



HAL
open science

Polymérisation de H₂ (s) sous pression - Caractérisation topologique des liaisons chimiques

Vanessa Riffet, Vanessa Labet, Julia Contreras-García

► To cite this version:

Vanessa Riffet, Vanessa Labet, Julia Contreras-García. Polymérisation de H₂ (s) sous pression - Caractérisation topologique des liaisons chimiques. RCTF 2016 (15ème édition des Rencontres de Chimistes Théoriciens Francophones), Jun 2016, Lyon, France. hal-01611689

HAL Id: hal-01611689

<https://hal.sorbonne-universite.fr/hal-01611689>

Submitted on 6 Oct 2017

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

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

Polymérisation de H₂(s) sous pression

Caractérisation topologique des liaisons chimiques

Vanessa RIFFET,² Vanessa LABELT,¹ Julia CONTRERAS-GARCIA²

Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, CNRS, Paris, France

¹ Laboratoire MONARIS (UMR 8233) ; ² Laboratoire LCT (UMR 7616)

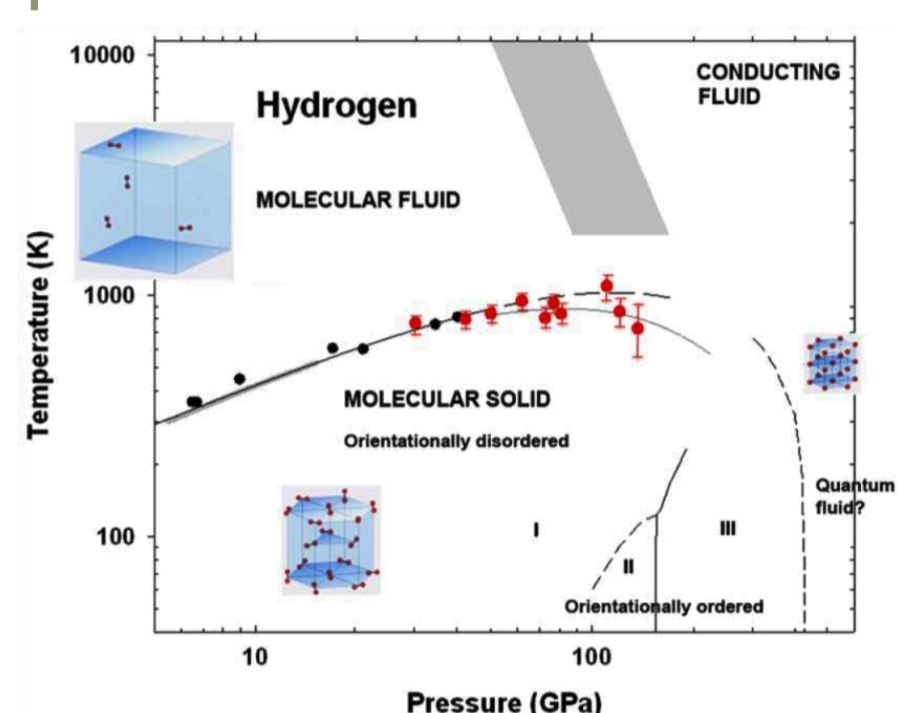
1. Contexte

A. Solides moléculaires en général

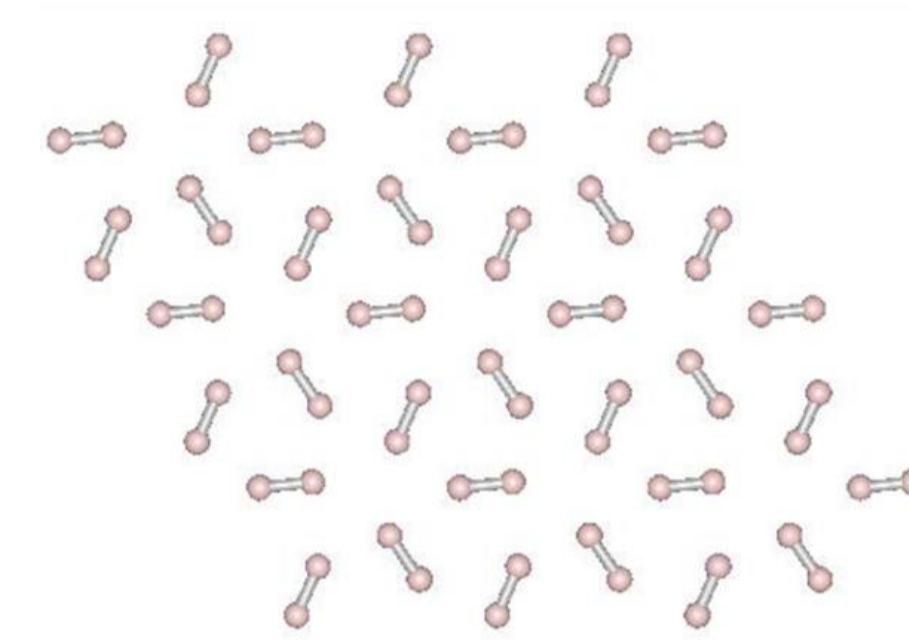
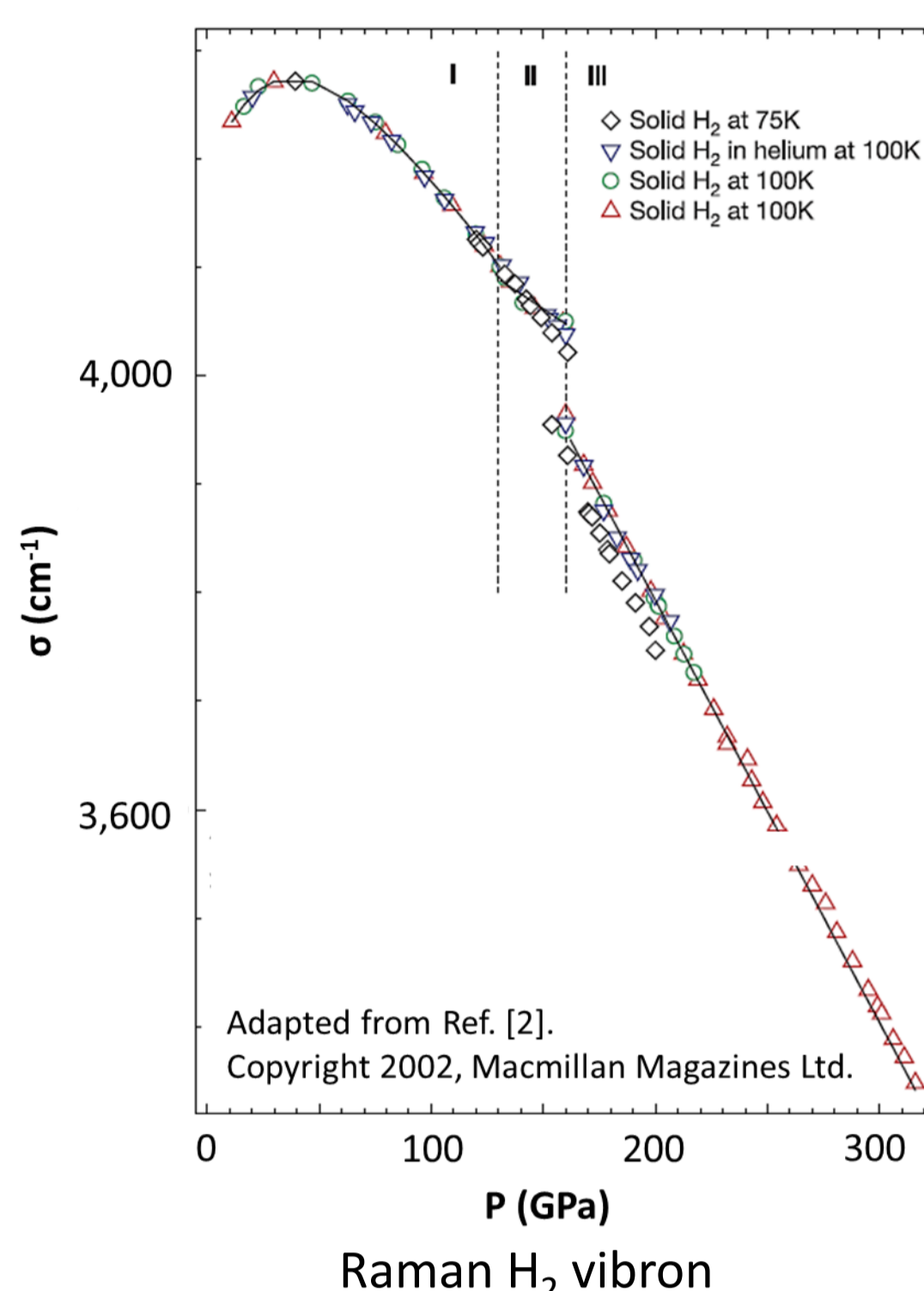
- Lorsque la pression $P \nearrow$
 - Les distances intermoléculaires \searrow
 - La coordinence des atomes \nearrow (*polymérisation*)
 - Les liaisons covalentes se contractent

