



HAL
open science

L'eau et l'électron hydraté en milieu confiné: des propriétés physico-chimiques à la réactivité

François-Xavier Coudert

► **To cite this version:**

François-Xavier Coudert. L'eau et l'électron hydraté en milieu confiné: des propriétés physico-chimiques à la réactivité. Autre. Université Paris Sud - Paris XI, 2007. Français. NNT: . tel-00157339

HAL Id: tel-00157339

<https://theses.hal.science/tel-00157339>

Submitted on 25 Jun 2007

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

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

Université Paris-Sud 11
U.F.R. Scientifique d'Orsay

L'eau et l'électron hydraté en milieu confiné :
des propriétés physico-chimiques à la réactivité

Thèse présentée pour obtenir le grade de
Docteur en Sciences de l'Université Paris-Sud 11

par

François-Xavier Coudert

Soutenue le 18 juin 2007 devant le jury composé de :

Prof. Carlo Adamo
Dr. Daniel Borgis (rapporteur)
Dr. Anne Boutin
Dr. Chantal Daniel (rapporteur)
Prof. Mehran Mostafavi
Prof. Pierre Turq (président)

Sommaire abrégé

Introduction	1
1 Méthodes	5
1.1 Aperçu général des méthodes de simulation moléculaire	6
1.2 Dynamique moléculaire <i>ab initio</i>	16
1.3 Simulations classiques : dynamique moléculaire et Monte-Carlo	29
1.4 Dynamique moléculaire mixte classique-quantique	48
2 L'eau confinée dans des nanopores de zéolithe	57
2.1 Les zéolithes, matériaux nanoporeux	58
2.2 Simulations classiques d'eau confinée	65
2.3 Dynamique <i>ab initio</i> d'eau confinée dans une zéolithe hydrophobe	82
2.4 Dynamique <i>ab initio</i> de l'eau confinée dans des zéolithes hydrophiles	104
3 L'électron hydraté en milieu confiné	111
3.1 L'électron hydraté dans l'eau liquide et l'eau confinée	111
3.2 Modélisation de l'électron hydraté confiné	116
3.3 L'effet du confinement sur l'électron hydraté	122
3.4 Électron confiné dans des zéolithes hydrophiles	137
Conclusion	143
A Annexe : Cations en solution	147
A.1 Ajustement des pseudopotentiels	147
A.2 Étude de différents cations alcalins	159
Liste de publications	179
Références	181

Sommaire détaillé

Introduction	1
1 Méthodes	5
1.1 Aperçu général des méthodes de simulation moléculaire	6
1.1.1 La description des interactions du système	7
1.1.2 L'échantillonnage de l'espace des phases	10
1.1.3 Les conditions périodiques aux limites	14
1.2 Dynamique moléculaire <i>ab initio</i>	16
1.2.1 Dynamiques moléculaires de type Born-Oppenheimer et Ehrenfest	16
1.2.2 Dynamique Car-Parrinello	18
1.2.3 Principe de la DFT	20
1.2.4 DFT – quelques points supplémentaires	22
1.2.5 Méthodes de calcul de quelques propriétés	25
1.3 Simulations classiques : dynamique moléculaire et Monte-Carlo	29
1.3.1 Dynamique moléculaire	29
1.3.2 Monte-Carlo dans l'ensemble grand canonique	35
1.3.3 Les potentiels d'interaction	39
1.3.4 Techniques de sommation	44
1.4 Dynamique moléculaire mixte classique-quantique	48
1.4.1 Principe de la dynamique mixte à un électron actif	48
1.4.2 La base	50
1.4.3 Les pseudopotentiels	52
1.4.4 Umbrella sampling	54
1.4.5 Calcul du spectre d'absorption de l'électron solvaté	56
2 L'eau confinée dans des nanopores de zéolithe	57
2.1 Les zéolithes, matériaux nanoporeux	58
2.1.1 Composition et géométrie des zéolithes étudiées	58
2.1.2 Adsorption et intrusion d'eau dans les zéolithes	63
2.2 Simulations classiques d'eau confinée	65
2.2.1 Potentiels d'interaction avec la zéolithe	65

2.2.2	Thermodynamique de l'adsorption	68
2.2.3	Structure et dynamique de l'eau confinée dans une zéolithe hydrophobe	72
2.3	Dynamique <i>ab initio</i> d'eau confinée dans une zéolithe hydrophobe	82
2.3.1	Choix du système et des paramètres de la dynamique <i>ab initio</i>	82
2.3.2	Propriétés de la zéolithe anhydre	83
2.3.3	Influence de l'eau sur la zéolithe	90
2.3.4	Structure de l'eau confinée	91
2.3.5	Moment dipolaire de l'eau et propriétés électroniques	92
2.3.6	Liaisons hydrogène	97
2.3.7	Spectre infrarouge	101
2.4	Dynamique <i>ab initio</i> de l'eau confinée dans des zéolithes hydrophiles	104
2.4.1	Choix de zéolithes cationiques	104
2.4.2	Localisation des cations extra-charpente	105
2.4.3	Interaction de l'eau avec la zéolithe	106
2.4.4	Dipôle de l'eau	107
3	L'électron hydraté en milieu confiné	111
3.1	L'électron hydraté dans l'eau liquide et l'eau confinée	111
3.1.1	Présentation de l'électron hydraté	111
3.1.2	L'électron solvaté en milieu confiné	114
3.2	Modélisation de l'électron hydraté confiné	116
3.2.1	Pourquoi la dynamique mixte classique-quantique pour simuler l'électron solvaté?	116
3.2.2	Dynamique QCMD en milieu confiné	119
3.3	L'effet du confinement sur l'électron hydraté	122
3.3.1	Effet sur la solvatation de l'électron	123
3.3.2	Influence sur la diffusion	128
3.3.3	Influence sur la réactivité	132
3.4	Électron confiné dans des zéolithes hydrophiles	137
3.4.1	Premières observations	137
3.4.2	Travail en cours et perspectives	141
	Conclusion	143
A	Annexe : Cations en solution	147
A.1	Ajustement des pseudopotentiels	147
A.1.1	Lien entre le pseudopotentiel et la base	147
A.1.2	Réoptimisation des pseudopotentiels électron-cation	148
A.1.3	Validation des pseudopotentiels	150
A.1.4	Effet du pseudopotentiel sur les propriétés macroscopiques	155
A.1.5	Influence des effets de taille finie	156
A.2	Étude de différents cations alcalins	159

A.2.1	États observés et propriétés thermodynamiques	159
A.2.2	Étude des paires en contact électron-cation	163
A.2.3	Spectres d'absorption UV-visible	168
A.2.4	Lien avec les observations expérimentales : un modèle simple de l'effet de concentration	170
A.2.5	Le cas de la paire en contact	173
A.2.6	Effet des conditions thermodynamiques : le cas du cation lithium	173
Liste de publications		179
Références		181

Remerciements

J'adresse les plus vifs remerciements à Chantal Daniel et Daniel Borgis, qui ont accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit. Que soient également remerciés Carlo Adamo, Mehran Mostafavi et Pierre Turq, qui m'ont fait l'honneur d'être membres de mon jury.

J'ai effectué cette thèse sous la direction d'Anne Boutin, à qui je dois beaucoup, en particulier sur le plan des connaissances, de la compréhension de la physique des systèmes que nous avons étudié, des méthodes de simulation ou du fonctionnement du monde de la recherche. Je souhaite lui exprimer ici mon immense gratitude.

Cette thèse m'a permis de collaborer avec un certain nombre de chercheurs (j'espère pouvoir employer à l'avenir le terme de collègues!). Je dois de profonds remerciements à Rodolphe Vuilleumier, entre autres pour son aide inestimable avec la dynamique *ab initio*. Je suis reconnaissant à Alain Fuchs du temps qu'il a pu me consacrer, à travers des discussions très stimulantes. Mes remerciements vont également à Damien Laage, Pierre Archirel ainsi qu'au groupe TEMiC et en particulier à Mehran Mostafavi, Vincent de Waele, Isabelle Lampre et Julien Bonin.

J'ai eu, au cours de ma thèse, le plaisir de pouvoir enseigner dans le cadre du monitorat. Cette expérience fut très agréable et j'en suis reconnaissant à mes collègues enseignants. Je souhaite remercier ici Isabelle Demachy-Vacus, Gilberte Chambaud, Jacques Delaire, Nathalie Rougeau, Michel Menou et Sylvain Franger pour leur aide et leurs conseils.

J'ai trouvé au sein du groupe TESMaC un cadre de travail très agréable et chaleureux ; que tous en soit remerciés ! Une mention spéciale à Jean-Marie pour son aide numérique et informatique inestimable, à Bernard et Christiane pour nos nombreuses discussions. *Grazie mille* à Angela, Aurélie, François, Lan-Tâm, Marie et Pierre-Arnaud.

Enfin, je dois beaucoup au soutien et à la patience de Marie-Camille, qui a supporté mes horaires souvent décalés et ma fâcheuse tendance à « régler vite fait un dernier *bug* avant d'aller me coucher »...

Introduction

Lorsqu'un fluide est contenu par des parois dans un espace de dimensions moléculaires, on dit qu'il est confiné. Le confinement peut être dû aux parois d'un solide, à une membrane biologique ou à la formation de micelles, par exemple. Il induit une modification des propriétés structurales, dynamiques et thermodynamiques du fluide par rapport au fluide *bulk* ou massique, qui peut s'étendre sur des dimensions macroscopiques. Cet effet de confinement s'ajoute à un effet dû à l'interaction du fluide avec la surface du solide. Ce dernier peut engendrer des phénomènes de chimisorption ou de physisorption, comme le mouillage de la surface. Les propriétés des fluides moléculaires au voisinage d'une interface plane, et notamment d'une surface solide, ont été très étudiés et les différents comportements observés ont été relativement bien caractérisés. Ils dépendent presque uniquement de la nature chimique de la surface et de ses interactions avec le fluide moléculaire. À l'inverse, l'effet du confinement d'un fluide dans un matériau poreux a été moins étudié. Il est complexe et dépend non seulement de la nature chimique du matériau mais également de sa structure poreuse, caractérisée par la taille des pores et leur topologie.

