du spectre d'absorption UV théorique pour les transitions de l'état fondamental électronique de la molécule ClClOO calculé avec la méthode B3LYP/AVTZ

Transition	Force d'oscillateur f	Énergie d'excitation	Longueur d'onde	Contribution de transition en %
État excité 4				
	$f=0.0757$	4.2120 eV	317 nm	
21 → 26				22.599
23 → 26				20.159
25 → 26				56.341
État excité 6				
	$f=0.2103$	6.1097 eV	224 nm	
21 → 26				71.458
23 → 27				2.405
24 → 28				3.365
25 → 26				19.243

4 Chlorine chlorite (ClOClO)

4.1 Structure d'équilibre

Le chlorure chlorite, ClOClO (figure (66)), est métastable par rapport à $\text{Cl}_2 + \text{O}_2$. Les fréquences des bandes fondamentales de cette molécule ont été mesurées en matrices d'argon par Jacobs et collaborateurs [101] et par Johnsson et ses collaborateurs [115]. Aucune donnée expérimentale en micro-ondes n'est publiée dans la littérature, il n'y a donc aucune information sur les paramètres structuraux expérimentaux. La structure minimale et les barrières *cis* et *trans* de cette molécule ont été déterminées avec différentes méthodes de haut niveau tels que la méthode CCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ-DK et la méthode explicitement corrélée CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-F12. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 23. Nous remarquons qu'il existe trois liaisons O-Cl, qui ont des longueurs de liaison toutes différentes.

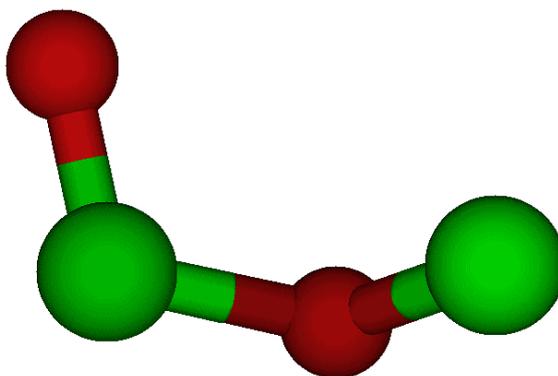


FIGURE 66 – Structure géométrique du chlorure chlorite.

Dans le premier bloc de tableau 23, nous avons présenté pour chaque méthode, les calculs de la structure minimale correspondants au minimum de la surface d'énergie potentielle (les valeurs r_e) à la première ligne et les calculs de la structure moyennée par la vibration (r_0) en utilisant la méthode vibrationnelle VMP2 à la deuxième ligne. Les longueurs de liaison calculées dans le tableau 23 devraient avoir la même précision que celles des deux autres isomères de Cl_2O_2 , 0.01 Å pour les calculs VMP2 basés sur le calcul *ab initio* CCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ-DK.

La longueur de liaison O-Cl centrale est celle qui est la plus fortement affectée par le mouvement de torsion de grande amplitude. Les deux barrières de torsion sont plutôt faibles.

Le deuxième bloc de tableau 23 contient les paramètres des barrières *cis* et *trans*. Il y a trois points stationnaires pour la configuration *cis* sur la surface d'énergie potentielle. Le premier, à 1192.42 cm^{-1} , au-dessus du minimum, est l'état de transition décrit par Horný et ses collaborateurs [95]. Le second, à 1093.42 cm^{-1} , est un minimum local en dessous de l'énergie du premier état de transition. Le troisième a une grande énergie, 3867.14 cm^{-1} au-dessus du minimum, c'est l'état de transition pour la formation de chlorure chlorite à partir de deux molécules de ClO. L'énergie relative de deux molécules ClO séparées est de 3677.25 cm^{-1} .

TABLE 23 – Caractérisation de l'isomère métastable ClOClO. Les atomes sont désignés comme ClOCl'O'. Calculs des paramètres géométriques aux niveaux CCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ-DK (Méthode I) et CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-F12 (Méthode II). Les énergies sont données en Hartree (E_h), les distances en Å et les angles en degrés. Trois points stationnaires ont été trouvés pour la configuration *cis*. Les hauteurs de barrière calculées et les fréquences harmoniques sont $V_{cis}^{(1)} = 1192.42 \text{ cm}^{-1}$, $(46.86 i, 182.41, 253.54, 381.94, 853.74, 907.29) \text{ cm}^{-1}$, $V_{cis}^{(2)} = 1093.42 \text{ cm}^{-1}$, $(62.62, 119.49, 268.95, 396.35, 766.18, 988.07) \text{ cm}^{-1}$, $V_{cis}^{(3)} = 3867.14 \text{ cm}^{-1}$, $(99.88 i, 70.46, 81.98, 125.12, 682.49, 811.26) \text{ cm}^{-1}$, and $V_{trans} = 1697.85 \text{ cm}^{-1}$, $(23.77 i, 163.31, 260.14, 544.46, 736.77, 1030.45) \text{ cm}^{-1}$.

Méthode	ClOClO									
	E	E_0	$E + E_0$	$E + E_0 + \Delta$	$r(\text{ClO})$	$r(\text{OCl}')$	$r(\text{Cl'O'})$	$\angle(\text{ClOCl}')$	$\angle(\text{OCl'O'})$	$\angle(\text{diédre})$
I	-1073.173532	0.006520	-1073.167012	-1073.167076	1.712	1.726	1.500	111.86	112.80	77.18
					1.719	1.741	1.505	111.96	113.02	77.67
II	-1069.621412	0.006681	-1069.614727	-1069.614791	1.712	1.706	1.494	111.88	112.71	77.05
					1.711	1.723	1.496	111.97	112.88	77.42
					structure <i>cis</i>					
II	-1069.615979				1.559	2.354	1.564	91.85	87.01	0
II	-1069.616430				1.635	1.955	1.513	104.32	105.06	0
II	-1069.603792				1.581	3.184	1.581	90.58	89.95	0
					structure <i>trans</i>					
II	-1069.613654				1.678	1.811	1.496	104.90	107.26	180

4.2 Fréquences harmoniques et anharmoniques de chlorure de chlore

Dans cette étude, nous avons calculé les fréquences harmoniques de chlorure de chlore avec les méthodes CCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ-DK et CCSD(T)-F12/VTZ-F12 et les fréquences anharmoniques avec les mêmes méthodes suivies d'une méthode vibrationnelle VMP2. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 24.

Nous avons remarqué que les meilleures fréquences ont été obtenues avec la méthode CCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ-DK suivie de la méthode VMP2 comme pour le peroxyde de chlore et chlorure de chlore.

Les résultats obtenus avec les deux méthodes CCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ-DK et CCSD(T)-F12/VTZ-F12 montrent que la valeur de fréquence de vibration Cl-O stretching est plus petite de 66.61 cm^{-1} par rapport à l'expérience. La constante de force k de la vibration Cl-O est donc trop petite, ce que signifie que la liaison est trop faible et que la longueur de liaison est possiblement trop longue.

Par contre, la fréquence calculée de la vibration O-Cl' stretching est légèrement plus grande que la fréquence expérimentale, donc la liaison calculée peut être trop courte⁶.

TABLE 24 – Comparaison des fréquences harmoniques et anharmoniques aux niveaux CCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ-DK et CCSD(T)-F12/VTZ-F12 avec des fréquences expérimentales [101]. Les atomes sont désignés comme ClOCl'O'. Γ désigne la symétrie vibrationnelle, qui est toujours A car la molécule appartient au groupe C_1 .

Mode	Γ	Fréquence (cm^{-1})				Exp. [101]	Affectation
		CCSD(T) harmonique		CCSD(T)-F12 harmonique			
ν_1	A	106.37	104.64	108.34	107.16	-	torsion
ν_2	A	254.59	247.31	262.52	256.58	-	OCl'O' bending
ν_3	A	355.27	345.47	365.43	357.20	338.7	ClOCl' bending
ν_4	A	489.95	462.51	511.19	483.21	440.3	O-Cl' stretching
ν_5	A	647.60	629.29	656.86	639.62	695.9	Cl-O stretching
ν_6	A	1007.89	988.33	1028.07	1011.45	994.5, 985.5	Cl'-O' stretching

4.3 Spectre UV et chemin de dissociation de chlorure de chlore

Le spectre UV de chlorure de chlore a été calculé avec la fonctionnelle M05-2X/AVTZ vu que cette fonctionnelle a conduit à des bons résultats pour le peroxyde de chlore qui est aussi une molécule non-rigide. Ce spectre est présenté dans la figure 67.

Les deux bandes, situées à 261 nm et 419 nm, sont importantes pour la photochimie stratosphérique. Ces deux bandes correspondent respectivement aux transitions vers les troisième et premier états excités, comme illustrés dans le tableau 25 et la figure 68.

6. Communication personnelle avec Pr. Holger S. P. Müller

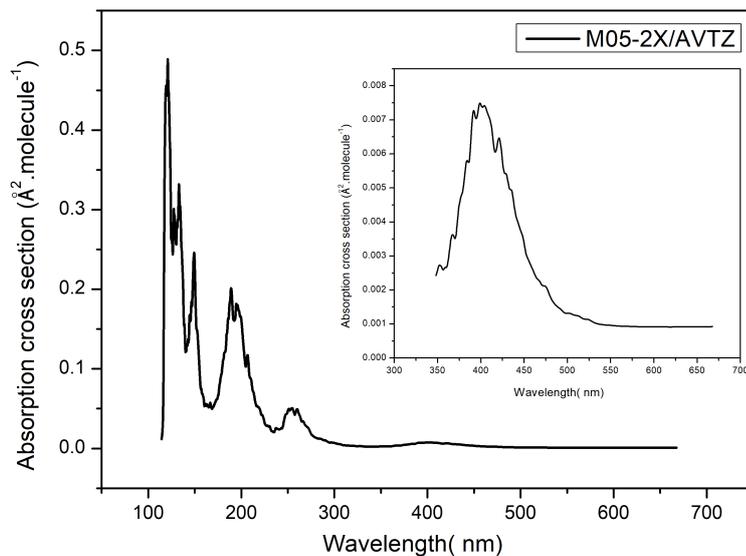


FIGURE 67 – Spectre UV obtenu avec la fonctionnelle M05-2X/AVTZ.

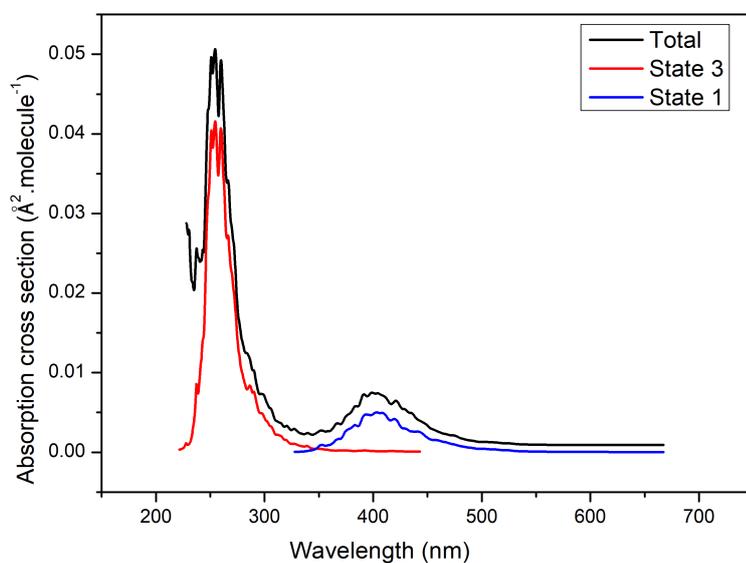


FIGURE 68 – Spectre UV en termes des états excités.

Johnsson et ses collaborateurs [115] ont observé une photoisomérisation de chlorure de chlorite (ClOClO) en chlorure de chloryle (ClClOO) après absorption dans le domaine visible entre 400 nm et 525 nm, avec un maximum à 450 nm. Notre spectre UV calculé semble être décalé de 31 nm. Matus et ses collaborateurs [96] ont calculé un spectre UV au niveau EOM-CCSD/aug-cc-pV(T+d)Z et ont obtenu ces longueurs d'onde de transition à 426 nm et 271 nm.

TABLE 25 – Analyse du spectre d'absorption UV théorique pour les transitions de l'état fondamental électronique de l'isomère ClOClO calculé avec la méthode M05-2X/AVTZ.

Transition	Force d'oscillateur f	Énergie d'excitation	Longueur d'onde	Contribution de transition en %
État excité 1				
	$f=0.0013$	2.9533 eV	419.82 nm	
25 → 26				42.467
25 → 27				6.993
État excité 2				
	$f=0.0002$	3.7356 eV	331.90 nm	
24 → 26				44.049
24 → 27				3.998
État excité 3				
	$f=0.0116$	4.5745 eV	271.04 nm	
22 → 26				5.153
22 → 27				1.299
23 → 26				37.185
23 → 27				5.064

Les chemins de décomposition qui suivent l'excitation verticale de l'état fondamental électronique aux premier et troisième états excités sont présentés respectivement sur les figures 69 et 70. Au premier état excité, ClOClO se décompose en dioxyde de chlore ClO₂ plus un atome de chlore Cl. On peut supposer que les deux radicaux se recombinent ensuite en présence d'un troisième corps pour former du chlorure de chloryle (ClClOO) ce qui expliquerait les résultats expérimentaux de Johnsson et ses collaborateurs [115]. Au troisième état excité, ClOClO se décompose en deux molécules d'oxyde de chlore ClO.

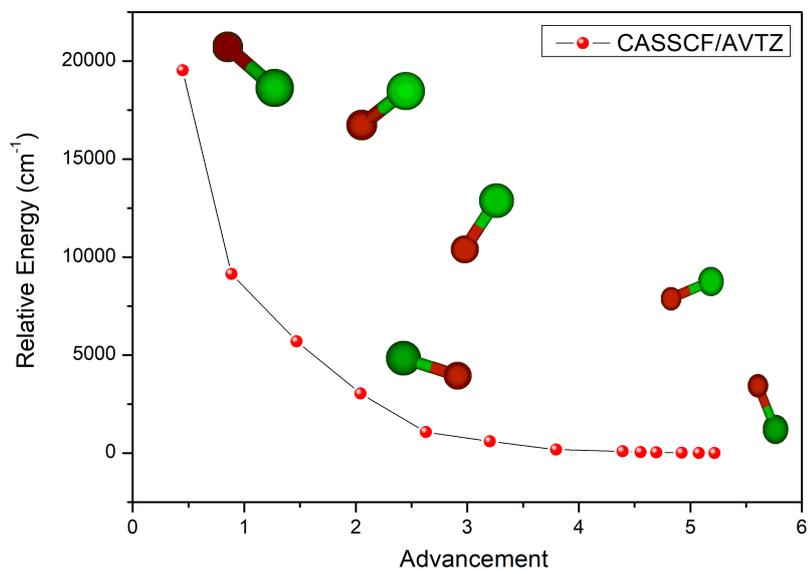


FIGURE 69 – Chemin de décomposition de ClOClO sur le troisième état excité singulet.