B. Cas de l'hydrogène en particulier

- H(s) **monoatomique** serait supraconducteur à haute T.
- Expérimentalement, le **vibron Raman** de mol. H₂ est présent à $P > 320$ GPa, bien que sa fréquence caractéristique soit plus basse (voir figure)



Reprinted with permission from Ref. [1].
Copyright 2010, Taylor & Francis.

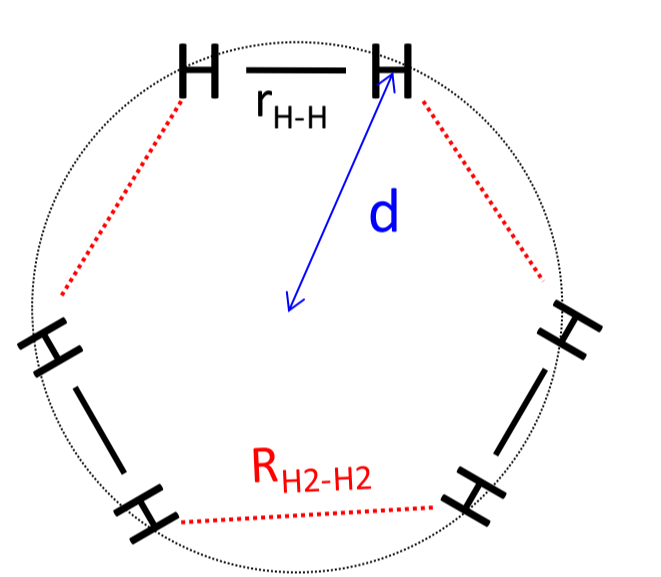


Modèle structural proposé [3] pour la phase III de l'hydrogène (Groupe C2/c – empilement ABCDA)

2. Objectifs

- Etudier en détails le processus de **polymérisation**
- Déterminer **quand / comment** les molécules H₂ perdent leur intégrité.

3. Système étudié



« Motif » présent dans de nombreux modèles structuraux proposés pour H₂(s)

- Symétrie D_{3h} imposée
- d imposée ; r_{H-H} et $R_{H_2-H_2}$ optimisées
- Pression $P \nearrow$ modélisée par rayon $d \searrow$

Même comportement qualitatif de r_{H-H} et $R_{H_2-H_2}$ que le solide 3D [4]