Lorsque l'on s'intéresse au confinement de liquides moléculaires, l'une des questions importantes, peu abordée, est de comprendre comment le confinement perturbe les réactions chimiques. Bien qu'au cours de ces dernières années, un nombre important d'études ait permis de mieux comprendre les effets du confinement sur la thermodynamique des fluides, la réactivité chimique en milieu confiné reste encore très peu étudiée. Ceci est principalement dû à la difficulté de mise en œuvre des techniques expérimentales aux échelles nanométriques et dans des milieux hétérogènes. De plus, la plupart des travaux sur la réactivité en milieu confiné portent sur la catalyse par des matériaux poreux. Ces phénomènes correspondent à des réactions de catalyse hétérogène, grâce à la surface spécifique élevée des matériaux poreux, et ont un intérêt industriel certain. Cependant, même lorsque la réaction chimique n'a pas lieu à la surface de la zéolithe ou sur un site actif, elle peut être modifiée par le confinement.

La chimie en phase liquide condensée est un domaine vaste, qui regroupe de très nombreux systèmes et phénomènes. Parmi ceux-ci, la radiolyse de l'eau en milieu poreux occupe une place importante et est, malgré cela, encore source de nombreuses questions. En effet, si la radiolyse de l'eau liquide libre (c'est-à-dire l'effet des processus induits par un rayonnement ionisant) a été largement étudiée et est aujourd'hui bien connue, relativement peu d'études ont été publiées sur la radiolyse de l'eau confinée. Celle-ci est pourtant à l'œuvre dans de nombreux systèmes d'intérêt général. Je citerai en particulier l'eau confinée dans les pores de matériaux utilisés pour le stockage

et l'entreposage des déchets radioactifs (notamment les bétons), ainsi que dans les couches minérales entourant les sites de stockage (argiles, etc.). La compréhension des processus physiques et chimiques qu'entraînent les rayonnements émis par les déchets sur les matériaux environnants sont un enjeu important pour l'étude de la stabilité de ces matériaux et la mise au point de nouvelles matrices de confinement.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'un projet, mené au sein du Laboratoire de Chimie Physique d'Orsay, visant à fournir un appui théorique à la compréhension des expériences de radiolyse de l'eau confinée. Il est en liaison avec les expériences de radiolyse picoseconde et de photolyse femtoseconde menées au centre de cinétique rapide ELYSE* par l'équipe de M. Mostafavi. En effet, l'installation ELYSE est un accélérateur d'électron, unique en Europe, délivrant des impulsions de quelques picosecondes et couplés à une chaîne laser femtoseconde, permettant ainsi d'effectuer des expériences pompe-sonde en absorption transitoire. Cette plateforme expérimentale permet d'obtenir des signaux transitoires avec une grande résolution temporelle et une sensibilité élevée. Que ce soit dans l'eau libre ou en milieu confiné, l'interprétation de ces signaux n'est pas toujours aisée. Un appui théorique est néanmoins possible par l'utilisation de techniques de simulation moléculaires adaptées. Celles-ci ont été initialement développées au laboratoire par Cédric Nicolas au cours de sa thèse sur l'électron solvaté dans l'eau liquide. La première étape du projet RadioConf consiste à étendre ce savoir-faire à l'eau confinée.

En lien avec ce projet, les travaux que j'ai effectués durant ma thèse ont pour objet l'étude de l'influence du confinement sur les propriétés de l'eau et de l'électron solvaté. L'intérêt de l'électron solvaté dans le cadre plus général de l'étude de la réactivité en milieu liquide confiné est double. Tout d'abord, il est l'une des espèces primaires de la radiolyse de l'eau. Sa signature spectrale caractéristique et ses propriétés remarquables ont contribué au nombre important d'études qui lui ont été consacrées. Il intervient dans les premières étapes d'un grand nombre de réactions chimiques et photochimiques. Il présente également un intérêt du point de vue théorique, afin d'aider à la compréhension des effets du confinement sur la réactivité en phase liquide. En effet, l'électron solvaté est le plus simple des réducteurs. Il est également une très bonne sonde pour étudier la dynamique des molécules de solvant.

L'effet de confinement d'une matrice poreuse sur l'eau et l'électron solvaté dépend naturellement du matériau confinant, et notamment de la nature chimique de sa surface interne, de la taille et de la topologie de ses pores. Dans le cadre de ma thèse, les matrices confinantes retenues sont les zéolithes, et ce pour plusieurs raisons. Tout d'abord, les zéolithes sont des matériaux cristallins, donc réguliers et de structure poreuse simple et très bien contrôlée. Ceci présente de nombreux avantages expérimentaux, par exemple de caractérisation et de reproductibilité, mais également sur le plan de la simulation, comme la périodicité du système. De plus, les zéolithes sont des matériaux nanoporeux, dont la taille des pores est de l'ordre de quelques diamètres moléculaires (pour de petites molécules comme l'eau), ce qui rend l'effet de confinement particulièrement important et donc plus facilement mesurable. Il existe une grande variété de zéolithes, qui diffèrent par leur structure et leur nature chimique (nombre d'atomes d'aluminium et donc de cations), ce qui

*Contraction du « e » de « électrons » et du suffixe « -lyse » de radiolyse et photolyse.

permet d'étudier à la fois l'influence du confinement et des effets de surface. Enfin, l'adsorption d'eau dans les zéolithes est un sujet qui a été largement étudié en simulation, notamment du point de vue thermodynamique. Il existe, au Laboratoire de Chimie Physique et dans la littérature, un savoir-faire et des modèles permettant de décrire de manière réaliste le confinement de l'eau dans ces matériaux sur lesquels je me suis appuyé.

Afin d'obtenir une vue d'ensemble des propriétés de l'eau et de l'électron confinés, allant des propriétés électroniques (comme le dipôle de l'eau, son spectre infrarouge ou la réactivité de l'électron solvaté) aux grandeurs thermodynamiques (comme les isothermes d'adsorption de l'eau dans différentes zéolithes), j'ai utilisé au cours de ma thèse plusieurs méthodes de simulation moléculaire. Les propriétés thermodynamiques et de dynamique au temps longs sont calculées à l'aide des méthodes de Monte-Carlo et de dynamique moléculaire utilisant des potentiels d'interactions classiques. Les propriétés électroniques de l'eau confinée, quant à elles, sont étudiées en utilisant la dynamique moléculaire *ab initio* de type Car-Parrinello/DFT. Enfin, la dynamique moléculaire mixte classique-quantique à un électron actif est utilisée pour les simulations impliquant l'électron solvaté. Développée au laboratoire, elle a été étendue pour prendre en compte le confinement dans la matrice poreuse.

Ce manuscrit présente mes travaux sur l'effet du confinement sur les propriétés de l'eau et de l'électron solvaté. En plus de cette introduction et des conclusions, il est divisé en trois chapitres et une annexe. Le premier chapitre est une présentation des diverses méthodes de simulation numérique employées dans mes travaux. Dans le deuxième chapitre, je présente l'étude de l'effet de confinement sur l'eau adsorbée dans les pores de zéolithes de structures et de propriétés de surface variées. Le troisième chapitre me permettra d'aborder la question du comportement de l'électron solvaté lorsqu'il est confiné dans les pores d'une zéolithe. L'annexe, enfin, présente les résultats obtenus en première année de thèse sur les propriétés de l'électron solvaté dans l'eau libre en présence de cations alcalins, ainsi que la méthodologie suivie pour optimiser les pseudopotentiels décrivant l'interaction entre l'électron et les cations. Les résultats qui y sont présentés permettent de mieux comprendre le comportement de l'électron confiné dans la zéolithe, en connaissant le comportement de l'électron face aux cations dans l'eau libre, qui sert ici de référence.

Chapitre 1

Méthodes

Les simulations numériques jouent un rôle important dans l'étude de nombreux phénomènes physiques et chimiques. Avec les observations expérimentales et les approches théoriques (analytiques ou partiellement analytiques), elles permettent de mieux comprendre le comportement des systèmes étudiés. En effet, les approches théoriques analytiques sont souvent basées sur des approximations importantes vu la complexité des phénomènes étudiés, tandis que les techniques expérimentales ne permettent souvent de donner accès qu'à un nombre limité de grandeurs microscopiques. Expérimentalement, les observables macroscopiques accessibles sont souvent difficiles à interpréter au niveau microscopique à cause du nombre d'effets entrant en jeu dans les systèmes complexes. Les simulations numériques offrent un moyen d'appuyer les études théoriques et expérimentales par leur capacité d'utiliser, pour un système physique, plusieurs niveaux de description différents, et de mesurer simultanément un grand nombre d'observables microscopiques mais également macroscopiques, en utilisant pour ce faire les lois de la physique statistique. Les simulations numériques peuvent être utilisées aussi bien pour valider une théorie analytique que pour déterminer la part de deux effets différents intervenant simultanément dans une série d'expériences. Elles peuvent aussi être prédictives dans des situations où les modèles théoriques se révèlent inapplicables et dans les conditions inaccessibles expérimentalement (conditions de température ou de pression extrêmes, temps très courts ou très longs, etc.).

La simulation numérique permet d'obtenir des grandeurs microscopiques non accessibles expérimentalement et qui servent de paramètres à des modèles analytiques (ou semi-analytiques). Il arrive également que la validation d'un modèle par rapport à des données expérimentales se heurte à la complexité des systèmes réels, lorsque les expériences peuvent seulement fournir des grandeurs lointaines des propriétés directement calculées par le modèle, et donc difficiles à comparer sans approximation supplémentaires : dans ce cas, la simulation peut aider à valider et à affiner les modèles théoriques. Enfin, en permettant de jouer à volonté sur le système étudié, la nature des interactions et les contraintes externes (température, contrainte mécanique ou champ électrique, par exemple), la simulation numérique nous aide à comprendre l'effet séparé de chacun des paramètres expérimentaux et ainsi de rationaliser des tendances expérimentales où plusieurs paramètres interviennent en même temps. Mais la simulation numérique peut également être prédictive

et donner des résultats sur des systèmes inaccessibles à la théorie et à l'expérience. Elle permet d'étudier les phénomènes trop rapides ou trop lents pour l'observation expérimentale, ou mettant en jeu des conditions impossibles, trop dangereuses ou trop coûteuses à reproduire expérimentalement. Ainsi, la simulation numérique peut permettre l'étude de la tenue matériaux soumis à rayonnements durs (rayons X ou γ), par l'étude du dépôt d'énergie aux temps très courts (simulation de l'interaction rayonnement-matière) mais aussi par la stabilité de ces matériaux aux temps longs (simulations d'hydrodynamique des espèces produites, par exemple). Elle permet également d'étudier des conditions extrêmes de température et de pression, comme l'étude de la composition du noyau terrestre, de la formation (encore hypothétique) des premiers précurseurs de molécules biologiques dans l'atmosphère terrestre primitive ou de comprendre l'hydrodynamique et la chimie des atmosphères de planètes éloignées. Enfin, les méthodes d'analyse bayésienne peuvent être utilisées pour valider des schémas sous-tendant un système dynamique (par exemple, des schémas cinétiques concernant un ensemble d'espèces chimiques) à partir d'un ensemble de données expérimentales, et pour déduire des valeurs et incertitudes de paramètres indépendants des modèles utilisés pour décrire le système expérimental.