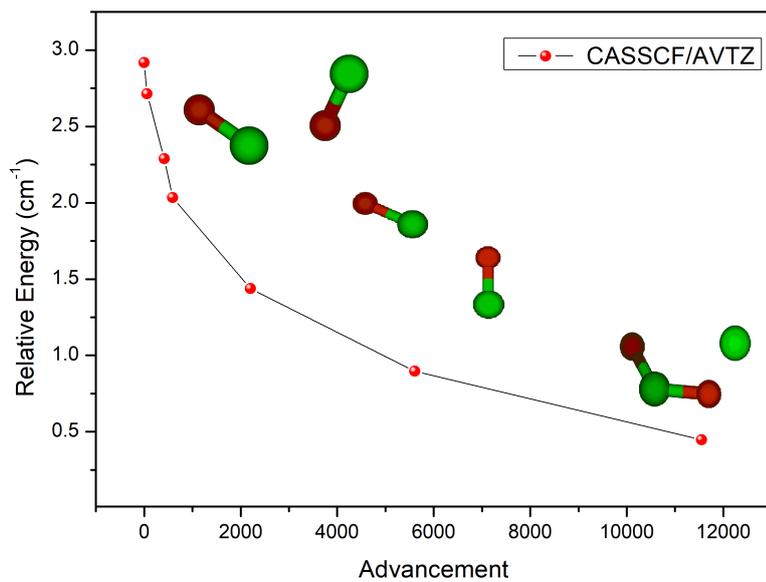


FIGURE 70 – Chemin de décomposition de ClOClO sur le premier état excité singulet.

5 Conclusion

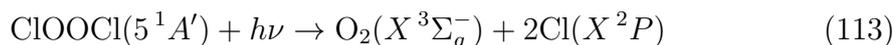
La structure d'équilibre des trois isomères de Cl_2O_2 , le peroxyde de chlore (ClOOCl), le chlorure de chloryle (ClClO_2) et chlorure chlorite (ClOClO), a été déterminé avec différentes méthodes de haut niveau. Les résultats de deux méthodes *ab initio* CCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ-DK et CCSD(T)-F12/cc-pCVTZ-F12 donnent des longueurs de liaison conformes aux données expérimentales à 0.02 Å. Concernant les molécules non-rigides, ClOOCl et ClOClO , qui effectuent des mouvements de torsion de grande amplitude, la moyenne vibrationnelle est essentielle pour améliorer encore les valeurs obtenus de la structure d'équilibre. Les distances Cl-O et O-O de ClOOCl obtenus avec la méthode CCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ-DK suivie de la méthode vibrationnelle VMP2 sont précises à 0.01 Å. La structure d'équilibre de chlorure de chloryle peut se comparer directement avec les données expérimentales parce que cette molécule est rigide contrairement aux autres molécules. Les effets de la corrélation core-valence et les effets relativistes ont été analysés. Nous avons montré ainsi que l'effet de la corrélation électronique est le plus important en ce qui concerne l'énergie électronique absolue, tandis que les effets relativistes doivent être inclus dans les calculs pour obtenir des longueurs de liaison bien précises.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons calculé les spectres UV des trois isomères de Cl_2O_2 , en se concentrant en particulier sur la région de fréquence actinique, et analysé leurs chemins de décomposition par la méthode steepest descent.

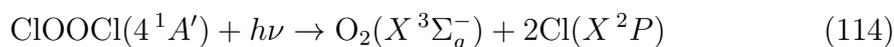
A priori, les trois isomères de Cl_2O_2 peuvent se former à partir de la recombinaison de deux molécules de ClO.

Concernant le peroxyde de chlore, nous avons montré cinq mécanismes différents :

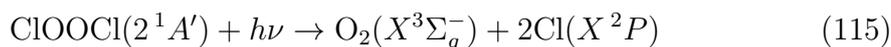
1. La molécule ClOOCl se dissocie de manière concertée et synchrone. En effet, les deux atomes de chlore se libèrent en même temps de manière symétrique.



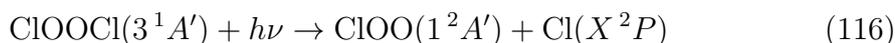
2. La molécule ClOOCl se décompose de manière concertée et asynchrone. En effet, les deux atomes de chlore se libèrent en même temps mais de manière asymétrique.



3. La molécule ClOOCl se décompose de manière non-concertée et asynchrone.

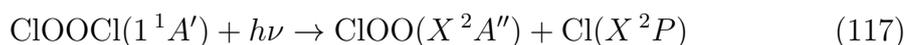


4. La molécule ClOOCl se dissocie en :



Le chloroperoxyde (ClOO) se forme dans le premier état excité ($1^2A'$) et il peut se décomposer en $\text{O}_2 + \text{Cl}$, parce que cet état est dissociatif. Donc, le chloroperoxyde participe aussi à la destruction de la couche d'ozone.

5. La molécule ClOOCl se décompose en :



Le chloroperoxyde ne se décompose pas ici parce qu'il se forme dans l'état fondamental, mais il pourrait en principe se dissocier après l'absorption d'un autre photon UV.

Aussi, nous avons montré que le chlorure de chloryle (ClClOO) se décompose en $\text{OClO}(B^2A_1) + \text{Cl}(^2P)$, et comme le OClO se forme dans l'état répulsif (B^2A_1), il peut se décomposer en $\text{O}_2 + \text{Cl}$. Ce qui signifie que le chlorure de chloryle (ClClO_2) contribue catalytiquement à l'appauvrissement de la couche d'ozone comme le peroxyde de chlore.

Finalement, le chlore chlorite (ClOClO) se décompose en deux molécules d'oxyde de chlore (ClO) au troisième état excité et en dioxyde de chlore ClO_2 et un atome de chlore Cl au premier état excité.

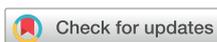
Le plus intéressant dans la deuxième partie est que les deux isomères, le chlorure de chloryle et le chlore chlorite, contribuent comme le peroxyde de chlore catalytiquement à l'appauvrissement de la couche d'ozone. Ce qui est considéré comme un nouveau résultat dans cette thèse.

6 Publication



PCCP

PAPER



Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,
2020, 22, 4059

Dichlorine peroxide (ClOOC), chloryl chloride (ClCl(O)O) and chlorine chlorite (ClOClO): very accurate *ab initio* structures and actinic degradation

Olfa Ferchichi,^a Najoua Derbel,^a Thibaud Cours^b and Alexander Alijah^b

The structural parameters of the three most stable isomers with formula Cl₂O₂, dichlorine peroxide, chloryl chloride and chlorine chlorite, were determined by high-level *ab initio* theory. The effects of core-valence electronic correlation as well as relativistic corrections were included in the calculations, and vibrational averaging of the so-obtained structures was performed. The bond distances agree with experimental data, where available, to within 0.01 Å, an unprecedented accuracy in particular for the floppy dichlorine peroxide molecule. The UV spectra of the three molecules were computed and decay pathways investigated. Under actinic UV radiation at 248 nm dichlorine peroxide decomposes principally according to ClOOC → 2Cl + O₂, in a synchronous concerted mechanism. In the low-energy tail region of this signal, the decay proceeds in a non-synchronous manner. There is also a low probability of the decay channel towards ClOO + Cl, whereas ClO molecules were not found. Chloryl chloride absorbs strongly around 300 nm. It disintegrates into ClO₂ + Cl, where ClO₂ seems to be formed mainly in excited electronic states which decompose further into Cl + O₂. Hence chloryl chloride, though much less abundant in the stratosphere than dichlorine peroxide, also contributes to ozone depletion.

Received 20th December 2019,
Accepted 22nd January 2020

DOI: 10.1039/c9cp06875a

rsc.li/pccp

1 Introduction

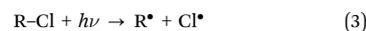
Stratospheric ozone destruction has become a serious environmental issue over many decades. Some of the main contributor molecules to this destruction are halogenated compounds that are easily photolysed or dissociate thermally, hereby producing radicals which become engaged in hazardous chemical processes in the stratosphere.¹ Dichlorine peroxide, or dichlorine dioxide, ClOOC, is one of the most notorious destroyers of this type and has been studied by many experimental and theory groups. It is formed easily in the stratosphere by the recombination reaction of chlorine oxide,



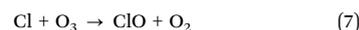
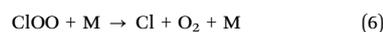
which in turn is produced from the reaction of free chlorine atoms with ozone



A major source of chlorine atoms in the upper atmosphere is volatile chlorofluorocarbons (CFCs), which are decomposed photochemically



Dichlorine peroxide contributes to the catalytic destruction of the ozone layer, for which the following mechanism was suggested by Molina and Molina:²



The sequence of reactions (4) + (5) + (6) + 2 × (7) thus yields the net result



^a LSAMA, Laboratoire de Spectroscopie Atomique, Moléculaire et Applications, Département de Physique, Faculté des Sciences, Université Tunis – El Manar, 1060 Tunis, Tunisia. E-mail: ferchichi.olfa91@gmail.com, najoua.derbel@gmail.com; Fax: +216 71 871 666; Tel: +216 71 872 600

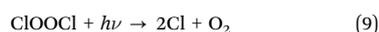
^b Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique, GSMA, UMR CNRS 7331, Université de Reims Champagne-Ardenne, U.F.R. Sciences Exactes et Naturelles, Moulin de la Housse B.P. 1039, 51687 Reims Cedex 2, France. E-mail: alexander.aliyah@univ-reims.fr; Fax: +33 3 2691 3147; Tel: +33 3 2691 8251

Paper

PCCP

Decomposition of dichlorine peroxide into two chlorine oxide (ClO) molecules is another possible destruction channel, but it does not enter into the ozone depletion scheme. However, thermal decomposition competes with photochemical decomposition, and hence the photochemical conversion rate of ozone is increased at low temperatures, which is observed regularly in the polar spring.^{3,4} The role of ClOOCl for ozone destruction has been analysed and reviewed by Lin *et al.*,⁵ by Burkholder *et al.*⁶ and by Carty *et al.*,⁷ to mention just a few.

The UV spectrum of dichlorine peroxide shows several strong signals, of which the broad signal at 245 nm, extending towards longer wavelengths, is relevant for atmospheric photochemistry. Photoionisation of dichlorine peroxide has been investigated by Kaledin and Morokuma⁸ by means of trajectory studies on those electronic states that are energetically accessible by atmospheric UV excitation. A more detailed, non-adiabatic analysis of these processes was presented shortly after by Toniolo *et al.*⁹ As discussed by those authors, two decomposition mechanisms of dichlorine peroxide leading to chlorine atoms can be imagined: stepwise decomposition *via* the ClOO intermediate, as shown above, or decomposition *via* a concerted mechanism, in which the two chlorine atoms are liberated simultaneously:



The analysis to be developed in the present work provides evidence for a concerted mechanism. Such an analysis is based on the notion of a vertical transition, and hence an accurate description of the ground state geometrical configuration is essential. Any error may lead to an erroneous outcome of the photochemical mechanism.

The experimental geometrical structure of dichlorine peroxide in the gas phase was determined by Birk *et al.*¹⁰ using submillimeter spectroscopy. It is characterised by a large O–Cl bond length of 1.704(1) Å, which is similar to that found in OCl₂ (1.693(6) Å¹¹), and a normal O–O bond length of 1.426(2) Å, similar to that in HOOH (1.458 Å) and other common peroxides. The dihedral angle was derived to be 81.03° and the OOCl bond angle 110.07°.

However, accurate theoretical characterisation has proved to be difficult, as discussed by Oberhammer.¹² For an account of theoretical work we refer our readers to the publications by Matus *et al.*¹³ and by Horný *et al.*¹⁴ High-level *ab initio* theory is capable of producing well both the bond angles and the dihedral angle, but the computed O–O distance is typically too short and the O–Cl distance too long, by about 0.02 Å. Core-valence correlation and relativistic corrections need to be taken into account to achieve such an accuracy. The seeming accuracy of MP2 computations with large basis sets is not systematic and is due to error cancellation.¹³ Density functional theory (DFT) yields structures that disagree with the experimental one by up to 0.05 Å.

These difficulties are rather typical for the class of peroxides, as highlighted by Oberhammer.¹² We have recently studied the two most notorious cases, dimethyl peroxide¹⁵ and difluorine peroxide,¹⁶ and solved the long-standing problems concerning their geometrical configurations. If theoretical r_e results, r_e being a typical internuclear distance at the configuration at the minimum of the electronic potential energy surface, are to be compared with

experimental results, zero-point vibrational effects need to be considered, transforming r_e distances into r_0 distances. In many common molecules, r_e and r_0 are sufficiently close, but these two peroxides are different. Both perform large-amplitude motions for which r_0 is significantly different from r_e . At first view, ClOOCl looks similar to FOOF, however the charge distributions in the two molecules are quite different, as fluorine is more electronegative than oxygen while chlorine is less electronegative. Hence, the fluorine atoms tend to attract the two electrons in the antibonding π orbitals of dioxygen when forming the F–O bonds, which strengthens the O–O bond. The bond length ($r_0 = 1.217$ Å) becomes close to that of the double bond in O₂ ($r_0 = 1.208$ Å). One of the aims of the present work is to understand and overcome the difficulties in the structural characterization of ClOOCl.

Several isomers exist of Cl₂O₂,¹⁷ and three of them, dichlorine peroxide, ClOOCl, chloryl chloride, ClCl(O)O, and chlorine chlorite, ClOClO, are more stable than two separate chlorine oxide, ClO, molecules. Hence they may, in principle, be formed following recombination of two chlorine oxide molecules, and therefore have implications for atmospheric chemistry. The latter molecule, ClOClO, has a higher energy than Cl₂ + O₂ and is thus metastable. Of the other two isomers, chloryl chloride is the more stable one, as suggested by Quack and Willeke¹⁸ and confirmed by Matus *et al.*¹³ A large basis set is necessary to make the electronic energy of ClCl(O)O pass below that of ClOOCl, which is partially counteracted by the larger vibrational zero-point energy of ClCl(O)O. Chloryl chloride absorbs strongly around $\lambda = 300$ nm, which is in the actinic wavelength region.

In the present work we provide very accurate equilibrium structures of the three isomers, obtained after vibrational averaging, so that these are now close to experimental data where available. We also investigate the UV excitation spectra of these species and analyse their photodissociation pathways. Concerning the notorious ClOOCl isomer, we provide evidence for a concerted decomposition mechanism following UV absorption at 248 nm and at longer wavelengths in the tail region of the 248 nm band. We then show that ClCl(O)O, though less abundant than the peroxide, also participates in the stratospheric ozone destruction cycle.

2 Dichlorine peroxide

2.1 The equilibrium structure

The equilibrium structure has been investigated by many researchers, and a table summarising previous results can be found in ref. 14. The best computed structure so far was obtained with the CCSD(T)/aug-cc-pV(Q+d)Z method by Matus *et al.*,¹³ but the O–O distance is still about 0.02 Å too small and the Cl–O distance about 0.01 Å too big as compared to the experimental result. The same type of calculation with the smaller aug-cc-pV(T+d)Z basis set leads to a “better” value of the O–O distance (0.015 Å too small) while the Cl–O distance worsens (0.02 Å too big). It is fair to say that the emphasis of the work by Matus *et al.* was not so much on the precise determination of the bond lengths, but on the provision of very accurate heats of formation that can be used in thermochemical applications.