$$2\pi d = 6(r_s a_0)$$

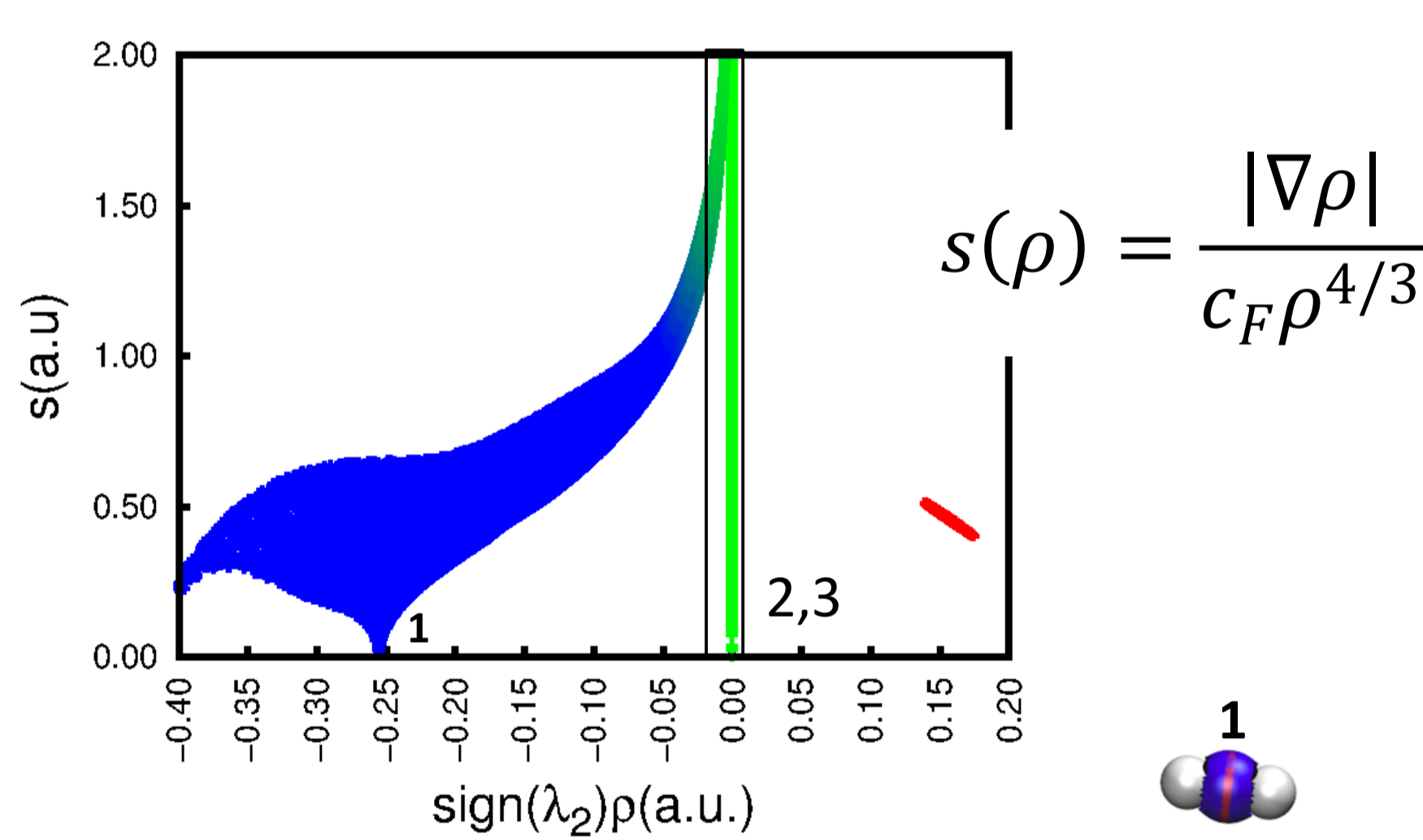
⇒ Modèle adéquate pour étudier la polymérisation induite par P

4. Méthodologie

- Optimisation sous contrainte par DFT (B3LYP/6-311++G(d,p))
- Analyse des interactions par des méthodes topologiques : ELF et surtout NCI [5]
 - Identification des types d'interactions présentes
 - Évolution de leur force avec d
 - Comparaison par rapport à une molécule H₂ isolée adaptée en longueur
 - Décomposition du volume d'interaction en une contribution attractive et une contribution répulsive