Dans ce chapitre, je donnerai un rapide aperçu des différentes méthodes de simulation moléculaire utilisées en chimie physique avant de présenter plus en détails les méthodes que j'ai utilisées au cours de mon travail de thèse : la dynamique moléculaire *ab initio*, la dynamique moléculaire classique et les simulations de Monte-Carlo dans l'ensemble grand canonique, ainsi que la dynamique moléculaire mixte classique-quantique.

1.1 Aperçu général des méthodes de simulation moléculaire

Les méthodes de simulation utilisées dans le domaine de la chimie physique sont nombreuses et s'appliquent à des problèmes allant de l'interaction rayonnement-matière à l'échelle sub-femto-seconde à la compréhension de phénomènes cinétiques ou hydrodynamiques aux temps très longs, comme l'évolution d'une atmosphère gazeuse sur des échelles de temps de plusieurs années. Parmi ces méthodes, je m'intéresse ici particulièrement à la simulation moléculaire, que je définirais ainsi : l'étude numérique du comportement physique et chimique d'un système décrit comme un ensemble de particules discrètes (par opposition à une description continue de la matière), dans des échelles d'espace allant de l'atome aux macromolécules. Cette définition inclut, comme nous allons le voir, une large gamme de méthodes. Elle couvre également un grand nombre de systèmes et de phénomènes physico-chimiques.

Toutes les méthodes de simulation moléculaire reposent de façon fondamentale sur les concepts et les lois de la physique statistique. Celle-ci permet de relier les grandeurs microscopiques observées (énergie du système, position des particules) aux observables macroscopiques, mais elle décrit également les conditions numériques à imposer au système simulé (par exemple, sous forme de systèmes d'équations couplées aux équations du mouvement) pour reproduire des conditions expérimentales données, quelle soient réelles (systèmes à température et pression connues) ou de pensée (pour mettre en évidence un comportement contre-intuitif ou isoler un effet). Du point de

vue de la physique statistique, la simulation numérique consiste à explorer l'espace des phases du système étudié. Différentes méthodes de simulation moléculaire utilisent différentes classes d'algorithmes pour explorer cet espace des phases. Mais les méthodes de simulation moléculaire se distinguent également les unes des autres par le niveau de description du système, choisi selon le type d'informations recherchées et la puissance de calcul disponible.

Ainsi, chaque méthode de simulation moléculaire peut être vue comme la combinaison d'un choix de description du système et d'une méthode permettant d'échantillonner la partie jugée intéressante de l'espace des phases. Je décrirai maintenant les méthodes usuelles de description des systèmes, ainsi que les moyens couramment utilisés pour explorer l'espace des phases ou l'espace des configurations.

1.1.1 La description des interactions du système

Les méthodes quantiques : Selon la taille du système à traiter, la nature des observables que l'on souhaite étudier, les phénomènes que l'on pense dominer le comportement du système, la précision attendue et la puissance de calcul disponible, il existe différentes manières de décrire les interactions entre les particules du système. Le traitement quantique complet d'un système contenant K noyaux et N électrons fait intervenir l'équation de Schrödinger. Pour une configuration (\mathbf{R}_i) donnée des noyaux,* et si le hamiltonien du système ne dépend pas explicitement du temps, celle-ci se simplifie pour donner l'équation à plusieurs électrons suivante (exprimée dans le système d'unités atomique) :

$$\left(-\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \hat{V}_{\text{ext}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) + \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right) \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E_{\text{él}} \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$$

où \hat{V}_{ext} contient le potentiel d'interaction entre les électrons et les noyaux mais également les potentiels externes (champ électrique ou magnétique imposé, par exemple). La résolution de cette équation se fait en cherchant la décomposition de la fonction d'onde polyélectronique $\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ sur une base de fonctions $\{\varphi_i\}$, mettant alors en jeu de nombreuses intégrales de type $\langle \varphi_j | \hat{A} | \varphi_i \rangle$, où \hat{A} est un opérateur quelconque. La résolution analytique de ce système étant impossible, et sa résolution numérique étant rendue difficile par le grand nombre de dimensions impliquées ($\sim 3N$), trois approches différentes sont généralement utilisées pour contourner ce problème : les méthodes de Monte-Carlo quantique, les méthodes dites de chimie quantique (Hartree-Fock et post-Hartree-Fock) et les calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Les méthodes appelées Monte-Carlo quantique^[1, 2, 3] (*Quantum Monte Carlo* ou QMC) reposent sur des algorithmes stochastiques pour la résolution de l'équation de Schrödinger et l'évaluation des intégrales polyélectroniques. Développées depuis plus de vingt ans, elles sont maintenant

*Selon les cas, chercher à résoudre la structure électronique du système en considérant les noyaux fixes peut être rigoureusement exact (par exemple, pour l'étude énergétique de différentes structures ou pour chercher la géométrie d'un état de transition) ou n'être qu'une approximation (par exemple, dans le cas d'une dynamique moléculaire), que l'on appelle approximation de Born-Oppenheimer. Je citerai à la [section 1.1.2](#) quelques méthodes permettant d'aller au-delà de l'approximation de Born-Oppenheimer.

devenues capables de fournir des résultats quantitatifs exploitables pour des molécules isolées possédant jusqu'à ~ 200 électrons. Les deux méthodes standard de Monte-Carlo quantique sont le Monte-Carlo variationnel (VMC pour *Variational Monte Carlo*), où l'on fait parcourir aux positions électroniques $(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ l'espace en utilisant comme distribution de probabilité une fonction d'onde d'essai, et le Monte-Carlo diffusif (DMC, *Diffusion Monte Carlo*) qui transforme l'équation de Schrödinger en une équation de diffusion et considère la fonction d'onde exacte du système comme limite aux temps longs de l'évolution d'une population des particules selon cette équation de diffusion. L'avantage certain de ces méthodes est leur caractère intrinsèquement polyélectroniques. Au nombre de leurs limitations, comptons le coût induit par la présence d'atomes de charge nucléaire élevée, une convergence relativement lente ainsi que la difficulté d'évaluer les forces s'exerçant sur les atomes.

Des méthodes traditionnelles que sont la méthode Hartree-Fock et les méthodes qui en découlent et l'améliorent, je ne donnerai qu'une brève description et renvoie le lecteur aux livres de Rivail^[4] et Szabo.^[5] La méthode Hartree-Fock suppose que la fonction d'onde du système à N électrons (qui est par nature antisymétrique par permutation de deux électrons) peut s'écrire comme un déterminant de Slater de N spin-orbitales. Ces N spin-orbitales sont solutions d'un système de N équations couplées, qui est usuellement résolu de manière itérative. Cette procédure, qui résulte en une approximation de champ moyen, néglige les effets de corrélation entre les électrons. Celle-ci est réintroduite par les méthodes dites « post-Hartree-Fock » : par un traitement perturbatif^[6] (méthodes MPn , $n \geq 2$), en développant la fonction d'onde comme combinaison linéaire de plusieurs déterminants de Slater (méthode d'interaction de configuration, si seuls les coefficients de la combinaison linéaire sont optimisés ; méthodes de type *multi-configurational self-consistent field*, ou MCSCF, si les contributions de chacune des spin-orbitales des déterminants de Slater sont optimisés également) ou encore en introduisant des fonctions corrélant le mouvement de toutes les paires d'électrons (méthodes *coupled cluster*^[7]). Les principes de base de ces méthodes peuvent également être combinés, comme dans la méthode CASPT2, qui utilise un traitement perturbatif au deuxième ordre sur la base d'une fonction d'onde à plusieurs déterminants. Enfin, il convient de mentionner l'existence de méthodes dites semi-empiriques, cherchant à réduire le coût d'un calcul Hartree-Fock (au prix de la précision des résultats) en employant, pour évaluer les intégrales biélectroniques, des formes paramétriques ajustées pour reproduire au mieux un certain nombre de propriétés expérimentales d'un grand nombre de système.

Une troisième approche usuelle pour calculer la fonction d'onde polyélectronique du système est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density Functional Theory* ou DFT), que je décrirai plus en détails dans la [section 1.2.3](#). La grandeur centrale à cette approche est la densité électronique $n(\mathbf{r})$ en tout point de l'espace. Dans le formalisme de la DFT, la fonction d'onde polyélectronique $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ et toutes les observables du système sont exprimées comme des fonctionnelles de la densité n . Kohn et Sham mirent en évidence que la minimisation de la fonctionnelle énergie $E[n(\mathbf{r})]$ peut être ramenée à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système fictif à N électrons indépendants dans un potentiel effectif $V_s(\mathbf{r})$. Cependant, l'expression de ce potentiel V_s est inconnue *a priori*. Plusieurs approximations en ont été proposées, et la qualité des résultats du calcul DFT ainsi que de la puissance de calcul nécessaire dépend de la

forme choisie.

Potentiels d'interaction classiques et description mésoscopique : Tout en gardant une description atomique du système pour pouvoir étudier les phénomènes à l'échelle microscopique, il est parfois intéressant de pouvoir décrire l'interaction entre molécules sans faire intervenir de calcul de structure électronique. L'utilisation de potentiels d'interaction analytiques permet d'évaluer l'énergie du système (et les forces, le cas échéant) avec un coût de calcul beaucoup plus faible, et par conséquent de traiter des systèmes de taille beaucoup plus grande (allant au-delà du millier d'atomes) et de pouvoir bien mieux échantillonner l'espace des phases. La contrepartie en est une représentation moins détaillée du système, et qui peut se révéler trop approximative pour décrire les phénomènes où la structure électronique du système varie notablement, comme les réactions chimiques. Les modèles choisis pour chacune des molécules du système et la forme analytique du potentiel d'interaction dépendent fortement de la nature du système étudié et des grandeurs que l'on souhaite mesurer. Les potentiels d'interaction sont généralement choisis additifs, avec différents termes correspondant aux différents phénomènes physiques attendus et qui dictent les formes analytiques choisies (interaction électrostatique variant en r^{-1} , énergie de dispersion en r^{-6} , présence de moments dipolaires et quadripolaires, polarisabilité atomique*). Les paramètres de ces différents termes peuvent être issus de calculs de structure électronique ou ajustés de manière à reproduire au mieux un ensemble de propriétés expérimentales.