PCCP

Paper

Table 1 Calculated energies and geometry parameters of stationary points of ClOOCl as obtained with various methods and basis sets. Experimentally derived values of the minimum structure are presented for comparison, they are due to Birk *et al.*¹⁰

Method	Energy (E_h)	$r_e(\text{OO})$ (Å)	$r_e(\text{ClO})$ (Å)	$\angle(\text{ClOO})$ (°)	$\angle(\text{ClOOCl})$ (°)
Minimum					
MRCI/AVTZ(26,16)	-1069.389135	1.391	1.745	109.67	84.54
CCSD(T)/AVTZ	-1069.530691	1.403	1.735	109.43	83.07
CCSD(T)/AVQZ	-1069.609517	1.400	1.721	109.40	82.66
CCSD(T)-F12/AVTZ	-1069.601125	1.404	1.712	109.39	82.67
CCSD(T)-F12/AVQZ	-1069.629926	1.404	1.711	109.35	82.57
CCSD(T)-F12/cc-pCVTZ-F12	-1070.583017	1.402	1.707	109.33	82.67
CCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ-DK	-1073.190069	1.411	1.717	109.31	82.91
CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-F12	-1069.635371	1.406	1.708	109.33	82.26
+Core	-1070.583017	1.403	1.707	109.36	82.41
+Relativistic	-1072.141941	1.406	1.710	109.28	82.26
+Core + relativistic	-1073.187939	1.403	1.707	109.30	82.18
Exp.		$r_o = 1.426$	$r_o = 1.704$	110.1	81.0
trans barrier					
CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-F12	-1069.628224	1.504	1.668	103.34	180.00
cis barrier					
CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-F12	-1069.622278	1.586	1.642	113.80	0.00

In the present work, we will try to approach the experimental bond lengths even closer. To this end, single-reference as well as multi-reference methods shall be employed, and the effect of core–valence correlation and relativistic corrections will be examined carefully. This will be followed by vibrational averaging. All calculations were performed with the MOLPRO package,¹⁹ versions 2019.1 and prior. The results are collected in Table 1.

In the MRCI calculation, the choice of the active space is to be made. As the ClOOCl molecule is a relatively small system, we may, in principle, employ the full valence active space of 26 electrons in 16 orbitals, further denoted as CAS(26,16). The 1s electrons of the oxygen atoms and the 1s, 2s, and 2p electrons of the chlorine atoms are cored, *i.e.* their orbitals are kept frozen and doubly occupied. The number of external orbitals was 164. The coefficient of the leading configuration in the MCSCF was $c_0 = 0.92$, which indicates an at most modest multi-reference character. This value is consistent with the value of the T_1 diagnostic of the CCSD(T)-F12 calculations, which is $T_1 = 0.019$, and hence below the “critical” value of 0.02. The use of single-reference methods seems appropriate to describe the equilibrium structure. This can be seen explicitly from a comparison of the structural parameters obtained with the MRCI and CCSD(T) methods and the AVTZ basis set, which are reported in Table 1. They are practically the same, except for the ClOOCl torsional angle where the difference is 1.5°.

The explicitly correlated CCSD(T)-F12 method was then tested with the basis sets AVTZ and VTZ-F12, which gave equivalent results. Additional calculations were performed at the quadruple-zeta level. Comparison of the CCSD(T)-F12/AVTZ and CCSD(T)-F12/AVQZ structural data shows that these are converged with respect to the basis size. In the next step, the effect of correlating the core electrons was examined, once again at the CCSD(T)-F12 level, using both the VTZ-F12 basis set and CVTZ-F12 basis set designed for this purpose. The two calculations yield the same values for the

bond lengths and angles. Comparison of the corresponding values obtained with the CCSD(T)-F12/VTZ-F12 method without core–valence correlation indicates a very small effect of the latter on the computed bond lengths, which are altered only at the milli-angstrom level. Finally the effect of relativistic corrections needed to be evaluated. This was done within the scalar relativistic approximation using the second-order Douglas–Kroll (DK)–Hess approach. When the DK term was included in the CCSD(T)-F12/VTZ-F12 computations, no significant changes in the bond lengths were observed. The VTZ-F12 basis set, however, is biased mainly towards rapid energy convergence with respect to the complete basis set limit. A second calculation was therefore

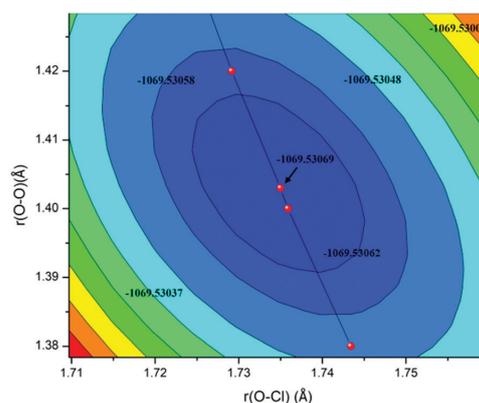


Fig. 1 2D-representation of the potential energy surface of ClOOCl for equal Cl–O bond lengths. The remaining internal coordinates have been optimised. The line represents the minimum energy path, while the arrow points to the minimum of the surface. The energy is given in Hartree units. The computation was carried out at the CCSD(T)/AVTZ level.

Table 2 Theoretical O–O and O–Cl r_0 distances of ClOOCl, calculated at the VSCF and VMP2 levels with selected *ab initio* methods, and comparison with experimental data by Birk¹⁰

	ClOOCl			
	$r_0(\text{OO})$		$r_0(\text{OCl})$	
	VSCF	VMP2	VSCF	VMP2
CCSD(T)-F12/AVTZ	1.410	1.395	1.718	1.693
CCSD(T)-F12/VTZ-F12	1.412	1.409	1.715	1.705
CCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ-DK	1.420	1.415	1.725	1.711
CCSD(T)-F12/cc-pCVTZ-F12	1.413	1.406	1.715	1.704
Exp.	1.426	1.426	1.704	1.704

performed at the CCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ-DK level. The corresponding family of basis sets was designed not only to converge rapidly with respect to the CBS energy but also to describe inter-shell core–valence correlation and relativistic effects. As Table 1 shows, both the O–O and the O–Cl distances are increased by up to 0.01 Å with respect to the CCSD(T)-F12/VTZ-F12 values, while the computed energy values are very similar for the two methods. Having established a very weak effect of core–valence correlation on the bond lengths, the increase by 0.01 Å can safely be attributed to relativistic corrections.

The reason for the difficulty in obtaining the two bond lengths accurately can be inferred from the 2D-representation of the potential energy surface and the superimposed minimum energy path, which are shown in Fig. 1. We note that the surface is very flat near the minimum. In this region, the derivative of the minimum energy line, $dr(\text{OO})/dr(\text{OCl})$, assumes a value of $dr(\text{OO})/dr(\text{OCl}) \approx -2.5$. Thus, if the minimum O–Cl distance was localised on the very flat surface with an error of only 0.01 Å, the error in the O–O distance would still be 0.025 Å, with opposite signs. This explains the findings of the CCSD(T) calculations summarized in Table 1: $r_e(\text{OO})$ tends to come out too small, and $r_e(\text{OCl})$ too big. An equivalent, but more severe, situation has been revealed for the FOOF molecule by the present authors,¹⁶ and been identified as the reason for the difficulty in describing that molecule accurately.

When comparing with experimental data, we should be aware that these were obtained for the vibrating molecule. The vibrationally averaged data are more appropriate if the potential energy surface is flat around the minimum so that the molecular vibrations reach large amplitudes. The vibrationally averaged data are denoted r_0 and are presented in Table 2. Initial results were obtained with the vibrational self-consistent field (VSCF) method and improved by Moeller–Plesset perturbation theory of the second order (VMP2) at selected levels of *ab initio* theory. According to the preceding analysis, the best agreement with the experimental bond distances is expected for the CCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ-DK *ab initio* method followed by vibrational MP2. Table 2 shows that this is indeed the case. Both the O–O and the O–Cl distances agree to better than 0.01 Å, where the O–O bond is slightly too short and the O–Cl bond slightly too long, in accordance with the analysis given above.

The importance of the relativistic effect on the bond lengths should also reflect itself in the vibrational frequencies and rotational constants, and Table 3 shows that this is indeed the case. In this table the computed harmonic and VMP2 frequencies and rotational constants are reported and compared with experimental values. The relativistic results are in excellent agreement with experiment. This is thus the most accurate theoretical description ever reported for this molecule.

2.2 The torsional barriers

The torsion potential curve of the ClOOCl molecule has been studied by several theoreticians in order to find concordance with the experiment by Birk *et al.*¹⁰ The experimentally derived dihedral angle at the minimum is $\phi = 81.03(8)^\circ$, and hence both the *cis* and the *trans*-configurations constitute torsional barriers. In 1995, Francisco²¹ showed that with the MP4/6-31+G(2df) method the *cis*-barrier is almost twice as large as the *trans*-barrier (3078 vs. 1714 cm^{-1}), contrary to the estimated barrier in the experiment (3043 vs. 5701 cm^{-1}), considered as “tentative”. The reason for this disagreement has been given by Francisco: due to the limited experimental data available, only a low-order fit of the torsional potential could be performed, which gives an erroneous value of the *trans*-barrier. Horný *et al.*¹⁴ have confirmed the theoretical finding. Our estimate

Table 3 Theoretical CCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ-DK and CCSD(T)-F12/VTZ-F12 frequencies, in cm^{-1} , and rotational constants, in GHz, of ClOOCl and comparison with experimental frequencies²⁰ and rotational constants.¹⁰ Γ denotes the vibrational symmetry according to the C_2 point group

Mode	Γ	Frequency (cm^{-1})				Exp. ²⁰	Designation
		CCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ-DK		CCSD(T)-F12/VTZ-F12			
		Harmonic	VMP2	Harmonic	VMP2		
ν_1	A	114.41	111.21	114.29	112.20	127	Torsion
ν_2	A	331.55	325.47	337.10	331.00	—	OOCl symmetric bending
ν_3	B	446.18	436.83	451.71	444.69	418.7	OOCl anti-symmetric bending
ν_4	A	604.68	576.69	615.69	587.97	560	O–Cl symmetric stretching
ν_5	B	681.34	654.80	684.83	668.05	653	O–Cl anti-symmetric stretching
ν_6	A	774.39	750.93	783.38	761.46	750	O–O stretching
Constant		This work (GHz)				Exp. ¹⁰ (GHz)	
A		12.977		13.063		13.109446	
B		2.373		2.405		2.409789	
C		2.112		2.138		2.139678	

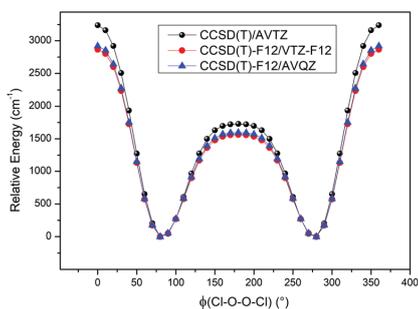


Fig. 2 The torsional potential of ClOOCl computed with different methods. The other internal coordinates have been optimised.

Table 4 V_{trans} and V_{cis} saddle point energies

Method	V_{trans} (cm ⁻¹)	V_{cis} (cm ⁻¹)
CCSD(T)/AVTZ	1729	3238
CCSD(T)-F12/VTZ-F12	1563	2866
CCSD(T)-F12/AVQZ	1596	2918
Exp.	5660	3020

for the dihedral angle at the minimum of the potential energy surface obtained with CCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ-DK is $\phi = 82.9^\circ$, see data in Table 1. The value of the dihedral angle in ClOOCl is quite different from that found for H₂O₂, $\phi = 119^\circ$,²² or indeed for dimethyl peroxide, in which the COOC fragment is planar, $\phi = 180^\circ$,¹⁵ but similar to the one found for the FOOF molecule, $\phi = 87.6^\circ$.¹⁵ The torsional potential of ClOOCl is displayed in Fig. 2. We report the optimised structures of *cis*-ClOOCl and *trans*-ClOOCl in Table 1, while the barrier heights are collected in Table 4. These values are reported at the CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-F12 level, since accurate treatment of the correlation energy is essential to obtain reliable relative energies.

2.3 UV spectrum

The UV spectrum of chlorine peroxide has been measured by many experimental groups.^{2,23–32} They showed that this spectrum has a broad signal with a maximum near 245 nm, a minimum near 218 nm and a tail which extends to beyond 400 nm. The tail region above 300 nm is the most important for the photolysis of ClOOCl in the atmosphere, since atmospheric ozone also absorbs strongly below 300 nm due to transitions of the Hartley band. Of the early publications, we note in particular those of Burkholder *et al.*²³ and of Huder and DeMore,²⁵ who measured the absorption spectrum of ClOOCl between 200 and 450 nm or 400 nm, respectively. Pope *et al.*³³ then recorded the spectrum from 226 to 355 nm and confirmed the maximum at 245 nm, however their photodissociation cross sections above 300 nm are lower than those found in earlier work. The spectrum was then remeasured by several groups.^{27–32} Eventually, the discrepancy was resolved, and an improved data set compiled by the panel of the Jet Propulsion Lab. The most recent data set can be found in evaluation report number 18.³⁴

In order to describe the UV spectrum and to investigate the dissociation mechanism, we have first attempted to establish a computational protocol. The Newton-X non-adiabatic dynamics code³⁵ has been used to this end. It has an interface to G09³⁶ and hence the simulation of the UV spectrum may be performed conveniently within the time-dependent density functional theory (TD-DFT) formalism, which is well established and state-of-the-art. However, the best choice of a density functional for a certain molecule and application cannot be predicted, but can only be found empirically, which is demonstrated in recent assessments.^{37,38} We have tested a variety of density functionals with different characteristics. The results of our study using the B3LYP, M06-2X, M05-2X, PBE1, WB97XD and M06-L DFT methods and the AVTZ basis set are plotted in Fig. 3. Both the line positions and intensities vary significantly with the density functional. The combination M05-2X/AVTZ reproduces the experimental results closely. There is a shift of only 14 nm between the maxima in the computed and observed spectra, and the intensities agree very well, which is demonstrated in

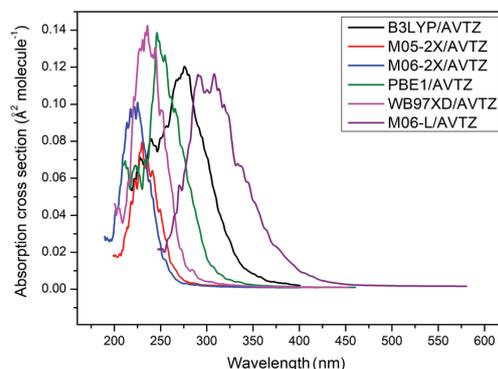


Fig. 3 UV spectrum of ClOOCl obtained with the B3LYP, M06-2X, M05-2X, PBE1, WB97XD and M06-L DFT methods and the AVTZ basis set.

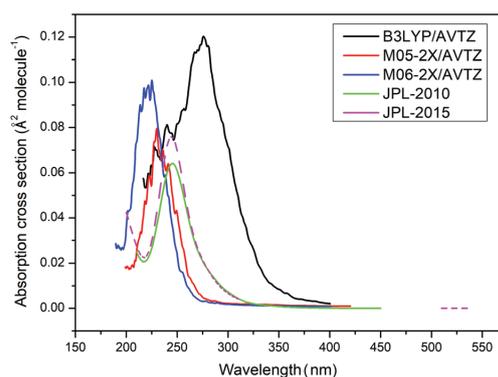


Fig. 4 Comparison of the experimental and computed UV spectrum of ClOOCl. Note the difference in intensity between the JPL reports of 2010 and 2015.