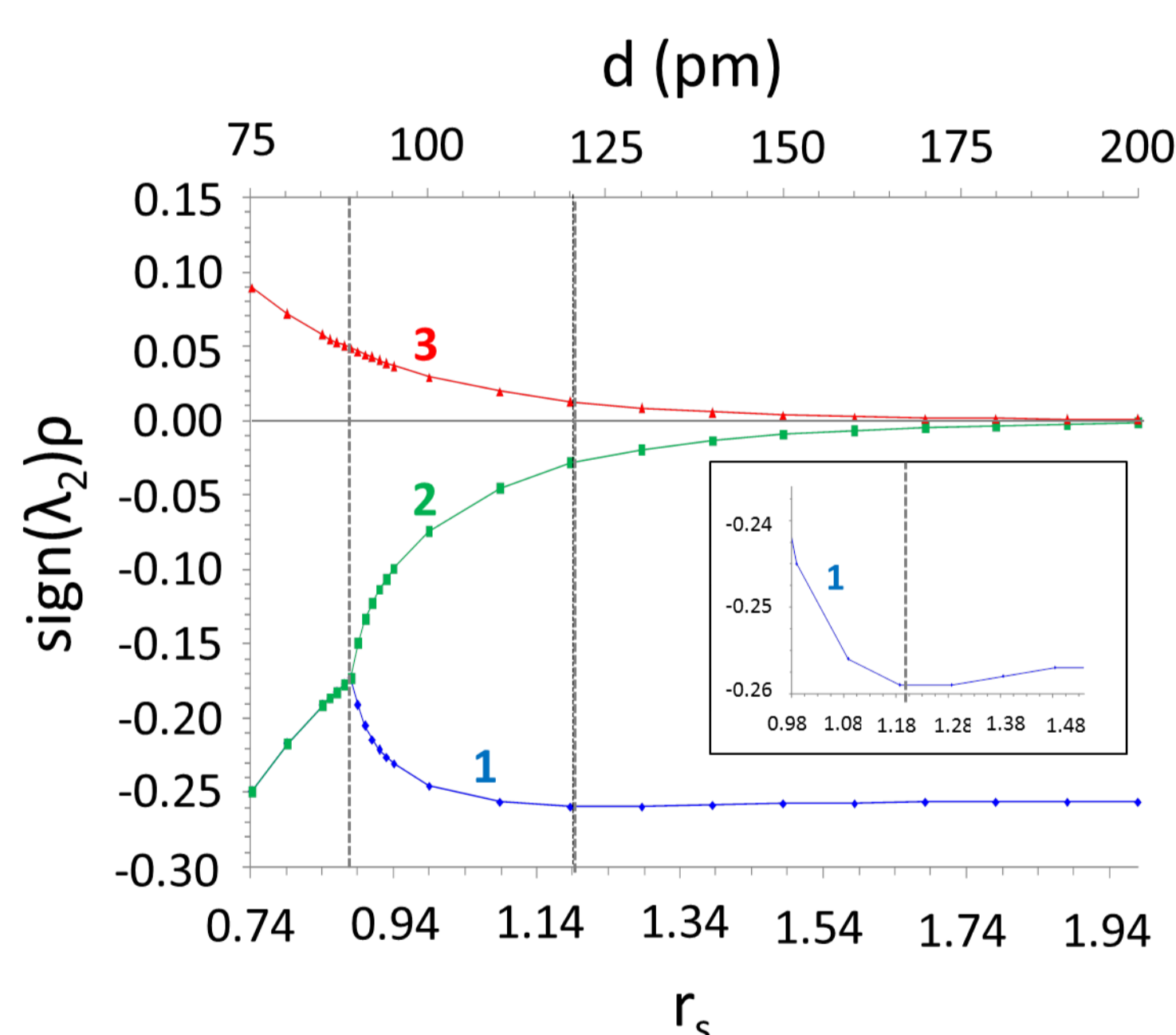
5. Résultats

A. Types d'interactions (NCI)



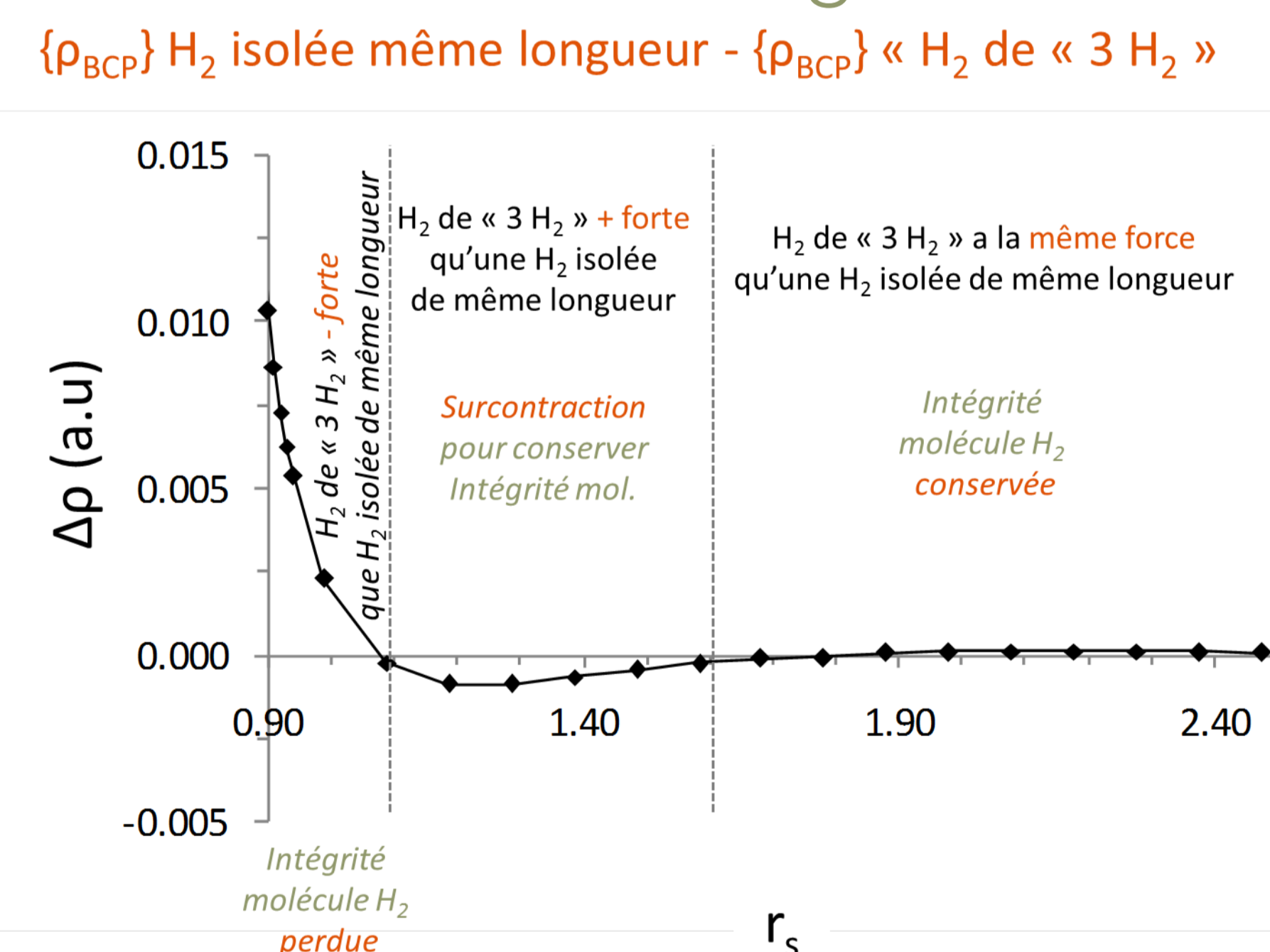
- Liaison **covalente**
- Interaction **vdW attractive**
- Interaction **vdW répulsive**