La principale difficulté réside dans le choix des modèles utilisés pour les molécules (rigides ou flexibles, notamment), des termes pris en compte dans le potentiel d'interaction et des paramètres. Ces paramètres doivent être ajustés en réalisant un compromis entre la reproduction très précise d'un nombre de systèmes restreint et la transférabilité du potentiel (*i.e.* la capacité d'un même jeu de paramètres à décrire des états et des environnements du système très différents). Ainsi, la description du système peut varier selon que l'on effectue une simulation « tous atomes », dans laquelle un centre de force sera affecté à chaque atome (chaque atome interagissant avec tous les autres atomes du système) ou bien si l'on se place à un degré de description supérieur, en considérant un seul centre de force pour certains groupes fonctionnels ($-\text{CH}_3$, par exemple, ou bien un acide aminé complet). Lorsque le nombre de centres de force devient très inférieur au nombre d'atome, on ne compte plus qu'un centre de force par « bille » ou « motif » (en anglais, *blob*) de l'objet macromoléculaire (polymère, particule colloïdale); on parle alors de simulations moléculaires mésoscopiques. Les potentiels d'interactions sont dans ce cas des potentiels de force moyenne, tabulés ou développés sur des formes analytiques choisies, et qui peuvent être issus de calculs à un niveau de description plus élevé.

Enfin, il existe tout une variété de méthodes combinant pour un même système les avantages des différents niveaux de modélisation dont je viens de parler. De telles simulations multi-échelle per-

*Il existe plusieurs moyens de prendre en compte la polarisabilité dans des modèles classiques. Il existe, entre autres, de très nombreux modèles polarisables de l'eau. Parmi ces différentes méthodes, on peut citer les modèles core-shell,^[8] qui séparent un atome ou un groupe fonctionnel en deux centres de forces, de charges différentes (souvent opposées), reliés par un potentiel harmonique. On peut également citer les modèles à charges fluctuantes,^[9] dans lesquels la charge portée par certains centres de force peut varier, et est déterminée à chaque pas de façon à minimiser l'énergie du système; cette procédure nécessite généralement un processus itératif, coûteux en temps de calcul.

mettent de traiter de manière plus détaillée la partie du système où se produisent les phénomènes chimiques ou physiques étudiés, tandis que son environnement est pris en compte de manière plus globale.

1.1.2 L'échantillonnage de l'espace des phases

Étant donnée une description des interactions du système, le calcul des propriétés du système se fait par un échantillonnage approprié de l'espace des phases. En effet, selon les principes de la thermodynamique statistique, la mesure d'une observable correspond à la moyenne de la valeur de cette observable sur un grand nombre d'états du système correspondant aux conditions expérimentales imposées par un petit nombre de paramètres de contrôle macroscopiques (comme le nombre de molécules, la pression ou la température). Tous ces systèmes correspondent à des points différents de l'espace des phases : calculer la valeur d'une observable macroscopique correspond donc à échantillonner l'espace des phases accessible au système, *i.e.* à étudier dans cet espace des phases un ensemble fini de points qui soit représentatif. À chaque point de l'espace des phases est affectée une probabilité que le système s'y trouve, dite probabilité de Boltzmann (dans l'ensemble canonique, celle-ci vaut $e^{-\beta E}$). De plus, si l'on ne s'intéresse pas à la dynamique du système, la thermodynamique statistique permet de s'affranchir des termes cinétiques du hamiltonien en échantillonnant l'espace des configurations du système plutôt que son espace des phases. Les termes cinétiques (qui correspondent aux propriétés d'un gaz parfait) peuvent ensuite être rajoutés une fois les moyennes effectuées.

Enfin, selon les propriétés que l'on cherche à calculer et les conditions expérimentales auxquelles on cherche à se comparer, on est amené à échantillonner différentes parties de l'espace des phases. Je ne parlerai dans la suite que des simulations moléculaires traitant les noyaux de manière classiques.*

Étude de la surface d'énergie potentielle du système : La manière la moins coûteuse d'étudier l'espace des configurations d'un système consiste à s'intéresser uniquement à la surface d'énergie potentielle $V(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)$ qui le décrit et d'en chercher les points remarquables, notamment les minima d'énergie (locaux et globaux). En effet, à la limite $T \rightarrow 0$, le système adoptera la configuration d'énergie minimale. On peut également évaluer en première approximation la stabilité relative de plusieurs configurations du système (par exemples, les différentes conformations d'une molécule) en comparant leurs différences d'énergie potentielle à l'énergie d'agitation thermique, kT . Enfin, la recherche de minima locaux de plus haute énergie et de points de selle peut permettre d'identifier les espèces intermédiaires et états de transition d'une mécanisme réactif.

Ces méthodes d'étude locale de la surface d'énergie potentielle ne requièrent que l'évaluation de l'énergie du système (et du gradient de l'énergie) en quelques points de l'espace des configurations. Elles sont donc souvent utilisées conjointement avec des méthodes de chimie quantique poussées,

*La représentation du système comme un point unique évoluant dans l'espace des phases, possédant donc à chaque instant une position \mathbf{R}_α et une impulsion \mathbf{P}_α parfaitement définies pour chaque noyau, présuppose déjà un traitement classique des noyaux.

très coûteuses en temps de calcul. Si elles permettent d’obtenir des informations sur les états représentatifs du système à faible température, elles négligent complètement l’entropie du système et, à moins d’une correction *a posteriori*, l’énergie de point zéro des différentes configurations. Elles sont donc surtout applicables dans le cas d’une ou quelques molécules isolées (ou considérées dans un solvant effectif) présentant un faible nombre de structure très stables (excluant, par exemple, la présence de modes de vibration mous).

Dynamique moléculaire : L’un des méthodes les plus directes permettant d’échantillonner l’espace des phases du système de la même manière que le système physique consiste à calculer l’évolution temporelle du système en se basant sur les équations fondamentales de la mécanique, dites *équations du mouvement* (l’équation de Newton, $\dot{\mathbf{P}}_\alpha = \mathbf{F}_\alpha$, ou les équations de Hamilton, selon le formalisme dans lequel on travaille). La dynamique moléculaire consiste donc à obtenir la configuration $(\mathbf{R}(t), \dot{\mathbf{R}}(t))$ du système au cours du temps, en partant d’une configuration initiale $(\mathbf{R}(t_0), \dot{\mathbf{R}}(t_0))$. Pour ce faire, il s’agit d’intégrer de manière discrète les équations du mouvement, par pas de temps δt : à partir de $(\mathbf{R}(t_0), \dot{\mathbf{R}}(t_0))$, on peut calculer $(\mathbf{R}(t_0 + \delta t), \dot{\mathbf{R}}(t_0 + \delta t))$, et continuer ainsi pour générer la trajectoire du système au cours du temps. Il existe de nombreuses méthodes permettant d’intégrer les équations du mouvement, possédant différentes propriétés de stabilité et de réversibilité ; je présenterai quelques-unes de ces méthodes et leurs propriétés à la [section 1.3.1](#).

La dynamique moléculaire ainsi décrite ci-dessus correspond à un ensemble statistique où le nombre de molécules, le volume, l’énergie du système et son impulsion totale sont conservées, que l’on note $(N, V, E, \sum \mathbf{P})$. Il est possible, en modifiant les équations du mouvement pour inclure un ou plusieurs degrés de liberté associés à un thermostat, d’effectuer des simulations dans l’ensemble canonique (N, V, T) . De même, un barostat peut être ajouté au système pour passer dans l’ensemble (N, P, T) .

Au cours du calcul, la connaissance de $(\mathbf{R}(t), \dot{\mathbf{R}}(t))$ permet de calculer n’importe quelle propriété microscopique $a(t)$ dépendant des positions et vitesses des noyaux. La valeur de l’observable A associée à a est alors donnée par la moyenne temporelle au cours d’une simulation infiniment longue :

$$\langle A \rangle = \lim_{\tau \rightarrow +\infty} \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0 + \tau} a(t) dt = \lim_{n \rightarrow +\infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n a(t_0 + i \delta t)$$

De même, on peut calculer les fonction de corrélation temporelles d’une ou plusieurs variables, et étudier ainsi les propriétés dynamiques du système.

On remarquera que, pour échantillonner complètement la partie de l’espace des phases représentative du système à une température T , il peut parfois être nécessaire d’effectuer des simulations de dynamique moléculaire très longues, notamment si l’espace des phases accessible au système se présente sous la forme de plusieurs bassins, séparés par des zones de faible poids de Boltzmann (voir [figure 1.1](#)). Il existe des moyens de contourner ce problème dans le cadre de la dynamique moléculaire, par exemple la méthode *quenched molecular dynamics*. Il s’agit d’un cas particulier de recuit simulé, dans lequel la température est graduellement réduite au cours de la simulation,

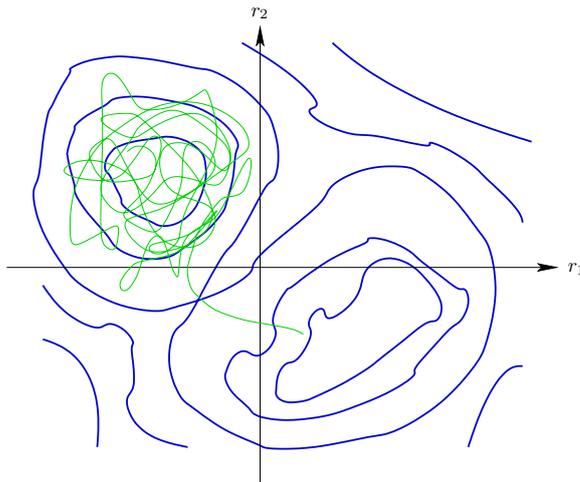


Figure 1.1 : Schéma d'un paysage d'énergie potentielle possédant deux états métastables, séparés par une barrière d'énergie élevée. Une simulation de dynamique moléculaire commencée dans un des puits pourra y rester longtemps sans que l'existence d'un autre état ne soit révélée, jusqu'à ce qu'elle franchisse enfin la barrière.

ce qui permet au système d'explorer dans un premier temps (à haute température) toute la partie pertinente de l'espace des phases, en franchissant facilement les barrières d'énergie potentielle.