Paper

PCCP

Table 5 Comparison of theoretical and experimental UV absorption cross section σ . The experimental data are taken from the latest JPL report³⁴

Method	E (eV)	λ_{\max} (nm)	σ (cm ² molecule ⁻¹)
M06-2X/AVTZ	5.498	225.50	1.003×10^{-17}
M05-2X/AVTZ	5.389	230.00	7.886×10^{-18}
M06/AVTZ	4.866	254.78	1.432×10^{-17}
M05/AVTZ	4.759	260.49	1.718×10^{-17}
B3LYP/AVTZ	4.496	275.72	1.202×10^{-17}
PBE1/AVTZ	5.034	245.55	1.368×10^{-17}
WB97XD/AVTZ	5.278	236.45	1.397×10^{-17}
Exp. (JPL report)		244	7.58×10^{-18}

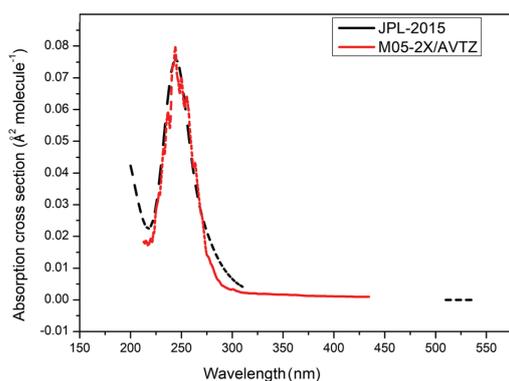
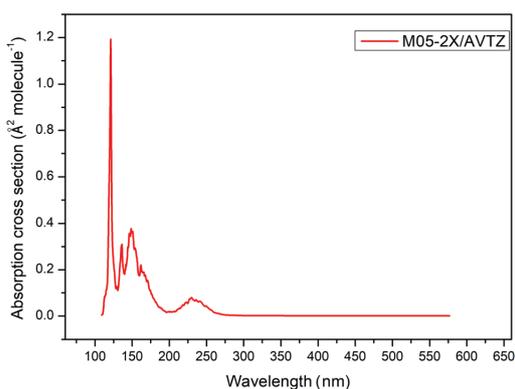
**Fig. 5** Comparison of the experimental and computed UV spectrum of ClOOCl. The computed spectrum was shifted by 14 nm.

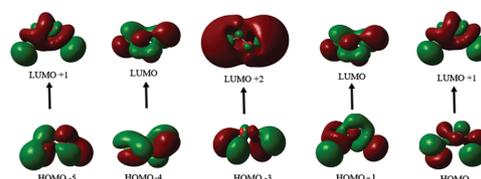
Fig. 4 and in Table 5. In Fig. 5, the computed curve has been shifted by 14 nm. A remaining slight discrepancy is observed in the tail region. This procedure has been used in our further investigation of the UV/vis spectrum of ClOOCl.

The computed UV/vis spectrum within the extended range from 100 nm to 600 nm is shown in Fig. 6. Some strong lines appear below 200 nm. No experimental data seem to be available for this region.

**Fig. 6** UV/vis spectrum of ClOOCl computed at the M05-2X/AVTZ level.**Table 6** Analysis of the theoretical UV absorption spectrum for transitions from the electronic ground state of the chlorine peroxide molecule computed with the M05-2X/AVTZ method

Transition	Oscillator strength	Excitation energy	Wavelength	Weight of transition
Excited state 5				
	$f = 0.0657$	5.5749 eV	222.40 nm	
21 \rightarrow 26				6.503
22 \rightarrow 27				2.127
24 \rightarrow 26				36.400
24 \rightarrow 29				4.420
24 \rightarrow 30				2.122
24 \rightarrow 31				2.190
25 \rightarrow 27				41.689
Excited state 13				
	$f = 0.1910$	8.4155 eV	147.33 nm	
20 \rightarrow 27				52.412
21 \rightarrow 26				32.525
22 \rightarrow 27				2.709
23 \rightarrow 26				2.182
24 \rightarrow 29				3.152
Excited state 24				
	$f = 0.1708$	10.2679 eV	120.75 nm	
22 \rightarrow 28				34.013
23 \rightarrow 29				3.346
23 \rightarrow 30				15.919
23 \rightarrow 31				6.850
24 \rightarrow 29				3.289
24 \rightarrow 30				2.837
24 \rightarrow 31				7.824
25 \rightarrow 32				12.698

An analysis of the three most significant lines has been performed and details are given in Table 6. ClOOCl has 50 electrons, thus orbital number 25 is the highest occupied molecular orbital, HOMO, and orbital number 26 the lowest unoccupied molecular orbital, LUMO. The main orbital contributions to the line at 222.4 nm are HOMO-1 \rightarrow LUMO and HOMO \rightarrow LUMO+1. As for the line at 147.3 nm, the major contribution is HOMO-5 \rightarrow LUMO+1, while for the line at 120.75 nm it is HOMO-3 \rightarrow LUMO+2. These orbitals are presented in Fig. 7. The transitions are to the excited singlet states number 5, 13 and 24. Vertical excitation energies from the ground state and relative intensities have been computed by many researchers in order to understand the observed UV spectrum, see ref. 8, 9, 13, 14, 39, 40 and 41 and references therein. The fifth excited (*i.e.* the sixth) singlet state is state 4^1A (or E^1A) in the C_2 notation used by previous workers. We note that the *ab initio* coupled-cluster equation-of-motion computations

**Fig. 7** Visualization of the molecular orbitals of ClOOCl, obtained with the M05-2X/AVTZ method, and associated transitions.

yield transition wavelengths of 221 nm with the aug-cc-pV(T+d)Z basis (5.60 eV),¹³ and 219 nm (5.65 eV) or 215 nm (5.76 eV) with the aug-cc-pVTZ or aug-cc-pVQZ basis sets, respectively.¹⁴ Our DFT results appear to agree better with experiment.

2.4 Photodissociation pathway

The broad signal in the UV spectrum with a maximum at 222.4 nm is due to electronic excitation from the ground state to the fifth excited singlet state, with minor contributions of excited states 1 to 4 and 6 in the tail regions as shown in Fig. 8. The photodissociation process has been elucidated by examining the steepest descent pathway on the fifth excited state (state 6) following the vertical transition from the ground state at the minimum of the potential. The computation was performed at the MCSCF *ab initio* level with a full valence active space and the AVTZ basis set. This pathway, shown in Fig. 9, follows the symmetric stretch coordinate, and thus the molecule dissociates in a concerted and synchronous manner. In the tail region of the band, at wavelengths larger than around 300 nm, there are additional contributions to the UV signal due to dissociation *via* lower singlet states. The steepest descent pathway on the fourth excited state following vertical excitation is presented in Fig. 10.

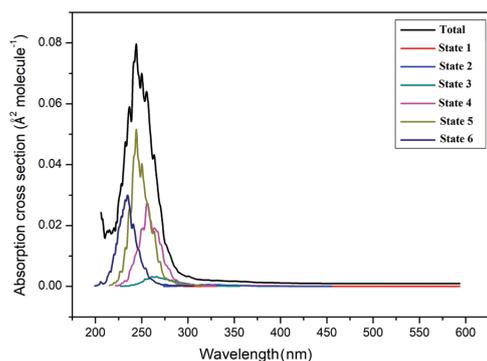


Fig. 8 Decomposition of the UV spectrum of ClOCl in terms of electronic states. The spectrum is shifted by 14 nm.

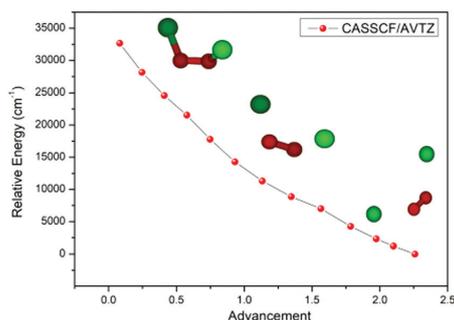


Fig. 9 UV-decomposition pathway of ClOCl on the 5th excited singlet state surface.

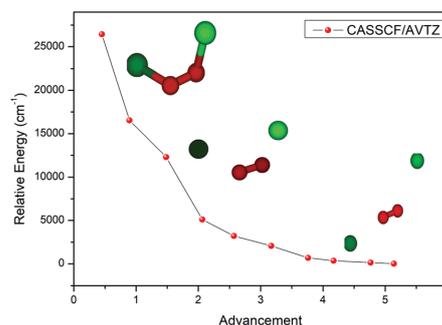


Fig. 10 UV-decomposition pathway of ClOCl on the 4th excited singlet state surface.

It also shows direct dissociation into $O_2 + 2Cl$, though it does not follow strictly the symmetric O-Cl stretching coordinate. On the third excited state, the molecule decomposes into $ClO(1^2A') + Cl(X^2P)$, Fig. 11, while on the second, Fig. 12, the fragments are again $O_2 + 2Cl$, but are formed in a non-synchronous manner, which means that the two bond cleavages are not correlated. Decomposition on the first excited state, Fig. 13, yields $ClO(X^2A') + Cl(X^2P)$. Chlorine peroxy can thus be formed in two different electronic states. On the excited $ClO(1^2A')$ surface, further dissociation into $O_2 + Cl$ would occur, as this state is dissociative. Ground state ClO could in principle dissociate following absorption of another UV photon. Photochemical decomposition of ClOCl into two ClO molecules does not occur. Our findings are compatible with the results of previous workers. Kaledin and Morokuma⁸ show in their Fig. 1b that the lowest dissociation channels of excited singlet states 4 and 5 are indeed $O_2 + 2Cl$. Fig. 1–3 of Toniolo *et al.*⁹ also demonstrate that the $O_2 + 2Cl$ dissociation channel is favourable. Furthermore, those authors provide a very useful correlation table (their Table 4) from which the possible dissociation fragments of ClOCl in the lowest 7 singlet states can be identified. Transitions to excited triplet states were not considered in the present work, as Peterson and Francisco⁴² have shown that the oscillator strengths are orders of magnitude weaker than those connecting to singlet states.

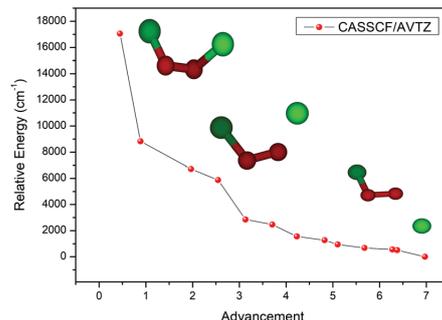


Fig. 11 UV-decomposition pathway of ClOCl on the 3rd excited singlet state surface.

Paper

PCCP

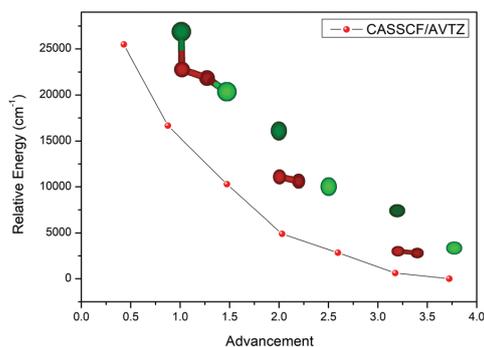


Fig. 12 UV-decomposition pathway of ClOOCl on the 2nd excited singlet state surface.

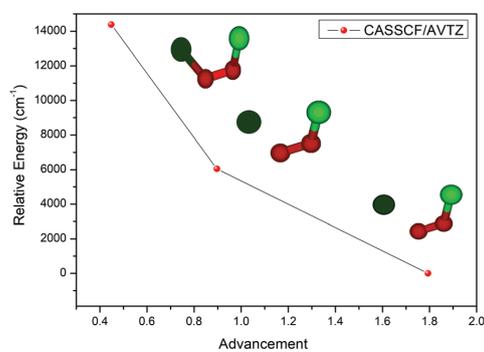


Fig. 13 UV-decomposition pathway of ClOOCl on the 1st excited singlet state surface.

Experimental data have been analysed in the most recent JPL report.³⁴ Moore and coworkers⁴³ in particular studied the photolysis products at 248 nm and 308 nm by photofragment translational spectroscopy. These studies were confirmed and extended by Huang *et al.*³² Three product channels have been observed: (a) $O_2 + 2Cl$, (b) $2ClO$, and (c) $ClO + Cl + O$. The JPL recommended quantum yields Φ are $\Phi_a = 0.8 \pm 0.1$ at all λ , $\Phi_{b+c} = 0.2 \pm 0.1$ at all λ , and $\Phi_c = 0.0 \pm 0.1$ at $\lambda > 300$ nm. It is thought that the atoms in channel (c) are produced by photolysis of ClO, for which not enough energy is available at $\lambda > 300$ nm. In our calculations we do not obtain the channel (b) and (c) products. Instead, we find ClOO molecules. If these decompose into $Cl + O_2$, then these fragments would eventually be counted as $O_2 + 2Cl$. However our analysis shows only the initial steps of the decay paths, as non-adiabatic transitions are not taken into account. Toniolo *et al.*,⁹ who performed a semi-classical trajectory study with the electronic potential energy surfaces and non-adiabatic coupling terms computed on the fly, did also observe the ClOO intermediate, and, just as we did, did not find ClO except with very weak yield at high energy, not within the actinic wavelength range. The results are summarised in their Table 6. If we assume that all ClOO is eventually

decomposed, as suggested by Molina and coworkers, their final products are indeed $O_2 + 2Cl$. There are quite significant experimental error bars, which arise due to the presence of further oxygen and chlorine containing species, whose impact needs to be subtracted from the measured spectrum. The computational error bars are also quite significant. The steepest descent analysis, just as the trajectory analysis, is very sensitive to both the initial configuration prior to vertical excitation and to the accuracy of the excited state potential energy surfaces. Toniolo *et al.* noticed that the starting nuclear configuration, when projected onto the fourth and fifth excited state surfaces, ends up close to transition states “dividing the valleys of the $ClOO + Cl$ and $2ClO$ products”. Small computational inaccuracies may affect the outcome of the calculations even qualitatively.

3 Chloryl chloride

3.1 The equilibrium structure

Chloryl chloride is the most stable of the Cl_2O_2 isomers, which is however difficult to demonstrate with common *ab initio* methods. We report in Table 7 the results of four CCSD(T) calculations with different basis sets, including the aug-cc-pV(T+d)Z basis set used by previous workers. Only the explicitly correlated CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-F12 method and the CCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ-DK method yield the electronic energy of chloryl chloride below that of dichlorine peroxide. The stabilisation with the latter method is not big enough. If the zero-point vibrational energy is added to the electronic energy, only the F12 method keeps chloryl chloride as the most stable isomer, which emphasises the importance of electronic correlation. Matus *et al.*,¹³ in their ESI, provided CCSD(T)/AV($n+d$)Z energy values of a number of chlorine and oxygen compounds, including the three most stable Cl_2O_2 isomers, computed for $n = 2, \dots, 5$ and extrapolated to the complete basis set limit. Comparison of the computed energy differences relative to chloryl chloride shows that our F12 results are located somewhere between the AV(5+d)Z and the CBS values, while the DK results are between AV(3+d)Z and AV(4+d)Z.

The CCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ-DK method, which gave the most consistent bond lengths for the dichlorine peroxide molecule, also describes the structure of chloryl chloride extremely well. This molecule is not floppy, in contrast to the peroxide, which performs large-amplitude torsional motion. Hence the computed r_e values may be compared directly with the experimentally determined bond lengths without the need for vibrational averaging, as demonstrated in the table. With vibrational averaging, however, perfect agreement is found. The r_0 values obtained with the CCSD(T)/aug-cc-pwVTZ-DK method and VSCF or VMP2 are $r_0(ClO) = 1.437$ Å and $r_0(ClCl) = 2.192$ Å. Table 8 provides a comparison between computed and experimental frequencies and rotational constants.

3.2 UV spectrum and photodissociation pathway

With the method established for the ClOOCl molecule, we have computed the UV spectrum of chloryl chloride, which is presented in Fig. 14 and compared with the experimental

Table 7 Stability of the ClClO(O) and ClOOCl isomers. E denotes the electronic energy and E_0 the zero-point vibrational energy within the harmonic approximation. Values are given in Hartree units (E_h). Structural data are reported in angstroms (Å) and degrees. Only the explicitly correlated method, CCSD(T)-F12, yields ClClO(O) as the more stable of the two isomers. The anharmonicity correction of the zero-point energy, Δ , was computed at the VMP2 level, $\Delta = E_0(\text{VMP2}) - E_0(\text{harmonic})$. These corrections are -13.73 cm^{-1} for the ClClO(O) isomer and -14.57 cm^{-1} for the ClOOCl isomer

ClClO(O)								
Method	E	E_0	$E + E_0$	$E + E_0 + \Delta$	$r_e(\text{ClCl})$	$r_e(\text{ClO})$	$\angle(\text{ClClO})$	$\angle(\text{OCIO})$
CCSD(T)/aug-cc-pV(T+d)Z	-1069.533741	0.008571	-1069.525171		2.210	1.444	103.70	114.70
CCSD(T)/aug-cc-pVQZ	-1069.602881	0.008541	-1069.594340		2.207	1.446	103.76	114.51
CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-F12	-1069.641612	0.008797	-1069.632815	-1069.632877	2.184	1.433	103.62	114.74
CCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ-DK Exp. ⁴⁴	-1073.190348	0.008630	-1073.181718	-1073.181780	2.201	1.438	103.69	114.79
					$r_0 = 2.197$	$r_0 = 1.437$	104.1	115.0
ClOOCl								
Method	E	E_0	$E + E_0$	$E + E_0 + \Delta$	$r_e(\text{OO})$	$r_e(\text{ClO})$	$\angle(\text{ClOO})$	$\angle(\text{ClOOCl})$
CCSD(T)/aug-cc-pV(T+d)Z	-1069.536026	0.006683	-1069.529343		1.411	1.724	109.34	83.00
CCSD(T)/aug-cc-pVQZ	-1069.609517	0.006763	-1069.602754		1.400	1.721	109.40	82.66
CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-F12	-1069.635371	0.006802	-1069.628570	-1069.628636	1.406	1.710	109.31	82.47
CCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ-DK Exp. ¹⁰	-1073.190069	0.006702	-1073.183367	-1073.183433	1.411	1.718	109.32	82.91
					$r_0 = 1.426$	$r_0 = 1.704$	110.1	81.0

Table 8 Theoretical CCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ-DK and CCSD(T)-F12/VTZ-F12 frequencies, in cm^{-1} , and rotational constants, in GHz, of ClClO(O) and comparison with experimental frequencies⁴⁵ and rotational constants.⁴⁴ Γ denotes the vibrational symmetry according to the C_s point group

Mode	Γ	Frequency (cm^{-1})			Designation
		Harmonic	VMP2	Exp. ⁴⁵	
ν_1	A'	258.59	255.24	253.2	ClClO anti-symmetric bending
ν_2	A'	282.16	276.06	274.1	Cl-Cl stretching
ν_3	A'	456.91	450.72	443.5	ClClO symmetric bending
ν_4	A'	534.23	527.31	527.7	OCIO bending
ν_5	A'	1077.12	1056.30	1062.8	O-Cl symmetric stretching
ν_6	A''	1253.79	1226.17	1240.7	O-Cl anti-symmetric stretching
Constant		This work (GHz)		Exp. ⁴⁴ (GHz)	
A		9.431		9.4509294	
B		3.586		3.5880576	
C		2.788		2.7879378	

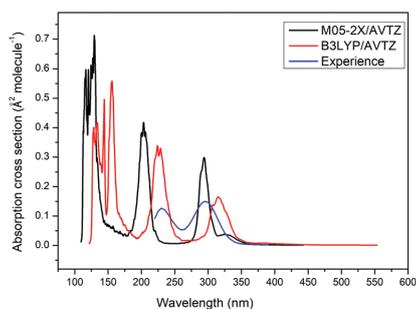


Fig. 14 UV spectrum of the ClClO(O) molecule computed at the M05-2X/AVTZ and B3LYP/AVTZ levels, and comparison with experiment.⁴⁶

spectrum from Müller and Willner^{34,46} who investigated the range from 220 nm to 390 nm. The agreement is not as good as for ClOOCl. However, the signal at 295 nm is present in the computed spectrum, sharper than in the experiment. Sharp signals have also been found near 200 nm and below 150 nm. In the experiment, another broad signal was observed at

230 nm. In an attempt to obtain closer agreement with experiment, and given that the two molecules, ClOOCl and ClCl(O)O, have very different structures, we have tested again the performance of the whole set of DFT functionals considered before for ClOOCl. B3LYP gives better agreement for the signal around 295 nm, the intensity agrees well and the energy is off by only 22 nm. The B3LYP computed spectrum is also shown in Fig. 14. The two signals observed experimentally, at 295 nm and 230 nm, are analysed in Table 9; they are due mainly to excitation to excited states 4 and 6, respectively. However there are additional contributions from further excited electronic states, which are responsible for the strong background intensity. In fact, electronic transitions to the LUMO account for the most important orbital contributions in excitations to excited states 1 to 6. The 295 nm signal could have implications for atmospheric physics. Its decay pathway is presented in Fig. 15. The molecule decomposes into OCIO + Cl. Judging from the geometrical parameters ($r(\text{Cl-O}) = 1.76 \text{ \AA}$, $\angle(\text{OCIO}) = 118.3^\circ$) and comparing these values with those of accurate calculations from Peterson and Werner,⁴⁷ OCIO seems to be formed in the excited B^2A_1 state, which may further decompose into O + ClO.

Paper

PCCP

Table 9 Analysis of the theoretical UV absorption spectrum for transitions from the electronic ground state of the ClClO(O) isomer computed with the B3LYP/AVTZ method

Transition	Oscillator strength	Excitation energy	Wavelength	Weight of transition
Excited state 4				
	$f = 0.0631$	4.1980 eV	334.26 nm	
21 → 26				22.599
23 → 26				20.159
25 → 26				56.341
Excited state 6				
	$f = 0.1593$	5.8850 eV	225.67 nm	
21 → 26				71.458
23 → 27				2.405
24 → 28				3.365
25 → 26				19.243

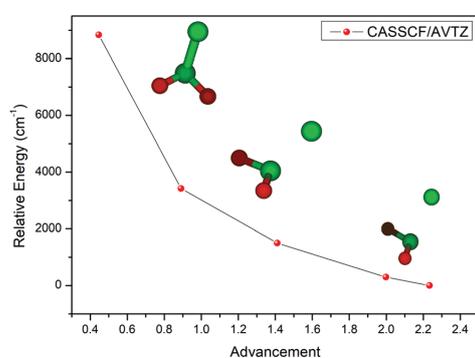


Fig. 15 UV-decomposition pathway of ClClO(O) on the 4th excited singlet state surface.

Assuming that ClClO(O) is formed mainly through the reaction $\text{Cl} + \text{OClOClO}(\text{O})$, photodissociation *via* excited state number 4, following absorption of radiation with $\lambda = 300$ nm, would yield $\text{ClClO}(\text{O}) \rightarrow \text{Cl} + \text{OClO} \rightarrow 2\text{Cl} + \text{O}_2$. Such a mechanism is not

neutral with respect to atmospheric chlorine atoms and may contribute to ozone depletion. Returning now to the computed UV spectrum in Fig. 14, the weak signal at around 330 nm is due to excitation to the first excited electronic state. Consequently, we could not find any signal above 330 nm. Also Müller and Willner⁴⁶ estimated the cross section in the region between 500 nm and 800 nm to be very weak, below 10^{-20} cm² molecule⁻¹, but didn't rule out the possibility of absorption in the visible. Our calculations do not give evidence for absorption in the visible region. In the first excited electronic state, ClClO(O) decomposes into $\text{Cl} + \text{OClO}(\text{X}^2\text{B}_1)$, as we have verified computationally. Ground state OClO is stable, and hence this excitation process is neutral concerning the atmospheric Cl balance.

4 Chlorine chlorite

4.1 The equilibrium structure

Chlorine chlorite, ClOClO, is metastable with respect to $\text{Cl}_2 + \text{O}_2$. The frequencies of the fundamental bands have been measured in argon matrices by Jacobs *et al.*²⁰ and by Johnsson *et al.*⁴⁸ No experimental microwave data are available and thus no experimental structural information. Computational data have been published by a number of authors, the most sophisticated can be found in ref. 13 and 14. We report in Table 10 the structures at equilibrium (C_2 symmetry) and of the *cis* and *trans* barriers at higher levels of theory. There are three O–Cl bonds, which all have different bond lengths. A simple Lewis structure, $\overline{\text{Cl}} - \overline{\text{O}} - \overline{\text{Cl}} = \overline{\text{O}}$, reveals a double bond character of the bond with the terminal oxygen atom. The other two ClO bonds are similar, as noticed before by Horný *et al.*¹⁴ Our computed bond lengths in Table 10 are expected to have the same accuracy as those of the two other Cl_2O_2 isomers, *i.e.* 0.01 Å for VMP2 calculations based on the CCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ-DK *ab initio* surface. The central O–Cl bond length is the one that is most strongly affected by the large-amplitude torsional motion. Both torsional barriers are rather low. There are three stationary

Table 10 Characterisation of the metastable ClOClO isomer. The atoms are denoted as ClOCl'O'. Method I: CCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ-DK, Method II: CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-F12. Geometrical parameters of the equilibrium structure are reported both at the minimum of the potential energy surface, r_e values, first line, and after vibrational averaging using the VMP2 procedure, r_o values, second line. The second block contains the parameters of the *cis* and *trans* barriers. Three stationary points were found for the *cis*-configuration. The computed barrier heights and harmonic frequencies are $V_{cis}^{(1)} = 1192.42$ cm⁻¹ (46.86 *i*, 182.41, 253.54, 381.94, 853.74, 907.29) cm⁻¹, $V_{cis}^{(2)} = 1093.42$ cm⁻¹ (62.62, 119.49, 268.95, 396.35, 766.18, 988.07) cm⁻¹, $V_{cis}^{(3)} = 3867.14$ cm⁻¹ (99.88 *i*, 70.46, 81.98, 125.12, 682.49, 811.26) cm⁻¹, and $V_{trans} = 1697.85$ cm⁻¹ (23.77 *i*, 163.31, 260.14, 544.46, 736.77, 1030.45) cm⁻¹

ClOClO										
Method	E	E_0	$E + E_0$	$E + E_0 + \Delta$	$r(\text{ClO})$	$r(\text{OCl}')$	$r(\text{Cl}'\text{O}')$	$\angle(\text{ClOCl}')$	$\angle(\text{OCl}'\text{O}')$	$\angle(\text{dihedral})$
I	-1073.173532	0.006520	-1073.167012	-1073.167076	1.712	1.726	1.500	111.86	112.80	77.18
					1.719	1.741	1.505	111.96	113.02	77.67
II	-1069.621412	0.006681	-1069.614727	-1069.614791	1.712	1.706	1.494	111.88	112.71	77.05
					1.711	1.723	1.496	111.97	112.88	77.42
<i>cis</i> barrier										
II	-1069.615979				1.559	2.354	1.564	91.85	87.01	0
II	-1069.616430				1.635	1.955	1.513	104.32	105.06	0
II	-1069.603792				1.581	3.184	1.581	90.58	89.95	0
<i>trans</i> barrier										
II	-1069.613654				1.678	1.811	1.496	104.90	107.26	180

Table 11 Theoretical CCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ-DK and CCSD(T)-F12/VTZ-F12 frequencies, in cm^{-1} , and rotational constants, in GHz, of ClOClO (denoted as ClOCl'O') and comparison with experimental frequencies.²⁰ Γ denotes the vibrational symmetry, which is always A as the molecule belongs to the C_1 point group

Mode	Γ	Frequency (cm^{-1})				Exp. ²⁰	Designation
		CCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ-DK		CCSD(T)-F12/VTZ-F12			
		Harmonic	VMP2	Harmonic	VMP2		
ν_1	A	106.37	104.64	108.34	107.16	—	Torsion
ν_2	A	254.59	247.31	262.52	256.58	—	ocCl'O' bending
ν_3	A	355.27	345.47	365.43	357.20	338.7	ocCl' bending
ν_4	A	489.95	462.51	511.19	483.21	440.3	O-Cl' stretching
ν_5	A	647.60	629.29	656.86	639.62	695.9	Cl-O stretching
ν_6	A	1007.89	988.33	1028.07	1011.45	994.5, 985.5	Cl'-O' stretching
Constant		This work (GHz)					
A		14.030					14.138
B		2.517					2.550
C		2.286					2.314

points with *cis*-configuration on the potential energy surface. The first one, at 1192.42 cm^{-1} above the minimum, is the transition state described by Horný *et al.*¹⁴ The second one, at 1093.42 cm^{-1} , is a local minimum below the energy of the first transition state. The third one is very high in energy, 3867.14 cm^{-1} above the minimum, and is the transition state for the formation of chlorine chlorite from two ClO molecules. The relative energy of two separated ClO molecules is 3677.25 cm^{-1} . The frequencies and rotational constants are reported in Table 11.