B. Evolution de leur force

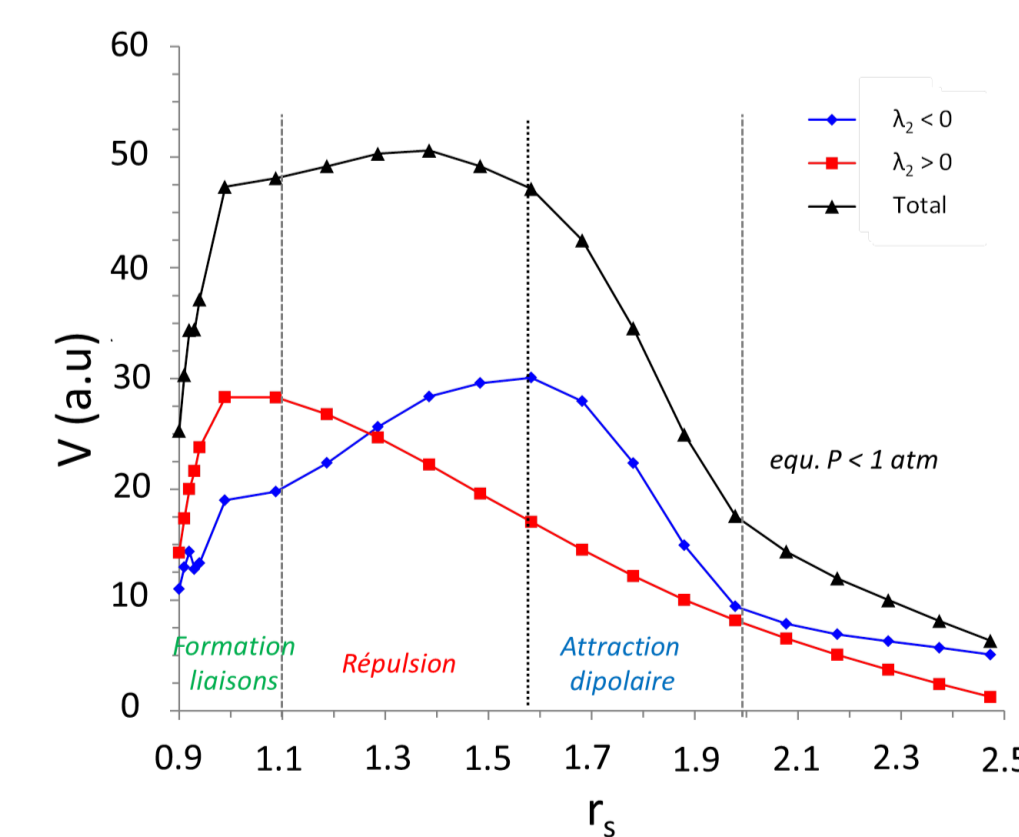


- Renforcement int. 2 et 3 lorsque $r_s/d \searrow$
- Force int. 1 \searrow puis \nearrow puis \searrow
- $r_s < 0.90$: plus de différence entre interactions 1 et 2 : **polymérisation terminée.**

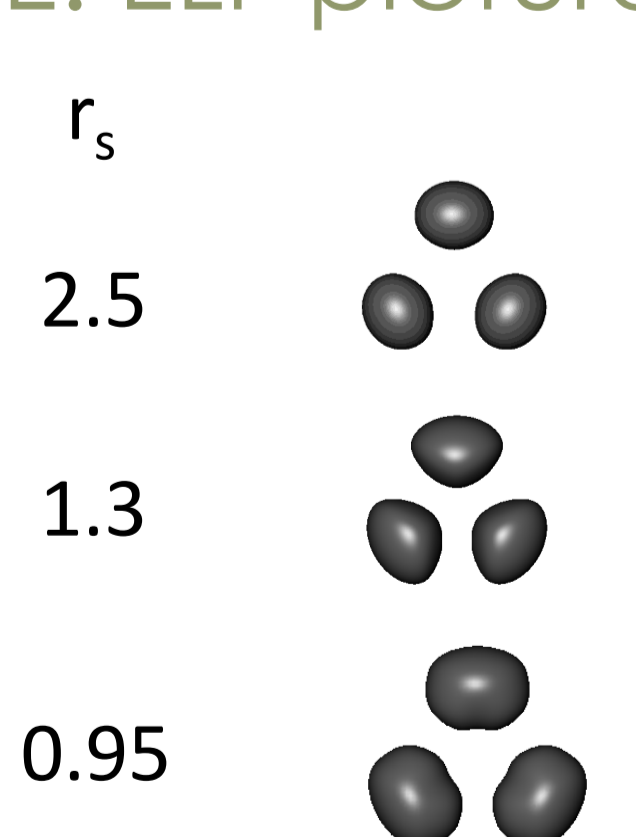
C. Comparaison à H₂ isolée de même longueur



D. Vol. d'interaction



E. ELF picture



6. Conclusions

Polymérisation en **3 étapes successives** :

- Attraction dipolaire** : Les H₂ se voient et se contractent légèrement. Force identique à celle de mol. H₂ isolées de même longueur.
- Répulsion** : Les H₂ continuent de se contracter. Liaisons H-H plus fortes que dans une H₂ isolée de même longueur.
- Formation de liaisons** : Les H₂ s'allongent. Liaisons H-H plus faibles que dans une H₂ isolée de même longueur

Pdt ces 3 étapes, les interactions intermoléculaires se renforcent.

Rque : Au cours de réaction chimique, la zone du TS est généralement associée à un vol. d'interaction élevé.

Références

- [1] R. J. Hemley, High Press. Res. **30**, 581 (2010).
- [2] P. Loubeyre et al., Nature **416**, 613 (2002)
- [3] C. J. Pickard and R. J. Needs, Nat. Phys. **3**, 473 (2007)
- [4] V. Labelt et al., J. Chem. Phys. **136**, 074502 (2012)
- [5] J. Contreras-Garcia et al., J. Phys. Chem. A **115**, 12983 (2011)