Monte-Carlo : Un autre moyen d'éviter le problème mentionné ci-dessus (l'exploration relativement lente de l'espace des phases par la dynamique moléculaire) est d'utiliser la méthode de Monte-Carlo. Celle-ci consiste à générer un ensemble de configurations $\{\mathbf{R}_i\}$ du système, représentatives du système physiques et découlant les unes des autres par des mouvements arbitrairement choisis et exécutés aléatoirement. Les mouvements peuvent consister en des mouvements de translation, de rotation ou même en de grands déplacements de molécules, ce qui permet d'échantillonner successivement des zones distantes de l'espace des phases. Le prix à payer pour cela est la disparition de la notion de temps, et l'impossibilité d'obtenir par simulation Monte-Carlo autre chose que des propriétés statiques du système.*

Le point crucial de la méthode Monte-Carlo est de contrôler les mouvements aléatoires effectués de manière à ce que l'ensemble de configurations généré soit représentatif de l'espace des configurations du système.† L'un des moyens d'atteindre ce but est l'algorithme de Metropolis.^[11] On construit une chaîne de Markov de configurations \mathcal{C}_i , telles que \mathcal{C}_{i+1} est issue de \mathcal{C}_i par mouvement aléatoire d'une ou plusieurs particules. La configuration ainsi créée est alors insérée dans la chaîne

*Il existe des méthodes de Monte-Carlo cinétiques^[10] qui permettent d'obtenir des informations dynamiques. Elles diffèrent de l'algorithme présenté ici par l'introduction de taux d'évolution du système selon différentes voies.

†C'est-à-dire, pour prendre l'exemple de l'ensemble statistique canonique, que la probabilité de visiter une configuration d'énergie E soit proportionnelle à la probabilité de Boltzmann de cette configuration, $e^{-\beta E}$.

de Markov avec une probabilité $\mathcal{P}(i \rightarrow i + 1)$. Une condition suffisante garantissant l'équilibre thermodynamique (dite *condition de bilan détaillé*) est alors : $\mathcal{P}(i \rightarrow i + 1) = \mathcal{P}(i + 1 \rightarrow i)$. Pour chacune des configurations $\{\mathcal{C}_i\}$ ainsi générées, on peut calculer une propriété microscopique a_i et ainsi obtenir pour l'observable A :*

$$\langle A \rangle = \lim_{n \rightarrow +\infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n a_i$$

Enfin, signalons quelques-uns des autres intérêts de la méthode de Monte-Carlo. Tout d'abord, elle s'adapte très naturellement à la plupart des ensembles statistiques.[†] Nous verrons dans la [section 1.3.2](#) comment la méthode de Monte-Carlo peut être appliquée aux ensembles statistiques à nombre de molécules variables, comme l'ensemble grand-canonique. Enfin, elle ne nécessite à aucun moment l'évaluation du gradient de l'énergie potentielle (les forces s'exerçant sur le système), qui peuvent être coûteuses à évaluer pour certaines descriptions du système.

Dynamique de Langevin : Dans le cas où le système est décrit par un modèle à gros grains (de billes représentant plusieurs atomes et interagissant via des potentiels de force moyenne), la dynamique moléculaire telle que je l'ai décrite n'est plus appropriée. On utilise alors pour décrire l'évolution du système une équation stochastique du mouvement, l'équation de Langevin :

$$\dot{\mathbf{P}}_\alpha = \mathbf{F}_\alpha - \gamma_\alpha \dot{\mathbf{R}}_\alpha + \mathbf{A}_\alpha(t)$$

Dans cette équation, \mathbf{F}_α est la somme des forces exercées sur la particule α par toutes les autres particules, $\mathbf{A}_\alpha(t)$ est une force aléatoire s'exerçant sur α et $(-\gamma_\alpha \dot{\mathbf{R}}_\alpha)$ est une force de friction, qui s'oppose au mouvement. La force aléatoire traduit l'effet des degrés de liberté supprimés lors de la procédure de nivellement (*coarse-graining*). La force de friction tend elle à dissiper l'énergie communiquée au système par la force aléatoire (on parle parfois de dynamique dissipative). L'équilibre thermodynamique à température T impose une condition reliant $\mathbf{A}_\alpha(t)$ et γ_α , condition qui découle du théorème de fluctuation-dissipation :

$$\int \langle \mathbf{A}_\alpha(0) \mathbf{A}_\alpha(t) \rangle dt = 2kT\gamma_\alpha$$

La dynamique de Langevin, ainsi que quelques autres méthodes de dynamiques dissipatives issues de l'équation de Langevin par la modification de la force aléatoire ou de la forme du terme de friction, sont largement employées dans les simulations mésoscopiques.

Étude des zones particulières de l'espace des phases : Il existe, en plus des méthodes assez générales que je viens de présenter, un grand nombre de méthodes construites pour explorer seulement une partie de l'espace des phases, différente de la partie explorée spontanément par le

*Il est à noter que cette égalité n'est valable que pour une classe de systèmes, pour lesquelles moyennes temporelles (aux temps longs) et moyennes d'ensemble (sur un grand nombre de systèmes) coïncident. Ces systèmes vérifient l'*hypothèse quasi-ergodique* : « Pour un système isolé, le point représentatif du système dans l'espace des phases passe au cours du temps aussi près que l'on veut de chaque point de l'hypersurface d'énergie constante. »

[†]Pour être précis, la méthode de Monte-Carlo s'exprime très facilement dans tous les ensembles statistiques dont la température est un paramètre de contrôle, ce qui exclut l'ensemble microcanonique.

système à l'équilibre thermodynamique. Ces méthodes visent principalement à explorer des zones d'énergie libre élevée (donc peu souvent visitées par le système) ou à décrire des événements rares (comme les réactions chimiques impliquant une barrière d'énergie libre importante).

Dans le premier cas, on peut citer les méthodes de Wang-Landau^[12, 13] et la métadynamique.^[14, 15] Basées respectivement sur le Monte-Carlo et la dynamique moléculaire, elles ont des similarités de principe. Elles permettent, au lieu d'échantillonner l'espace des phases dans l'équilibre thermodynamique, de déterminer la surface d'énergie libre $F(Q_1, \dots, Q_k)$ en fonction de k coordonnées collectives Q_i . Ces méthodes reposent toutes deux sur l'ajout au système d'une mémoire défavorisant les mouvements qui le ramènent vers une configuration déjà visitée, ce qui permet d'explorer également les régions de forte énergie libre, qui ne seraient pas visitées spontanément.

Le second exemple que je citerai ici est l'exploration des chemins de réactions. Les chemins de réactions sont des trajectoires de l'espace des phases joignant deux états métastables de durée de vie conséquente, impliquant des barrières d'énergie libre dont le franchissement à l'équilibre thermodynamique est un événement rare, mais qui domine la cinétique du système. Les méthodes permettant l'échantillonnage de ces parties de l'espace des phases sont actuellement en plein essor, et je me contenterai de citer ici la méthode de *Transition Path Sampling*,^[16] qui consiste à générer par un processus Monte-Carlo un ensemble de trajectoires réactives, *i.e.* joignant les deux états stables. Cette méthode permet de traiter les réactions chimiques en solution, les changements de conformation de polymère et biopolymères, ainsi que des phénomènes de transport en phase condensée et dans des milieux confinés.

1.1.3 Les conditions périodiques aux limites

J'aimerais finir cette description rapide des méthodes de simulation moléculaire par une des particularités de la simulation moléculaire de phases condensées qu'est l'application de conditions périodiques aux limites. En effet, la simulation d'un système de N molécules se fait en considérant ces molécules comme contenues dans un volume V (qui peut être fixé ou varier au cours de la simulation). Ce volume est désigné sous le nom de *boîte de simulation*. Le nombre de molécules N simulées reste nécessairement faible devant le nombre de molécules d'un échantillon réel, même de petite taille (pour l'eau liquide aux conditions ambiantes, $V = 1 \mu\text{m}^3 \Rightarrow N \simeq 3,3 \cdot 10^{10}$). En effet, la simulation numérique des interactions entre N molécules induit un temps de simulation variant comme N^α , où α est un exposant qui dépend de la méthode employée pour décrire le système (on a généralement $\alpha \geq 2$). Les systèmes simulés comprennent donc généralement quelques dizaines à quelques milliers d'atomes. Dans ce cas, un grand nombre de molécules sont situées en surface de l'échantillon numérique, et les effets de bords peuvent rapidement devenir dominants.

La technique la plus utilisée pour contourner ce problème est d'utiliser des conditions périodiques aux limites : la boîte de simulation est alors répliquée à l'infini pour paver l'espace, ses images périodiques entourant la boîte de simulation primitive (voir [figure 1.2](#)). Le système infini périodique ainsi obtenu n'a pas les mêmes propriétés que le système infini aperiodique que l'on essaye de modéliser. Cependant, les propriétés calculées dans le système avec conditions périodiques aux

limites convergent plus vite, lorsque N augmente, que les propriétés calculées dans le système sans réplication (qui correspond à une bulle de liquide entourée de vide). Dans toutes les simulations effectuées dans le cadre de ma thèse, j'ai utilisé des conditions périodiques aux limites. Je mentionnerai pour chaque système les conditions dans lesquelles la convergence des propriétés calculées (en fonction du nombre de particule N) a été vérifiée.