4.2 UV spectrum and photodissociation pathway

The computed UV/vis spectrum is shown in Fig. 16, obtained at the M05-2X/AVTZ level as this has led to good results for the peroxide. Absorption lines relevant for stratospheric photochemistry can be found at 250 nm and at 419 nm; they correspond to transitions to the third and first excited states, respectively, as analysed in Table 12. Excitation to the second excited state has a very low intensity. Johnsson *et al.*⁴⁸ have observed photoisomerisation of chlorine chlorite to ClCl(O)O following absorption in the visible region between 400 nm and

Table 12 Analysis of the theoretical UV/vis absorption spectrum for transitions from the electronic ground state of the ClOClO isomer computed with the M05-2X/AVTZ method

Transition	Oscillator strength	Excitation energy	Wavelength	Weight of transition
Excited state 1				
25 \rightarrow 26	$f = 0.0013$	2.9533 eV	419.82 nm	42.467
25 \rightarrow 27				6.993
Excited state 2				
24 \rightarrow 26	$f = 0.0002$	3.7356 eV	331.90 nm	44.049
24 \rightarrow 27				3.998
Excited state 3				
22 \rightarrow 26	$f = 0.0116$	4.5745 eV	271.04 nm	5.153
22 \rightarrow 27				1.299
23 \rightarrow 26				37.185
23 \rightarrow 27				5.064

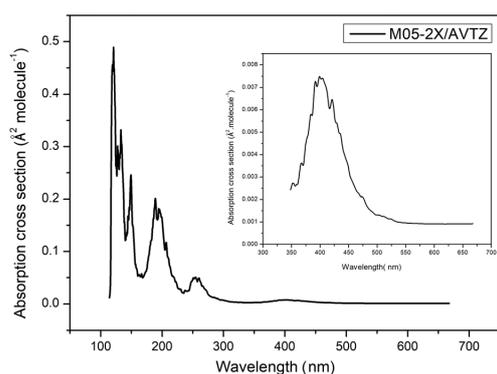


Fig. 16 UV/vis spectrum of ClOClO computed at the M05-2X/AVTZ level. The visible range is magnified in the inside figure.

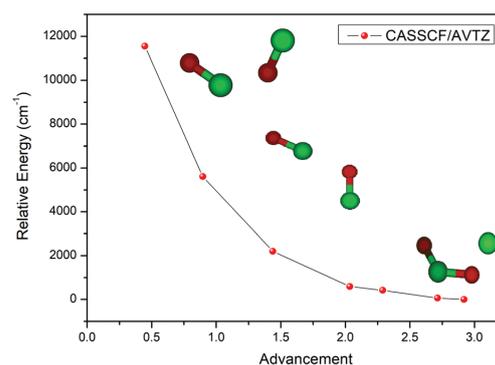


Fig. 17 UV/vis decomposition pathway of ClOClO on the first excited singlet state surface. Interestingly, at the end of the computed decay path, the four atoms are in a plane.

Paper

PCCP

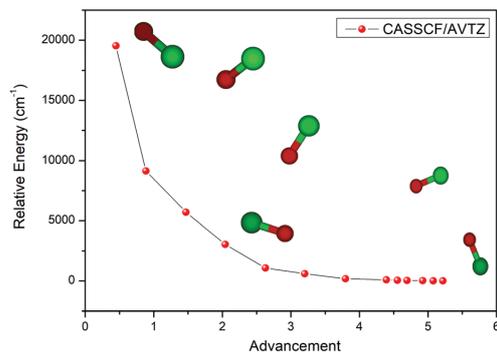


Fig. 18 UV/vis decomposition pathway of ClOClO on the third excited singlet state surface.

525 nm, with a maximum at 450 nm. Our computed UV/vis spectrum appears to be shifted by 31 nm. Matus *et al.*¹³ computed a line spectrum at the EOM-CCSD/aug-cc-pV(T+d)Z level of *ab initio* theory and obtained these transition wavelengths at 426 nm and 262 nm.

The decomposition paths following vertical excitation from the electronic ground state to the first and third excited states are presented in Fig. 17 and 18, respectively. On the first excited state surface ClOClO decomposes into chlorine dioxide and a chlorine atom. One may speculate that the two radicals then recombine in the presence of a third body to form chloryl chloride, ClCl(O)O, which would explain the experimental results of Johnsson *et al.*⁴⁸ On the third excited state surface, and also on the second, not shown here, ClOClO disintegrates into two chlorine oxide molecules.

5 Conclusions

The equilibrium structures of the three most stable Cl₂O₂ isomers dichlorine peroxide, ClOCl, chloryl chloride, ClCl(O)O, and chlorine chlorite, ClOClO, have been determined computationally from first principles with unprecedented accuracy. The results of two *ab initio* methods were analysed, CCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ-DK and CCSD(T)-F12/cc-pCVTZ-F12. Both *ab initio* methods yield bond lengths that agree with experimental data, available for dichlorine peroxide and chloryl chloride, to better than 0.02 Å in total, when followed by a vibrational MP2 treatment. The former method produces the experimental results most consistently; both the Cl–O distances and the O–O distance are accurate to 0.01 Å. The same accuracy is expected for the metastable chlorine chlorite. Vibrational averaging is essential for the two floppy isomers, dichlorine peroxide and chlorine chlorite, which perform large-amplitude torsional motion. The two *ab initio* methods yield an electronic energy of chloryl chloride below that of dichlorine peroxide, but only the latter establishes chloryl chloride as the most stable isomer, when electronic and zero-point vibrational energy are considered together. These results appear to indicate that the effect of electronic correlation is most important as far as the absolute

electronic energy is concerned, while relativistic effects need to be included in the calculations to get well equilibrated bond lengths. Our results further show the importance of vibrational averaging, just as we have demonstrated before for the two floppy peroxides difluorine peroxide (dioxxygen difluoride) and dimethyl peroxide.

In the second part of the present work we have computed the UV spectra of the three compounds, focusing in particular on the actinic frequency region, and analysed their decay routes on excited state surfaces by steepest descent after vertical excitation from the electronic ground state. We have shown that three different mechanisms are in place when ClOClO is decomposed into O₂ + 2Cl, concerted synchronous, non-synchronous and stepwise O–Cl bond breaking, which is compatible with previous results.^{8,9} Experimentally,³⁴ a small yield of ClO molecules seems to have been observed, which we did not find. More detailed theoretical investigations taking into account secondary decay products through non-adiabatic transitions are desirable and are planned in our laboratory. As to chloryl chloride, ClCl(O)O, we have shown that it absorbs strongly around 300 nm. The excited molecule then decomposes into Cl + OClO. The major part of OClO is formed in excited electronic states and may decompose further into O₂ + Cl. As a consequence, chloryl chloride may contribute to stratospheric ozone destruction, though it is present at much lower concentrations than dichlorine peroxide.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

The authors thank Prof. Guntram Rauhut for his valuable advice on the VSCF/VMP2 procedures. They gratefully acknowledge computer time provided by the ROMEO HPC Center at the University of Reims Champagne-Ardenne and by CRIANN (Centre des Ressources Informatiques et Applications Numériques de Normandie) and financial support from the “PHC Utique” programme of the French Ministry of Foreign Affairs and Ministry of Higher Education and Research and the Tunisian Ministry of Higher Education and Scientific Research, project number 18G1302. O. F. thanks COST MOLIM for a short term mission grant.

References

- 1 M. J. Molina and F. S. Rowland, *Nature*, 1974, **249**, 810–812.
- 2 L. T. Molina and M. J. Molina, *J. Phys. Chem.*, 1987, **91**, 433–436.
- 3 J. G. Anderson, D. W. Toohy and W. H. Brune, *Science*, 1991, **251**, 39–46.
- 4 S. Solomon, *Rev. Geophys.*, 1999, **37**, 275–316.
- 5 J. J. Lin, A. F. Chen and Y. T. Lee, *Chem. – Asian J.*, 2011, **6**, 1664–1678.
- 6 J. B. Burkholder, R. A. Cox and A. R. Ravishankara, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 3704–3759.

Conclusion générale

L'objectif principal de cette thèse était d'étudier des molécules complexes qui sont signalées par Oberhammer [52] en 2015 en tant que molécules défiant toute description théorique pendant plus de trente ans. Ces molécules sont le diméthyl peroxyde (CH_3OOCH_3), le peroxyde du fluor (FOOF) et le peroxyde de chlore (ClOOCl). Un autre objectif a été aussi atteint dans cette étude et qui concerne l'étude des trois isomères de Cl_2O_2 . Ces isomères jouent un rôle catalytique important dans la destruction de la couche d'ozone. L'étude des mécanismes de ces trois isomères était alors fondamentale dans notre thèse.

La première étude réalisée dans cette thèse concerne la molécule du diméthyl peroxyde qui était un sujet de débat de plusieurs décennies entre les expérimentateurs et les théoriciens concernant l'angle de torsion COOC. En effet, après des années d'études théoriques, Oberhammer [52] a conclu que le diméthyl peroxyde est une petite molécule pour laquelle un nombre de calculs de haut niveau permet de prédire une structure erronée. Nous avons donc calculé le potentiel de torsion de cette molécule avec différentes méthodes et nous avons montré que le calcul MRCI conduit à une structure bien définie et unique, qui est la structure *trans*. Nous avons réussi alors à montrer que le désaccord entre les expérimentateurs et les théoriciens s'explique par une structure dynamique avec un mouvement de torsion très lent. Finalement, le dilemme de plus de trente ans concernant la structure du diméthyl peroxyde en phase gazeuse a été résolu et publié dans le journal PCCP.

La deuxième molécule étudiée dans cette thèse est le difluorure de dioxygène (FOOF) dont la structure est jugée très inhabituelle ce que le grand scientifique Schaefer III a appelé un "cauchemar pour les théoriciens". Dans cette partie, nous avons calculé la surface d'énergie potentielle de cette molécule et nous avons montré que la raison principale expliquant la difficulté de trouver des résultats précis, réside dans la planéité de cette surface proche de la configuration d'équilibre. La structure d'équilibre doit être donc moyennée par la vibration pour obtenir des longueurs de liaison précises qui sont en accord avec les données expérimentales à 0.01 Å. Le problème de longue date de cette molécule est finalement résolu et publié dans le journal PCCP.

La dernière étude élaborée dans cette thèse concerne les paramètres structuraux et le rôle de trois isomères de Cl_2O_2 dans la destruction de la couche d'ozone stratosphérique.

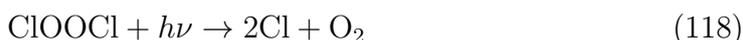
En effet, la structure d'équilibre des trois isomères de (Cl_2O_2), le peroxyde de chlore (ClOOCl), le chlorure de chloryle (ClClO_2) et chlorure chlorite (ClOClO), a été calculé avec différentes méthodes de haut niveau. La moyenne vibrationnelle est essentielle pour les deux molécules non-rigides, le peroxyde de chlore et le chlorure de chlore, qui effectuent un mouvement de torsion de grande amplitude. Concernant le chlorure de chloryle (ClClO_2), la structure d'équilibre peut se comparer directement avec les données expérimentales parce que cette molécule est rigide contrairement aux autres molécules.

Les effets de la corrélation core-valence et les effets relativistes sont très importants pour améliorer les résultats et avoir plus de précision. En effet, nous avons montré que les effets relativistes doivent être inclus dans les calculs pour obtenir des longueurs de liaison bien précises. Par contre, les effets de la corrélation électronique sont importants pour améliorer l'énergie électronique absolue.

D'autres tâches ont été réalisées dans cette partie incluant le calcul des spectres UV de trois isomères dont le but est de montrer les différents mécanismes de décomposition à différentes longueurs d'ondes λ dans la stratosphère.

Pour le peroxyde de chlore (ClOOCl), nous avons montré deux canaux de photodissociation :

1. La molécule ClOOCl se dissocie en :

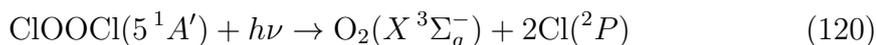


2. La molécule ClOOCl se dissocie en :

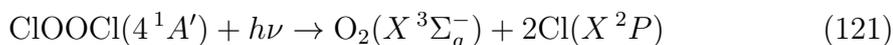


Pour le premier canal $2\text{Cl} + \text{O}_2$, nous avons distingué trois mécanismes de décomposition :

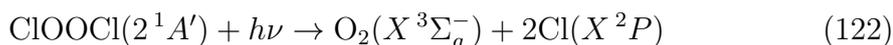
1. La molécule ClOOCl se dissocie de manière concertée et synchrone. En effet, les deux atomes de chlore se libèrent en même temps de manière symétrique.



2. La molécule ClOOCl se décompose de manière concertée et asynchrone. En effet, les deux atomes de chlore se libèrent en même temps mais de manière asymétrique.

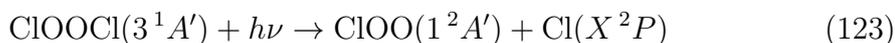


3. La molécule ClOOCl se décompose de manière non-concertée et asynchrone.



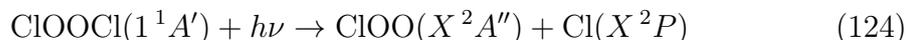
Concernant, le deuxième canal $\text{ClOO} + \text{Cl}$, deux mécanismes de décomposition sont possibles :

1. La molécule ClOOCl se dissocie en :



Le chloroperoxyde (ClOO) se forme dans le premier état excité ($1^2A'$) et il peut se décomposer en $\text{O}_2 + \text{Cl}$, parce que cet état est dissociatif. Donc, le chloroperoxyde participe aussi à la destruction de la couche d'ozone.

2. La molécule ClOOCl se décompose en :



Le chloroperoxyde ne se décompose pas ici parce qu'il se forme dans l'état fondamental, mais il pourrait en principe se dissocier après l'absorption d'un autre photon UV.

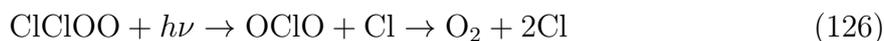
Concernant le chlorure de chloryle (ClClOO), nous avons montré qu'à $\lambda = 317$ nm cette molécule se décompose en $\text{OClO}(B^2A_1) + \text{Cl}(^2P)$. Comme le OClO se forme dans l'état B^2A_1 (état dissociatif), il peut se décomposer en $\text{O}_2 + \text{Cl}$. Ce signifie que le chlorure de chloryle (ClClO_2) contribue catalytiquement à l'appauvrissement de la couche d'ozone.

A propos du chlorure chlorite (ClOClO), nous avons montré que cette molécule, à $\lambda = 261$ nm, se décompose en deux molécules d'oxyde de chlore (ClO) et à $\lambda = 419$ nm, elle se décompose en dioxyde de chlore ClO_2 et un atome de chlore Cl .

La conversion de l'ozone en dioxygène, $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$, est catalysée si les deux atomes de chlore qui forment initialement la molécule de ClO



sont finalement libérés. Nous avons donc pu conclure que les deux isomères, chlorure chlorite et chlorure de chloryle, contribuent catalytiquement à l'appauvrissement de la couche d'ozone.



Ce qui est considéré comme une nouvelle découverte de cette thèse.

Au cours de cette thèse, nous avons réussi à résoudre des problèmes non résolus depuis trente ans concernant les structures des molécules suivantes : le diméthyl peroxyde (CH_3OOCH_3), le difluorure de dioxygène (FOOF) et le peroxyde de chlore (ClOOCl). Ces travaux sont publiés dans le journal PCCP et ont été présentés en neuf posters scientifiques et quatre communications orales dans des nombreux congrès internationaux très enrichissants intellectuellement.

Production scientifique

Publications Scientifiques

1. O. FERCHICHI, N. Derbel, T. Cours and A. Alijah, Dichlorine peroxide (ClOOCl), chloryl chloride (ClCl(O)O) and chlorine chlorite (ClOClO) : very accurate *ab initio* structures and actinic degradation, Phys. Chem. Chem. Phys. 22, 4059-4071 (2020) IF :4.12.
2. O. FERCHICHI, A. Alijah, N. Jaidane, T. Cours and N. Derbel, Accurate theoretical characterization of dioxygen difluoride : a problem resolved, Phys. Chem. Chem. Phys. 20, 11826-11832 (2018) IF :4.12.
3. O. FERCHICHI, N. Derbel, N.-E. Jaidane, T. Cours and A. Alijah, The gas-phase structure of dimethyl peroxide, Phys. Chem. Chem. Phys. 19, 21500-21506 (2017). IF :4.12.