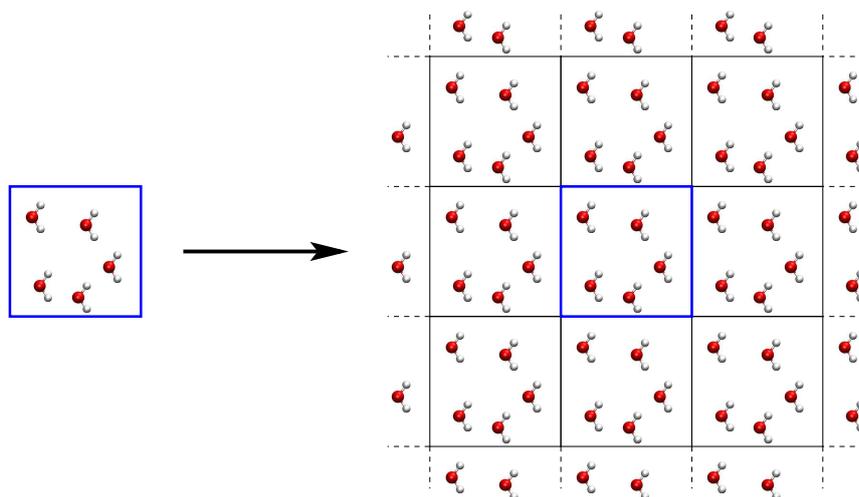


Figure 1.2 : Schéma à deux dimensions représentant les conditions périodiques aux limites d'une boîte cubique. La boîte de simulation est encadrée en bleu ; elle est entourée des ses images.

1.2 Dynamique moléculaire *ab initio*

Dans cette section, je décrirai plus en détail l'une des méthodes de simulation que j'ai évoquées précédemment, qui est la dynamique moléculaire *ab initio* couplant la DFT et une dynamique de type Car-Parrinello.* J'ai utilisé au cours de ma thèse la dynamique moléculaire *ab initio* afin d'étudier en détail les propriétés de l'eau confinée dans des zéolithes hydrophobes et hydrophiles. Cela m'a permis de calculer des propriétés qui ne peuvent être obtenues à partir de modèles purement classiques, comme le dipôle instantané des molécules d'eau ou le spectre infrarouge du système.

Je commencerai par décrire les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité dans l'approche Kohn-Sham et situerai brièvement la dynamique moléculaire Car-Parrinello (CPMD) dans le contexte des autres méthodes de dynamique moléculaire *ab initio*. Ensuite, je préciserai quelques points plus techniques sur le choix des bases et l'utilisation de pseudopotentiels. Je m'attacherai enfin à décrire les différentes propriétés que nous avons calculées et les méthodes d'analyse que nous avons utilisées dans nos calculs CPMD. Pour une revue plus détaillée des méthodes DFT/Car-Parrinello, de leur contexte et de leur implémentation (en particulier en base d'ondes planes, dans le code CPMD), on se référera à l'introduction de Marx et Hutter,^[17] dont est inspirée la présentation que je donne ici.

1.2.1 Dynamiques moléculaires de type Born-Oppenheimer et Ehrenfest

Le cadre général pour les simulations de dynamique moléculaire est un système matériel comportant K noyaux, de masse M_α , de numéro atomique Z_α et de position \mathbf{R}_α ($1 \leq \alpha \leq K$), et N électrons de masse m_e et de position \mathbf{r}_i ($1 \leq i \leq N$). Dans le cadre de la mécanique quantique non relativiste, ce système est entièrement décrit par sa fonction d'onde $\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t)$. Celle-ci est régie par l'équation de Schrödinger dépendant du temps

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = \hat{\mathcal{H}} \Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) \quad (1.1)$$

dans laquelle $\hat{\mathcal{H}}$ est l'opérateur hamiltonien, qui s'écrit dans les systèmes d'unités atomiques

$$\hat{\mathcal{H}} = - \sum_{\alpha} \frac{1}{2m_{\alpha}} \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}}^2 - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \sum_{\alpha < \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} - \sum_{\alpha, i} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}_i|} + \sum_{i < j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

Le hamiltonien décrivant le système ne dépendant pas explicitement du temps, l'équation de Schrödinger peut être écrite sous une forme indépendante du temps :

$$\hat{\mathcal{H}} \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad \text{où } \Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = e^{-iEt} \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (1.2)$$

*J'emploie dans cette thèse le terme *ab initio* pour parler d'une description du système basée sur les équations de la mécanique quantique et ne faisant pas intervenir de potentiel classique ou de modèle empirique. Au cours d'une dynamique *ab initio*, les forces s'exerçant sur les atomes sont obtenues à partir d'un calcul de structure électronique. Un terme synonyme à l'expression « *ab initio* » est celui de simulation « à partir des équations fondamentales » (*first-principles simulation*). Bien que l'application du terme *ab initio* aux méthodes DFT ait été discutée, car nous verrons que celles-ci reposent sur des fonctionnelles d'échange-corrélation qui ne découlent pas toujours directement des lois fondamentales, cette terminologie est aujourd'hui courante.

Dynamique Born-Oppenheimer : L'un des moyens de résoudre cette équation dans son état fondamental est l'approximation de Born-Oppenheimer.^[18] Elle est basée sur la différence de masse entre les électrons et les noyaux, qui implique que les électrons ont un mouvement beaucoup plus rapide que les noyaux. Ainsi, on peut considérer que les électrons s'adaptent infiniment rapidement au mouvement des noyaux. Ils sont alors caractérisés par une fonction d'onde $\Psi_{\text{él}}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ sachant les noyaux fixés à leurs positions \mathbf{R} . Cela permet de décomposer l'équation de Schrödinger totale (équation 1.2) en deux équations, dont une concerne les électrons dans le champ dû aux noyaux figés :

$$\underbrace{\left(-\sum_i \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_{\alpha, i} \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|} + \sum_{i < j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right)}_{\hat{\mathcal{H}}_{\text{él}}} \Psi_{\text{él}}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \equiv \hat{\mathcal{H}}_{\text{él}} \Psi_{\text{él}}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_{\text{él}}(\mathbf{R}) \Psi_{\text{él}}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$$

l'autre décrit les noyaux dans le champ créé par électrons :

$$\left(-\sum_{\alpha} \frac{1}{2m_{\alpha}} \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}}^2 + \sum_{\alpha < \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} + E_{\text{él}}(\mathbf{R}) \right) \Psi_{\text{nuc}}(\mathbf{R}) = E \Psi_{\text{nuc}}(\mathbf{R}) \quad (1.3)$$

Les noyaux ayant une masse importante, leur mouvement peut être traité classiquement en première approximation.* Dans ce cas, l'équation 1.3 devient tout simplement équivalente à l'équation du mouvement d'un système de K noyaux classiques évoluant sur une surface d'énergie potentielle (appelée surface de Born-Oppenheimer) :

$$V_{\text{BO}}(\mathbf{R}) = \sum_{\alpha < \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} + E_{\text{él}}(\mathbf{R})$$

Basée sur cette approximation, la dynamique Born-Oppenheimer consiste à effectuer une dynamique moléculaire classique des noyaux sur une surface d'énergie potentielle $V_{\text{BO}}(\mathbf{R})$ évaluée localement à chaque pas de temps. À un temps t , les positions $\mathbf{R}(t)$ des noyaux étant connues, on peut évaluer l'énergie $E_{\text{él}}(\mathbf{R})$ et également, à l'aide du théorème d'Hellmann-Feynman, la force $\mathbf{F}_{\text{él}}(\mathbf{R}) = -\nabla_{\mathbf{R}} E_{\text{él}}$. Ceci permet d'intégrer l'équation du mouvement (par exemple, l'équation de Newton) et de déterminer les positions $\mathbf{R}(t + \delta t)$ à un instant $t + \delta t$. Une discussion plus approfondie des méthodes d'intégration numérique des équations du mouvement sera présentée dans la [équation 1.3.1](#). La dynamique Born-Oppenheimer a l'avantage d'avoir lieu exactement sur la surface d'énergie potentiel de Born-Oppenheimer[†] et de permettre de choisir des pas de temps δt qui ne sont dictés que par le mouvement des noyaux (de l'ordre de la femtoseconde), et qui est plus grand que dans les autres méthodes présentées plus loin. Son principal inconvénient est qu'il faut recalculer la fonction d'onde à chaque pas de temps, ce qui est coûteux en temps de calcul.

* Cette approximation atteint ses limites pour les atomes les plus légers, comme l'hydrogène, lorsque l'on s'intéresse à des phénomènes où les mouvements rapides de protons sont déterminants, ou lorsque des barrières d'énergie peuvent être franchies par effet tunnel. Toutes les méthodes de dynamique *ab initio* que je présente ici reposent sur un traitement classique des noyaux. Pour étudier des processus chimiques où le comportement quantique des noyaux joue un rôle important, la dynamique moléculaire *ab initio* peut être couplée avec des calculs d'intégrales de chemin.^[19]

[†] Plus exactement, l'écart à la surface de Born-Oppenheimer est contrôlé et peut être réduit autant que l'on veut, simplement en modifiant le critère de convergence du calcul de fonction d'onde effectué à chaque pas de temps.

Dynamique Ehrenfest : La dynamique moléculaire *ab initio* de type Ehrenfest repose elle sur l'écriture de la fonction d'onde totale $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)$ sous forme d'un produit :

$$\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \Psi(\mathbf{r}, t)\chi(\mathbf{R}, t) \exp\left(i \int_{t_0}^t dt' \langle \Psi\chi | \hat{\mathcal{H}}_{\text{él}} | \Psi\chi \rangle\right) \quad (1.4)$$

(le terme exponentiel n'étant qu'un facteur de phase simplifiant les équations). Cette séparation, qui est une approximation, est différente de l'approximation de Born-Oppenheimer en ce que c'est la fonction d'onde totale dépendant du temps qui est factorisée, et les deux fonctions d'ondes introduites dépendent toujours du temps. L'équation de Schrödinger (équation 1.1) peut alors être transformée en deux équations couplées (le hamiltonien ne dépendant pas explicitement du temps) :

$$\begin{aligned} i \frac{\partial \Psi}{\partial t} &= - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 \Psi + \langle \chi | \hat{V}_{\text{n-e}} | \chi \rangle \Psi \\ i \frac{\partial \chi}{\partial t} &= - \sum_{\alpha} \frac{1}{2m_{\alpha}} \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}}^2 \chi + \langle \Psi | \hat{\mathcal{H}}_{\text{él}} | \Psi \rangle \chi \end{aligned} \quad (1.5)$$

Ces équations couplées décrivent le comportement des noyaux dans le champs moyen des électrons, et réciproquement. Elles peuvent être résolues de manière itérative et sont les fondations de la méthode TDSCF (*Time-Dependent Self-Consistent Field*).^[20] Les noyaux pouvant être considérés ici comme des particules classiques, se déplaçant dans le champ moyen créé par les électrons dont la fonction d'onde est Ψ ; l'équation 1.5 peut donc être simplifiée en une équation du mouvement de Newton :

$$m_{\alpha} \frac{d^2 \mathbf{R}_{\alpha}}{dt^2} = - \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} \langle \Psi | \hat{\mathcal{H}}_{\text{él}} | \Psi \rangle$$

tandis que la fonction d'onde électronique Ψ vérifie l'équation différentielle de type Schrödinger :

$$i \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{\mathcal{H}}_{\text{él}} \Psi$$

La dynamique de type Ehrenfest, basée sur ces équations, consiste à partir d'un jeu de positions initiales de noyaux, $\mathbf{R}(t_0)$, et d'une fonction d'onde optimisée pour ces positions, $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{R}(t_0), t_0)$, et à propager simultanément les positions \mathbf{R} et la fonction d'onde Ψ . La dynamique Ehrenfest n'est pas restreinte au cas adiabatique et présente des couplages entre les états électroniques ; elle peut également être utilisée pour traiter uniquement de l'état électronique fondamental, ce qui simplifie grandement les calculs. Elle est largement utilisée dans les calculs de dynamique de collision et de diffusion de molécules en phase gaz. Son utilisation pour des systèmes comportant un grand nombre de degrés de liberté est difficile, car même si la fonction d'onde n'a pas besoin d'être recalculée à chaque pas (puisque'elle est propagée), les pas de temps employés doivent être de l'ordre des temps de réajustement de la densité électronique ($\delta t \sim 10^{-2}$ fs).

1.2.2 Dynamique Car-Parrinello

En 1985, Car et Parrinello proposèrent une alternative combinant certains avantages de deux types de dynamiques moléculaires vues précédemment (Born-Oppenheimer et Ehrenfest).^[21] Cette

méthode, désormais appelée dynamique Car-Parrinello, permet de traiter la dynamique d'un seul état électronique d'un système moléculaire. Elle repose, comme la dynamique Ehrenfest, sur la séparation de la fonction d'onde en une partie électronique et une partie nucléaire (équation 1.4) et sur un traitement classique de noyaux. Elle utilise une technique de propagation simultanée des positions des noyaux et de la fonction d'onde électronique du système, ne nécessitant pas d'optimisation de la fonction d'onde hormis pour la configuration initiale, et apporte un moyen de rendre la dynamique des électrons suffisamment lente pour pouvoir utiliser un pas de temps d'intégration relativement grand ($\delta t \sim 0, 1$ fs).

La manière la plus naturelle de décrire la méthode Car-Parrinello est de se placer dans la description lagrangienne de la mécanique classique. Dans cette description, l'état d'un système physique de K particules de masse m_α est intégralement décrit par K coordonnées, notées q_α , et les K dérivées temporelles de ces coordonnées, notées \dot{q}_α . Le lagrangien du système, \mathcal{L} , s'écrit de manière classique $\mathcal{L} = T - V$, où T est l'énergie cinétique du système et V son énergie potentielle. En coordonnées cartésiennes, on a donc

$$\mathcal{L} = \sum_{\alpha} \frac{1}{2} m_{\alpha} \|\dot{\mathbf{R}}_{\alpha}\|^2 - V(\mathbf{R})$$

Les équations du mouvement de Newton sont alors

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{R}}_{\alpha}} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{R}_{\alpha}} \iff m_{\alpha} \ddot{\mathbf{R}}_{\alpha} = - \frac{\partial V}{\partial \mathbf{R}_{\alpha}}$$

Ce lagrangien classique fut étendu par Car et Parrinello pour prendre en compte de manière classique la dynamique des électrons, dans un système où la fonction d'onde électronique totale dans l'état fondamental Ψ_0 peut être construite à partir d'un jeu d'orbitales à un électron $\{\psi_i\}$. Le terme d'énergie potentiel devient alors $\langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}_{\text{él}} | \Psi_0 \rangle$, tandis qu'au terme d'énergie cinétique est ajoutée une contribution due aux électrons : $\sum_i \frac{1}{2} \mu \langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \rangle$ où μ est une masse fictive associée au système électronique. Enfin, les fonctions d'ondes monoélectroniques devant être normalisées ($\langle \psi_j | \psi_i \rangle = \delta_{ij}$), le lagrangien proposé par Car et Parrinello comporte également un terme de contrainte, qui assure cette orthonormalisation. À ces contraintes est associé un jeu de multiplicateurs de Lagrange $\{\Lambda_{ij}\}$, et le lagrangien complet de Car-Parrinello est le suivant :

$$\mathcal{L}_{\text{CP}} = \sum_{\alpha} \frac{1}{2} m_{\alpha} \|\dot{\mathbf{R}}_{\alpha}\|^2 + \sum_i \frac{1}{2} \mu \langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \rangle - \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}_{\text{él}} | \Psi_0 \rangle + \sum_{i,j} \Lambda_{ij} (\langle \psi_j | \psi_i \rangle - \delta_{ij})$$

Les équations du mouvement issue de ce lagrangien sont

$$\begin{cases} m_{\alpha} \ddot{\mathbf{R}}_{\alpha} = - \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_{\alpha}} \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}_{\text{él}} | \Psi_0 \rangle \\ \mu \ddot{\psi}_i = - \frac{\delta}{\delta \psi_i^*} \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}_{\text{él}} | \Psi_0 \rangle + \sum_j \Lambda_{ij} \psi_j \end{cases} \quad (1.6)$$

On peut voir dans l'équation 1.6 que la dynamique des noyaux n'est identique à la dynamique classique Born-Oppenheimer que si, à chaque pas, la fonction d'onde propagée Ψ_0 est la fonction d'onde de l'état fondamentale du système (*i.e.* celle qui minimise $\langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}_{\text{él}} | \Psi_0 \rangle$). Dans la pratique, la dynamique Car-Parrinello reste proche de la surface Born-Oppenheimer si le choix de

la masse fictive μ des électrons et du pas de temps δt de la dynamique sont suffisamment petits. En effet, plus la masse fictive est grande, plus les échelles de temps des mouvements électroniques et des noyaux sont proches, et plus les systèmes électroniques et nucléaires sont couplés, ce qui fait diverger rapidement le système de la surface Born-Oppenheimer. Il faut choisir une valeur raisonnable de μ , ainsi qu'un pas de temps δt tel que le système ne s'éloigne pas trop de la surface de Born-Oppenheimer au cours d'un pas de dynamique. Il est intéressant de noter que l'écart du système par rapport à la surface de Born-Oppenheimer peut être contrôlé au cours de la dynamique en vérifiant que l'énergie cinétique du système électronique ($\sum_i \frac{1}{2}\mu \langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \rangle$), qui mesure la quantité d'énergie transférée des noyaux aux électrons, et donc le découplage des deux systèmes, reste faible.

1.2.3 Principe de la DFT

Introduction : Comme nous l'avons vu au cours de l'aperçu général des méthodes simulation moléculaire, le point central des méthodes dynamique moléculaire *ab initio* est la description de la structure électronique d'un système. Nous venons de voir que dans de nombreux cas, celle-ci peut être réduite au calcul de la structure électronique, car les noyaux sont considérés fixes. Le système est alors décrit par une fonction d'onde polyélectronique $\Psi(\mathbf{r})$ qui obéit à l'équation de Schrödinger à plusieurs électrons

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{\text{el}}\Psi(\mathbf{r}) &= \left(-\sum_i \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_{\alpha,i} \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|} + \sum_{i<j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right) \Psi(\mathbf{r}) \\ &= \left(-\sum_i \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \sum_{i<j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right) \Psi(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (1.7)$$

où le terme $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ découle ici de l'interaction des électrons avec le champ créé par les noyaux, mais peut inclure d'autres champs externes. La résolution directe de ce problème multiélectronique est très complexe, et l'un des moyens les plus classiques de la simplifier est de le réduire à un problème monoélectronique, ce qui réduit grandement la dimensionalité des intégrales à évaluer et des équations à résoudre. Les méthodes basées sur l'approche Hartree-Fock sont des méthodes itératives basées sur une approximation de champ moyen, et où le caractère réellement polyélectronique du système (l'énergie de corrélation des électrons) est réintroduit *a posteriori* de manière variationnelle ou perturbative. La théorie de la fonctionnelle de la densité (*density functional theory*, ou DFT), proposée initialement par Hohenberg et Kohn^[22] en 1964, utilise une manière très différente d'effectuer cette réduction. La quantité centrale n'est alors plus la fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ mais la densité électronique $n(\mathbf{r})$.

Théorie de la fonctionnelle de la densité : Si l'on considère que le système est représenté par une fonction d'onde polyélectronique $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ connue, la densité électronique en un point de l'espace $n(\mathbf{r})$ est donnée par l'équation suivante :

$$n(\mathbf{r}) = N \int \dots \int d^3r_2 \dots d^3r_N |\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)|^2$$

où N est le nombre total d'électrons ($N = \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r})$). Hohenberg et Kohn démontrèrent en 1964 que cette relation peut être inversée ; plus précisément, à une densité électronique du système dans l'état fondamental $n_0(\mathbf{r})$ donnée, correspond un seul et unique potentiel $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ (à une constante additive près). Puisque, le potentiel $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ étant déterminé, la fonction d'onde du système est donnée de manière univoque par l'équation 1.7, elle est donc également déterminée de manière unique par la densité (à une phase près).^{*} En conséquence, toutes les observables du système sont également fonction de la seule densité électronique de l'état fondamental. Toutes ces grandeurs sont donc considérées comme des fonctionnelles de la densité électronique $n_0(\mathbf{r})$, et seront notées $V_{\text{ext}}[n_0]$, $\Psi_0[n_0]$, etc.