Communications Orales

1. Caractérisation théorique du peroxyde de chlore (ClOOCl) : structure et spectre, OLFA FERCHICHI, Najoua Derbel, Thibaud Cours, Alexander Alijah, Réseau de Chimie Théorique du Grand Est, 21-22 Novembre, STRASBOURG, FRANCE, 2019.
2. Analyse structurale *ab initio* des molécules peroxydes : CH₃OOCH₃ et ClOOCl, OLFA FERCHICHI, Najoua Derbel, Nejm-Eddine Jaidane, Thibaud Cours, Alexander Alijah, Spectroscopy and Dynamics of Ozone and Related Atmospheric Species, 04/10 - 06/10, REIMS, FRANCE, 2017.
3. Étude *ab initio* des propriétés structurales du diméthyl peroxyde CH₃OOCH₃, OLFA FERCHICHI, Najoua Derbel, Nejm-Eddine Jaidane, Thibaud Cours, Alexander Alijah, Société Tunisienne de Physique, 18/03 au 21/03, HAMMAMET, TUNISIE, 2017.
4. Étude des propriétés structurales et spectroscopiques des peroxydes au niveau *ab initio*, OLFA FERCHICHI, Najoua Derbel, Nejm-Eddine Jaidane, Thibaud Cours, Alexander Alijah, Réseau de Chimie Théorique du Grand Est, 08-09 Juin 2017, BESANÇON, FRANCE, 2017.

Posters Scientifiques

1. The study of structural and spectroscopic parameters of chlorine peroxide (ClOOCl), OLFA FERCHICHI, Najoua Derbel, Thibaud Cours, Alexander Alijah, the 26th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy (HRMS), 26-30 Aout, DIJON, FRANCE, 2019.
2. Theoretical investigation of dichlorine peroxide, OLFA FERCHICHI, Najoua Derbel, Thibaud Cours, Alexander Alijah, High Resolution Molecular Spectroscopy (HighRus-2019), 1-5 July, NIZHNY NOVGOROD, RUSSIA, 2019.

3. Caractérisation chimique quantique du difluorure de dioxygène F₂O₂, OLFA FERCHICHI, Alexander Alijah, Nejm-Eddine Jaidane, Thibaud Cours and Najoua Derbel, the 25th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy (HRMS), 03/09 au 07/09, BILBAO, ESPAGNE, 2018.
4. Caractérisation théorique précise du difluorure de dioxygène : un problème résolu, OLFA FERCHICHI, Alexander Alijah, Nejm-Eddine Jaidane, Thibaud Cours and Najoua Derbel, 16Th International Congress of Quantum Chemistry (ICQC), 18/06 au 23/06, MENTON, FRANCE, 2018.
5. Analyse structurale du difluorure de dioxygène F₂O₂, OLFA FERCHICHI, Alexander Alijah, Nejm-Eddine Jaidane, Thibaud Cours and Najoua Derbel, JTMS2018, ENS Paris, 24/05 au 25/05, PARIS, FRANCE, 2018.
6. Structures dynamiques des composés peroxy, OLFA FERCHICHI, Najoua Derbel, Nejm-Eddine Jaidane, Thibaud Cours, Alexander Alijah, Dynamique Quantique, 18/11 au 20/11, SOUSSE, TUNISIE, 2017.
7. La structure en phase gazeuse du diméthyl peroxyde, OLFA FERCHICHI, Najoua Derbel, Nejm-Eddine Jaidane, Thibaud Cours, Alexander Alijah, New Avenues in Molecular Theories : From the Lab to Beyond the Earth. 31/08 au 06/09, BELGRADE, SERBIE, 2017.
8. Analyse structurale du diméthyl peroxyde CH₃OOCH₃, OLFA FERCHICHI, Najoua Derbel, Nejm-Eddine Jaidane, Thibaud Cours, Alexander Alijah, Quantum Africa 4 . 30/04 au 05/05. GAMMARTH, TUNISIE, 2017.
9. Le potentiel de torsion du diméthyl peroxyde CH₃OOCH₃, OLFA FERCHICHI, Najoua Derbel, Nejm-Eddine Jaidane, Thibaud Cours, Alexander Alijah, Enquêtes sur les Systèmes Biomoléculaires : Interaction entre la Théorie et l'expérience, 25/11 au 26/11, SOUSSE, TUNISIE, 2016

Références

- [1] P. J. Crutzen. The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 96(408) :320–325, 1970.
- [2] M. J. Molina and F. S. Rowland. Stratospheric sink for chlorofluoromethanes : chlorine atom-catalysed destruction of ozone. *Nature*, 249 :810–812, 1974.
- [3] J. Van Houten. A century of chemical dynamics traced through the Nobel prizes. 1995 : Paul Crutzen, Sherwood Rowland, and Mario Molina. *Journal of Chemical Education*, 79(10) :1182, 2002.
- [4] H. Oberhammer. Gas phase structures of peroxides : Experiments and computational problems. *ChemPhysChem*, 16 :282–290, 2015.
- [5] E. Schrödinger. Quantisierung als Eigenwertproblem. *Annalen der Physik*, 385(13) :437–490, 1926.
- [6] M. Born and R. Oppenheimer. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, 84 :457–484, 1927.
- [7] D. R. Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24(1) :89–110, 1928.
- [8] D. R. Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part II. Some results and discussion. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24(1) :111–132, 1928.
- [9] W. Pauli. Concerning the influence of the equilibrium ability of the electron mass on the Zeeman effect. *Zeitschrift für Physik*, 31 :373–385, 1925.
- [10] V. Fock. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 61(1) :126–148, Jan 1930.
- [11] C. Møller and M. S. Plesset. Note on an approximation treatment for many-electron systems. *Physical Review*, 46 :618–622, Oct 1934.
- [12] J. Čížek. On the correlation problem in atomic and molecular systems. calculation of wavefunction components in Ursell-type expansion using quantum-field theoretical methods. *The Journal of Chemical Physics*, 45(11) :4256–4266, 1966.
- [13] J. Čížek and J. Paldus. Coupled cluster approach. *Physica Scripta*, 21(3-4) :251–254, Jan 1980.
- [14] H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, et al. Molpro, version 2010.1, a package of ab initio programs, 2010. see <http://www.molpro.net>.
- [15] E. A. Hylleraas. Neue Berechnung der Energie des Heliums im Grundzustande, sowie des tiefsten Terms von Ortho Helium. *Zeitschrift für Physik*, 54(5) :347–366, May 1929.
- [16] W. Kutzelnigg and W. Klopper. Wave functions with terms linear in the inter-electronic coordinates to take care of the correlation cusp. I. General theory. *The Journal of Chemical Physics*, 94(3) :1985–2001, 1991.
- [17] C. C. J. Roothaan. New developments in molecular orbital theory. *Reviews of Modern Physics*, 23 :69–89, Apr 1951.
- [18] H.-J. Werner and P. J. Knowles. A second order multiconfiguration SCF procedure with optimum convergence. *The Journal of Chemical Physics*, 82(11) :5053–5063, 1985.

- [19] H.-J. Werner and P. J. Knowles. An efficient internally contracted multiconfiguration-reference configuration interaction method. *The Journal of Chemical Physics*, 89(9) :5803–5814, 1988.
- [20] P. E. M. Siegbahn, J. Almlöf, A. Heiberg, and B. O. Roos. The complete active space SCF (CASSCF) method in a Newton-Raphson formulation with application to the HNO molecule. *The Journal of Chemical Physics*, 74(4) :2384–2396, 1981.
- [21] P. E. M. Siegbahn. The externally contracted CI method applied to N₂. *International Journal of Quantum Chemistry*, 23(6) :1869–1889, 1983.
- [22] J. H. Van Lenthe, J. G. C. M. Duijneveldt-Van Devan Rijdt, and F. B. Van Duijneveldt. *Weakly Bonded Systems*, pages 521–566. John Wiley & Sons, Ltd, 2007.
- [23] S. F. Boys and A. C. Egerton. Electronic wave functions - I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 200(1063) :542–554, 1950.
- [24] K. A. Peterson, D. E. Woon, and T. H. Dunning. Benchmark calculations with correlated molecular wave functions. IV. The classical barrier height of the H + H₂ → H₂ + H reaction. *The Journal of Chemical Physics*, 100(10) :7410–7415, 1994.
- [25] K. A. Peterson, D. E. Woon, and T. H. Dunning. Benchmark calculations with correlated molecular wave functions. *The Journal of Chemical Physics*, 100(10) :7410–7415, 1994.
- [26] D. Feller and J. A. Sordo. A CCSDT study of the effects of higher order correlation on spectroscopic constants. I. first row diatomic hydrides. *The Journal of Chemical Physics*, 112(13) :5604–5610, 2000.
- [27] L. H. Thomas. The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23(5) :542–548, 1927.
- [28] E. Fermi. Statistical method to determine some properties of atoms. *Rendiconti Accademia Nazionale dei Lincei*, 6(602–607) :5, 1927.
- [29] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136 :B864–B871, Nov 1964.
- [30] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140 :A1133–A1138, Nov 1965.
- [31] M. J. Buehler, H. Tang, A. C. T. van Duin, and W. A. Goddard. Threshold crack speed controls dynamical fracture of silicon single crystals. *Physical Review Letters*, 99 :165502, Oct 2007.
- [32] A. D. Becke. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7) :5648–5652, 1993.
- [33] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37 :785–789, Jan 1988.
- [34] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, and K. Burke. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. *The Journal of Chemical Physics*, 105(22) :9982–9985, 1996.
- [35] A. D. Becke. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7) :5648–5652, 1993.

- [36] C. Adamo and V. Barone. Toward chemical accuracy in the computation of NMR shieldings : the PBE0 model. *Chemical Physics Letters*, 298(1) :113 – 119, 1998.
- [37] Y. Zhao, N. E. Schultz, and D. G. Truhlar. Exchange-correlation functional with broad accuracy for metallic and nonmetallic compounds, kinetics, and noncovalent interactions. *The Journal of Chemical Physics*, 123(16) :161103, 2005.
- [38] Y. Zhao and D. G. Truhlar. Exploring the limit of accuracy of the global hybrid meta density functional for main-group thermochemistry, kinetics, and noncovalent interactions. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 4(11) :1849–1868, 2008. PMID : 26620329.
- [39] Y. Zhao and D. G. Truhlar. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements : two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theoretical Chemistry Accounts*, 120(1) :215–241, May 2008.
- [40] A. A. Adesokan, E. Fredj, E. C. Brown, and R. B. Gerber. Anharmonic vibrational frequency calculations of 5,6-dihydrouracil and its complex with water : testing improved semiempirical potentials for biological molecules. *Molecular Physics*, 103(11-12) :1505–1520, 2005.
- [41] A. V. Jackson and C. N. Hewitt. Atmosphere Hydrogen Peroxide and Organic Hydroperoxides : A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 29(2) :175–228, April 1999. 00075.
- [42] J. Guo, A. Tilgner, C. Yeung, Z. Wang, P. K. K. Louie, C. W. Y. Luk, Z. Xu, C. Yuan, Y. Gao, S. Poon, H. Herrmann, S. Lee, K. S. Lam, and T. Wang. Atmospheric peroxides in a polluted subtropical environment : Seasonal variation, sources and sinks, and importance of heterogeneous processes. *Environmental Science & Technology*, 48(3) :1443–1450, 2014.
- [43] K. O. Christe. The vibrational spectra of dimethyl peroxides. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular Spectroscopy*, 27(3) :463–472, 1971.
- [44] K. Kimura and K. Osafune. Photoelectron spectroscopic study of skew compounds. III. N,N'-dimethylhydrazine, dimethyl peroxide, and dimethyl disulfide. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 48(9) :2421–2427, 1975.
- [45] P. Rademacher and W. Elling. Photoelektronenspektren und Konformationen von Peroxiden und Ozoniden. *Liebigs Annalen der Chemie*, 1979(10) :1473–1482, 1979.
- [46] B. Haas and H. Oberhammer. Gas-phase structure of dimethyl peroxide. *Journal of the American Chemical Society*, 106(21) :6146–6149, October 1984. 00063.
- [47] R. A. Bair and W. A. Goddard III. Ab initio studies of the structures of peroxides and peroxy radicals. *Journal of the American Chemical Society*, 104(10) :2719–2724, 1982.
- [48] R. D. Bach, P. Y. Ayala, and H. B. Schlegel. A reassessment of the bond dissociation energies of peroxides. An ab initio study. *Journal of the American Chemical Society*, 118(50) :12758–12765, 1996.
- [49] H. Oberhammer. Molecular structures and conformations : Experiment and theory. *Journal of Computational Chemistry*, 19(2) :123–128, 1998.
- [50] S. Tonmumphean, V. Parasuk, and A. Karpfen. The torsional potential of dimethyl peroxide : Still a difficult case for theory. *The Journal of Physical Chemistry A*, 106(2) :438–446, January 2002.

- [51] G. S. Maciel, A. C. P. Bitencourt, M. Ragni, and V. Aquilanti. Alkyl peroxides : Effect of substituent groups on the torsional mode around the O–O bond. *International Journal of Quantum Chemistry*, 107(14) :2697–2707, 2007.
- [52] H. Oberhammer. Gas phase structures of peroxides : Experiments and computational problems. *ChemPhysChem*, 16(2) :282–290, February 2015.
- [53] G. Schaftenaar and J. Noordik. Molden : a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures*. *Journal of Computer-Aided Molecular Design*, 14(2) :123–134, Feb 2000.
- [54] M. E. B. Bell and J. Laane. Normal coordinate analyses of dimethyl peroxides. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular Spectroscopy*, 28(11) :2239–2245, November 1972.
- [55] R. D. Dennington, T. A. Keith, J. M. Millam, et al. Gaussview 5.0. 8. *Gaussian Inc*, 340, 2008.
- [56] G. S. Maciel, A. C. P. Bitencourt, M. Ragni, and V. Aquilanti. Studies of the dynamics around the O–O bond : Orthogonal local modes of hydrogen peroxide. *Chemical Physics Letters*, 432(4–6) :383–390, 2006.
- [57] B. R. Johnson. New numerical methods applied to solving the one-dimensional eigenvalue problem. *The Journal of Chemical Physics*, 67(9) :4086–4093, 1977.
- [58] A. Alijah and G. Duxbury. Renner–Teller and spin-orbit interactions between the 1A_1 , 1B_1 and 3B_1 states of CH_2 . *Molecular Physics*, 70(4) :605–622, 1990.
- [59] C. M. Western. Pgopher : A program for simulating rotational, vibrational and electronic spectra. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 186 :221–242, 2017. Satellite Remote Sensing and Spectroscopy : Joint ACE-Odin Meeting, October 2015.
- [60] A. G. Streng. The oxygen fluorides. *Chemical Reviews*, 63(6) :607–624, 1963.
- [61] D. Feller and D. A. Dixon. Coupled cluster theory and multireference configuration interaction study of FO, F_2O , FO_2 , and FOOF. *The Journal of Physical Chemistry A*, 107 :9641–9651, 2003.
- [62] M. W. Chase. NIST-JANAF thermochemical tables for oxygen fluorides. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 25(2) :551–603, 1996.
- [63] E. Kraka, Z. Konkoli, D. Cremer, J. Fowler, and H. F. Schaefer. Difluorodioxirane : An unusual cyclic peroxide. *Journal of the American Chemical Society*, 118(43) :10595–10608, 1996.
- [64] R. H. Jackson. The microwave spectrum, structure, and dipole moment of dioxygen difluoride. *Journal of the Chemical Society*, pages 4585–4592, 1962.
- [65] L. Hedberg, K. Hedberg, P. G. Eller, and R. R. Ryan. Dioxygen difluoride : electron diffraction investigation of the molecular structure in the gas. *Inorganic Chemistry*, 27(2) :232–235, 1988.
- [66] W. R. Busing and H. A. Levy. Crystal and molecular structure of hydrogen peroxide : A neutron-diffraction study. *The Journal of Chemical Physics*, 42(9) :3054–3059, 1965.
- [67] P. A. Giguère and T. Srinivasan. The ground-state geometry of the H_2O_2 and D_2O_2 molecules. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 66(1) :168 – 170, 1977.

- [68] H. Kim, E. F. Pearson, and E. H. Appelman. Millimeterwave spectrum and structure of hypofluorous acid : HOF and DOF. *The Journal of Chemical Physics*, 56 :1–3, 1972.
- [69] L. Pierce, R. H. Jackson, and N. Dacianni. Centrifugal distortion effects in asymmetric rotor molecules. I. Quadratic potential constants and average structure of oxygen difluoride from the ground-state rotational spectrum. *The Journal of Chemical Physics*, 38 :730–739, 1963.
- [70] Y. Morino and S. Saito. Microwave spectrum of oxygen difluoride in vibrationally excited states; $v_1 - 2v_2$ Fermi resonance and equilibrium structure. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 19 :435–453, 1966.
- [71] C. M. Rohlfing and P. J. Hay. The structure and bonding of F_2O_2 . *The Journal of Chemical Physics*, 86(8) :4518–4522, 1987.
- [72] E. Kraka, Y. He, and D. Cremer. Quantum chemical descriptions of foof : the unsolved problem of predicting its equilibrium geometry. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(13) :3269–3276, 2001.
- [73] J. Koput. An ab initio study on the equilibrium structure and torsional potential energy function of hydrogen peroxide. *Chemical Physics Letters*, 236(4) :516–520, 1995.
- [74] O. Ferchichi, N. Derbel, N.-E. Jaidane, T. Cours, and A. Alijah. The gas-phase structure of dimethyl peroxide. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19 :21500–21506, 2017.
- [75] K. C. Kim and G. M. Campbell. The infrared spectrum and vibrational intensity of gaseous dioxygen difluoride (FOOF). *J. Mol. Structure*, 129 :263–270, 1985.
- [76] K. R. Loos, C. T. Goetschel, and V. A. Campanile. Dioxygen difluoride : Infrared spectrum, vibrational potential function, and bonding. *The Journal of Chemical Physics*, 52(9) :4418–4423, 1970.
- [77] P. H. Brodersen, P. Frisch, and H. J. Schumacher. Das Absorptionsspektrum des F_2O_2 . *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 37 :25–29, 1937.
- [78] A. D. Kirshenbaum and A. G. Streng. Molar extinction coefficients of liquid O_3F_2 , O_2F_2 , and O_3 in the visible range. *The Journal of Chemical Physics*, 35 :1440–1442, 1961.
- [79] P. P. Chegodaev and B. I. Tupikov. Pulsed photolysis of gaseous fluorine-oxygen mixtures : absorption spectra and kinetics. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 210 :647–649, 1973.
- [80] N. M. Matchuk, V. I. Tupikov, A. I. Malkova, and S. Y. Pshezhetskii. Electronic absorption spectra of O_2F and O_2F_2 in solutions of liquefied gases. *Optics and Spectroscopy*, 40 :14–18, 1976.
- [81] S. P. Sander, J. Abbatt, J. R. Barker, J. B. Burkholder, R. R. Friedl, D. M. Golden, R. E. Huie, C. E. Kolb, M. J. Kurylo, G. K. Moortgat, V. L. Orkin, and P. H. Wine. Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies. *JPL Publication 10-6*, 17 :1–523, 2010.
- [82] M. Barbatti, M. Ruckebauer, F. Plasser, J. Pittner, G. Granucci, M. Persico, and H. Lischka. Newton-X : a surface-hopping program for nonadiabatic molecular dynamics. *Wiley Interdisciplinary Reviews : Computational Molecular Science*, 4(1) :26–33, January 2014. 00069.

- [83] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox. Gaussian 09 Revision A.1. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [84] J. L. Lyman and R. Holland. Oxygen fluoride chemical kinetics. *The Journal of Physical Chemistry*, 92(26) :7232–7241, 1988.
- [85] M. J. Molina and F. S. Rowland. Stratospheric sink for chlorofluoromethanes : chlorine atom-catalysed destruction of ozone. *Nature*, 249(5460) :810–812, 1974.
- [86] J. J. Lin, A. F. Chen, and Y. T. Lee. UV photolysis of ClOOCl and the ozone hole. *Chemistry - An Asian Journal*, 6(7) :1664–1678, 2011.
- [87] L. T. Molina and M. J. Molina. Production of chlorine oxide (Cl_2O_2) from the self-reaction of the chlorine oxide (ClO) radical. *The Journal of Physical Chemistry*, 91(2) :433–436, 1987.
- [88] J. G. Anderson, D. W. Toohey, and W. H. Brune. Free radicals within the antarctic vortex : The role of CFCs in antarctic ozone loss. *Science*, 251(4989) :39–46, 1991.
- [89] S. Solomon. Stratospheric ozone depletion : A review of concepts and history. *Reviews of Geophysics*, 37(3) :275–316, 1999.
- [90] J. B. Burkholder, R. A. Cox, and A. R. Ravishankara. Atmospheric degradation of ozone depleting substances, their substitutes, and related species. *Chemical Reviews*, 115(10) :3704–3759, 2015. PMID : 25893463.
- [91] T. P. Canty, R. J. Salawitch, and D. M. Wilmouth. The kinetics of the ClOOCl catalytic cycle. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 121(22) :13768–13783, 2016.
- [92] A. L. Kaledin and K. Morokuma. An ab initio direct-trajectory study of the photodissociation of ClOOCl. *The Journal of Chemical Physics*, 113(14) :5750–5762, 2000.
- [93] M. Birk, R. R. Friedl, E. A. Cohen, H. M. Pickett, and S. P. Sander. The rotational spectrum and structure of chlorine peroxide. *The Journal of Chemical Physics*, 91(11) :6588–6597, 1989.
- [94] M. Ončák, L. Šišťík, and P. Slavíček. Can theory quantitatively model stratospheric photolysis? Ab initio estimate of absolute absorption cross sections of ClOOCl. *The Journal of Chemical Physics*, 133(17) :174303, 2010.
- [95] L. Horný, M. Quack, H. F. Schaefer III, and M. Willeke. Chlorine peroxide (Cl_2O_2) and its isomers : structures, spectroscopy, formation and thermochemistry. *Molecular Physics*, 114(7-8) :1135–1147, 2016.

- [96] M. H. Matus, M. T. Nguyen, D. A. Dixon, K. A. Peterson, and J. S. Francisco. ClClO_2 is the most stable isomer of Cl_2O_2 . Accurate coupled cluster energetics and electronic spectra of Cl_2O_2 isomers. *The Journal of Physical Chemistry A*, 112(40) :9623–9627, 2008. PMID : 18778040.
- [97] H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, et al. Molpro, version 2019.1, a package of ab initio programs, 2019. see <http://www.molpro.net>.
- [98] M. Douglas and N. M. Kroll. Quantum electrodynamical corrections to the fine structure of helium. *Annals of Physics*, 82(1) :89 – 155, 1974.
- [99] J. S. Francisco. Internal rotational barriers of ClOOCl . *The Journal of Chemical Physics*, 103(20) :8921–8923, 1995.
- [100] O. Ferchichi, A. Alijah, T. Cours, N.-E. Jaidane, and N. Derbel. Accurate theoretical characterization of dioxygen difluoride : a problem resolved. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20 :11826–11832, 2018.
- [101] J. Jacobs, M. Kronberg, H. S. Mueller, and H. Willner. An experimental study on the photochemistry and vibrational spectroscopy of three isomers of Cl_2O_2 isolated in cryogenic matrixes. *Journal of the American Chemical Society*, 116(3) :1106–1114, 1994.
- [102] J. B. Burkholder, J. J. Orlando, and C. J. Howard. Ultraviolet absorption cross sections of chlorine oxide (Cl_2O_2) between 210 and 410 nm. *The Journal of Physical Chemistry*, 94(2) :687–695, 1990.
- [103] V. Ferracci and D. M. Rowley. Kinetic and thermochemical studies of the $\text{ClO} + \text{ClO} + \text{M} \rightleftharpoons \text{Cl}_2\text{O}_2 + \text{M}$ reaction. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12 :11596–11608, 2010.
- [104] K. J. Huder and W. B. DeMore. Absorption cross sections of the ClO dimer. *J. Phys. Chem.*, 99(12) :3905–3908, 1995.
- [105] F. D. Pope, J. C. Hansen, K. D. Bayes, R. R. Friedl, and S. P. Sander. Ultraviolet absorption spectrum of chlorine peroxide, ClOOCl . *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(20) :4322–4332, 2007. PMID : 17474723.
- [106] J. B. Burkholder, S. P. Sander, J. P. D. Abbatt, J. R. Barker, R. E. Huie, C. E. Kolb, M. J. Kurylo, V. L. Orkin, D. M. Wilmouth, and P. H. Wine. Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies : evaluation number 18. Technical report, Pasadena, CA : Jet Propulsion Laboratory, National Aeronautics and Space Administration, 2015.
- [107] R. Peverati and D. G. Truhlar. Quest for a universal density functional : the accuracy of density functionals across a broad spectrum of databases in chemistry and physics. *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 372(2011) :20120476, 2014.
- [108] N. Mardirossian and M. Head-Gordon. Thirty years of density functional theory in computational chemistry : an overview and extensive assessment of 200 density functionals. *Molecular Physics*, 115(19) :2315–2372, 2017.
- [109] K. B. Wiberg. A scheme for strain energy minimization. Application to the cycloalkanes. *Journal of the American Chemical Society*, 87 :1070–1078, 1965.
- [110] A. Toniolo, G. Granucci, S. Inglese, and M. Persico. Theoretical study of the photodissociation dynamics of ClOOCl . *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3 :4266–4279, 2001.

- [111] T. A. Moore, M. Okumura, J. W. Seale, and T. K. Minton. UV photolysis of ClOOCl. *The Journal of Physical Chemistry A*, 103(12) :1691–1695, 1999.
- [112] H. S. P. Mueller and H. Willner. Synthesis and properties of chloryl chloride, ClClO₂. *Inorganic Chemistry*, 31(12) :2527–2534, 1992.
- [113] K. A. Peterson and H.-J. Werner. Multireference configuration interaction calculations of the low-lying electronic states of ClO₂. *The Journal of Chemical Physics*, 96(12) :8948–8961, 1992.
- [114] H. S. P. Müller, E. A. Cohen, and D. Christen. The rotational spectrum of chloryl chloride, ClClO₂, in its ground vibrational state. *The Journal of Chemical Physics*, 110(24) :11865–11875, 1999.
- [115] K. Johnsson, A. Engdahl, J. Koelm, J. Nieminen, and B. Nelander. The ClOClO, BrOClO, and IOClO molecules and their photoisomerization. A matrix isolation study. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(12) :3902–3904, 1995.

Résumé : Les travaux présentés dans ce manuscrit sont consacrés à l'étude des paramètres structuraux et des spectres IR et UV des trois peroxydes défiant toute description théorique précise pendant plus que trente ans. Le premier résultat atteint dans cette thèse montre que le désaccord entre les expérimentateurs et les théoriciens concernant l'angle de torsion COOC de diméthyl peroxyde s'explique par une structure dynamique avec un mouvement de torsion très lent. Une deuxième étude a été réalisée sur la molécule FOOF pour laquelle les théoriciens ont échoué pendant des décennies à obtenir la bonne structure d'équilibre. Nous avons alors réussi de montrer que la vraie raison est liée à la planéité de la surface d'énergie potentielle, conduisant à des mouvements de grande amplitude. La structure d'équilibre doit être donc moyennée par la vibration pour obtenir des longueurs de liaison précises. La dernière étude est menée sur le peroxyde de chlore, ClOOCl, l'une des molécules clés contribuant à l'appauvrissement de l'ozone stratosphérique. Le premier résultat montre que la structure de ClOOCl doit être moyennée par la vibration tout en incluant les effets de la corrélation core-valence et les effets relativistes pour améliorer les résultats et avoir plus de précision. Le deuxième résultat prouve que la décomposition de ClOOCl en $O_2 + 2Cl$ sur les surfaces de l'état excité ne se produit pas en deux étapes, mais suit un mécanisme concerté. Finalement, nous avons démontré que les isomères ClClOO et ClOCIO contribuent également à la destruction catalytique de l'ozone. Ces résultats constituent alors une nouvelle découverte sans précédent.

Mots-clés : Peroxyde, Spectre UV, Paramètres structuraux, Méthodes ab initio, DFT, Photochimie, Appauvrissement de l'Ozone Stratosphérique

Study of the structural and spectroscopic properties of peroxides at the

DFT and ab initio levels

Abstract: This PhD research is devoted to the study of the structural parameters and the IR and UV spectra of three peroxides which have been challenging scientists for many decades. The first result achieved in this thesis shows that the disagreement between experimentalists and theorists concerning the COOC torsional angle of dimethyl peroxide could be explained by a dynamic structure with a very slow torsional movement. A second study was carried out on the FOOF molecule for which theorists had failed, for decades, to obtain an accurate equilibrium structure. We successfully demonstrated that the true reason is related to the flatness of the potential energy surface, leading to large-amplitude motions. The equilibrium structure must therefore be averaged vibrationally to obtain accurate bond lengths. The last study concerns chlorine peroxide, ClOOCl, one of the key molecules contributing to stratospheric ozone depletion. The first result shows that the structure of ClOOCl not only needs to be averaged vibrationally but that core-valence correlation and relativistic effects must also be accounted for. The second result proves that the decomposition of ClOOCl into $O_2 + 2Cl$ on excited state surfaces does not occur in two steps, but follows a concerted mechanism. It has finally been demonstrated that the isomers ClClOO and ClOCIO also contribute to the catalytic destruction of ozone. These results represent a completely new and unprecedented discovery.

Key Words: Peroxide, UV Spectra, Structural Parameters, ab initio Methods, DFT, Photochemistry, Stratospheric Ozone Depletion

Discipline : Physique

Spécialité : Physique moléculaire

Université de Reims Champagne-Ardenne
Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique (GSMA),
UMR CNRS 7331, UFR Sciences Exactes et Naturelles
Moulin de la Housse, Bt. 6, BP 1039
51687 Reims Cedex 2 - FRANCE