En particulier, l'énergie totale du système dans l'état fondamental, $E[n]$, vaut

$$E[n] = \left\langle \Psi[n] \left| -\sum_i \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + V_{\text{ext}}[n] + \sum_{i < j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right| \Psi[n] \right\rangle = \langle \Psi[n] | T + V_{\text{ext}}[n] + V_{\text{él}} | \Psi[n] \rangle$$

où T est l'opérateur énergie cinétique et $V_{\text{él}}$ le potentiel d'interaction entre les électrons. Le second théorème de Hohenberg et Kohn est un principe variationnel qui concerne l'énergie du système comme fonctionnelle. Pour toute densité électronique $n(\mathbf{r})$ pouvant représenter le système[†], on a

$$E_0 = E[n_0] \leq E_{V_{\text{ext}}[n_0]}[n] = \langle \Psi[n] | T + V_{\text{ext}}[n_0] + V_{\text{él}} | \Psi[n] \rangle$$

Trouver la densité électronique de l'état fondamental revient alors à minimiser $E_{V_{\text{ext}}[n_0]}[n]$.[‡] Malheureusement, si le terme $\langle \Psi[n] | V_{\text{ext}}[n_0] | \Psi[n] \rangle$ est facile à calculer :

$$\langle \Psi[n] | V_{\text{ext}}[n_0] | \Psi[n] \rangle = \int d^3\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r})$$

les deux autres termes sont plus difficiles à évaluer. On les regroupe généralement sous la forme d'une seule fonctionnelle, dont la forme explicite est inconnue :

$$F[n] = \langle \Psi[n] | T + V_{\text{él}} | \Psi[n] \rangle$$

La fonctionnelle d'échange-corrélation : La forme de $F[n]$ n'étant pas connue, il est nécessaire d'en trouver une approximation pour pouvoir utiliser la DFT de manière concrète. L'approche proposée par Kohn et Sham en 1965^[24] consiste à postuler l'existence d'un système virtuel de N électrons n'interagissant pas entre eux et placés dans un potentiel V_s construit de telle manière que la densité électronique de ce système d'électrons indépendants soit la même que la densité électronique n_0 du système réel. Ce système virtuel présente un jeu $\{\varphi_i\}$ d'orbitales monoélectroniques qui, combinées en un déterminant de Slater, donnent la densité électronique n_0 :

$$n_0(\mathbf{r}) = \sum_{i=0}^n |\varphi_i|^2$$

^{*}Le théorème de Hohenberg-Kohn tel qu'énoncé ne s'applique pas à tous les systèmes mais seulement à ceux dont l'état fondamental n'est pas dégénéré. Le théorème d'Hohenberg-Kohn peut néanmoins être généralisé aux systèmes dont l'état fondamental est dégénéré.^[23]

[†]*i.e.* telle que $n(\mathbf{r}) \geq 0$ et $\int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) = n$, le nombre d'électrons du système

[‡]On notera que le second théorème de Hohenberg et Kohn ne parle pas de $E[n]$, l'énergie totale associée à une densité $n(\mathbf{r})$, mais bien de $E_{V_{\text{ext}}[n_0]}[n]$, qui est l'énergie totale associée à une densité $n(\mathbf{r})$ dans le champ $V_{\text{ext}}[n_0]$ créé par la densité n_0 . Ce champ externe est le champ externe du système réel, créé par les noyaux.

Il est alors possible d'évaluer, dans ce système, un certain nombre de termes de la fonctionnelle $F[n]$, qui prennent une forme explicite. Par exemple, l'énergie classique d'interaction coulombienne (terme dit « de Hartree ») :

$$J[n] = \frac{1}{2} \int \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|}$$

et l'énergie cinétique du système d'électrons indépendants :

$$T_s[n] = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle$$

Néanmoins, ces deux termes ne comprennent aucun effet multiélectronique. La différence entre tous les termes ci-dessus et l'énergie totale du système est appelée énergie d'échange-corrélation :

$$E_{xc} = F[n] - J[n] - T_s[n] = E[n] - \langle \Psi[n] | V_{\text{ext}}[n_0] | \Psi[n] \rangle - J[n] - T_s[n]$$

L'énergie d'échange-corrélation inclut tous les effets de nature multiélectronique et sa forme explicite n'est pas connue. Nous verrons plus loin quelles formes approchées sont utilisées pour palier ce problème.

Si l'on considère que la fonctionnelle d'échange-corrélation est connue, la densité électronique n_0 peut alors être calculée par minimisation de l'énergie $E_{V_{\text{ext}}[n_0]}[n]$, avec comme seule contrainte la normalisation de la densité électronique. On peut montrer que cette minimisation est équivalente à un jeu d'équations différentielles (dites *équations de Kohn-Sham*) pour les orbitales fictives (appelées *orbitales de Kohn-Sham*) :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta J[n](\mathbf{r})}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n](\mathbf{r})}{\delta n(\mathbf{r})} \right) \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i$$

Ces équations sont non-linéaires, car les potentiels $J[n]$ et E_{xc} dépendent des φ_i par l'intermédiaire de n . Elles sont généralement résolues de manière itérative.

1.2.4 DFT – quelques points supplémentaires

Les fonctionnelles d'échange-corrélation usuelles : La forme de la fonctionnelle d'échange-corrélation n'étant pas connue dans le cas général, l'utilisation de la DFT dans des calculs de structure électronique nécessite l'emploi d'une forme approchée pour cette fonctionnelle. La plus simple expression (et historiquement, la première) est celle donnée par une approximation purement locale, nommée *Local Density Approximation* (LDA). En partant de l'énergie d'échange-corrélation par particule $\varepsilon_{xc}^{(\text{gaz})}(n)$ d'un gaz d'électron de densité uniforme n (établie par des calculs numériques^[3, 25]), l'énergie d'échange corrélation totale est construite comme

$$E_{xc}[n] = \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{(\text{gaz})}(n(\mathbf{r}))$$

Bien que donnant de bons résultats pour la structure d'équilibre d'un certain nombre de molécules isolées, la fonctionnelle LDA présente quelques inconvénients en phase condensée. Les énergies de

cohésion de solides sont systématiquement surestimées, ainsi que les énergies de liaison faibles comme les liaisons hydrogène.^[26] Les fonctionnelles à correction de gradient (*gradient-corrected*) cherchent à corriger ce défaut par une approximation locale d'ordre supérieure, tenant compte du gradient de la densité :

$$E_{xc}[n] = \int d^3\mathbf{r} \varepsilon_{xc}^{GC}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) n(\mathbf{r})$$

La qualité des résultats obtenus en utilisant un telle fonctionnelle dépend de la forme choisie pour $\varepsilon_{xc}^{GC}(n, \nabla n)$, et du fait qu'elle ait été optimisée ou non sur un système proche de celui étudié (*i.e.* mettant en jeu des interactions de même nature). Dans les calculs effectués au cours de ma thèse pour comprendre les propriétés de l'eau confinée dans des nanopores de zéolithe, j'ai utilisé la fonctionnelle BLYP. Elle est formée de deux fonctionnelles séparées pour l'échange (développée par Becke^[27]) et la corrélation (fonctionnelle de Lee, Yang et Parr^[28]). Les formes analytiques de ces deux fonctionnelles sont issues de considérations théoriques, telles que le comportement asymptotique des densités électroniques qui en découlent, et leurs paramètres sont issus d'ajustement aux moindres carrés à des données issues de calculs post-Hartree-Fock. La fonctionnelle BLYP qui en résulte est connue pour bien reproduire les propriétés de l'eau et notamment les liaisons hydrogène.^[29]

Pour compléter, il convient de parler ici d'une troisième classe de fonctionnelles, dites « fonctionnelles hybrides ». Les calculs de type Hartree-Fock traitant correctement l'énergie d'échange (bien que la corrélation soit, nous l'avons vu, plus problématique), celle-ci peut être combinée de manière empirique avec des fonctionnelles LDA ou GC. La plus connue des ces fonctionnelles hybrides est la fonctionnelle B3LYP,^[30] très utilisée dans les calculs de structure électronique. Le principal inconvénient des ces fonctionnelles hybrides reste leur coût de calcul relativement important, qui limite leur utilisation pour les dynamiques moléculaires de systèmes de grande taille.^[31]

Ondes planes, bases atomiques : La résolution numérique des équations décrivant la structure électronique (ici, ce sont les équations de Kohn-Sham) nécessite de représenter les fonctions d'ondes φ_i étudiées en utilisant un nombre restreint de valeurs numériques manipulées par l'ordinateur. Pour ce faire, les fonctions d'onde sont généralement décomposées sur un certain nombre de fonctions de base f_ν :

$$\varphi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \sum_i c_{i\nu}(\mathbf{R}) f_\nu(\mathbf{r}; \mathbf{R})$$

Pour plus de simplicité, les fonctions f_ν sont généralement choisies avec une forme analytique pour laquelle beaucoup de calculs se simplifient ou s'expriment analytiquement. L'un des choix classique de fonctions de base, très utilisé en chimie quantique, est celui d'un jeu de fonctions centrées sur chacun des atomes du système (on parle alors de base atomique). Les fonctions les plus utilisées sont celles présentant une partie radiale qui peut être de type Slater ($f(\mathbf{r}) \propto f'(\theta, \varphi) \exp[-\zeta r]$) ou gaussienne ($f(\mathbf{r}) \propto f'(\theta, \varphi) \exp[-\alpha r^2]$) et pour partie angulaire une harmonique sphérique ($f'(\theta, \varphi) = Y_\ell^m(\theta, \varphi)$). L'expression des différents termes des équations de Kohn-Sham dans cette base sont assez simples, et la résolution est ramenée à un problème d'algèbre linéaire. Par ailleurs, si les paramètres des fonctions de base (ζ_ν ou α_ν) sont fixés lors du choix de la base et que seuls les coefficients $c_{i\nu}$ sont optimisés lors du calcul de la fonction d'onde, un certain nombre de termes peuvent être pré-calculés au début de l'optimisation et réutilisés ensuite.

Néanmoins, l'utilisation de bases atomiques présente certains inconvénients. Par exemple, si elles sont bien adaptées à la description d'électrons localisés dans les orbitales de valence d'un atome ou dans une liaison covalente, elles décrivent moins bien les états électroniques de forte délocalisation. Mais surtout, étant déplacées avec les noyaux et dépendant de \mathbf{R} , elles introduisent des termes supplémentaires dans le calcul des forces.* Ces termes, appelés forces de Pulay,^[32, 33] induisent un coût de calcul supplémentaire pour effectuer une dynamique moléculaire du système. Ils peuvent être évités par le choix d'une base fixe, qui ne se déplace pas au cours de la dynamique.

L'un des choix possible pour une base fixe, qui décrit très bien les états électroniques très délocalisés et notamment la structure électronique des solides (et qui a donc été très utilisé dès les débuts de la DFT) est celui d'une base d'ondes planes. Les ondes planes sont définies, pour une boîte de simulation périodique de volume V , par

$$f_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$$

où \mathbf{k} est un vecteur du réseau réciproque associé à la boîte de simulation. Les ondes planes forment une base également répartie dans tout l'espace, ne favorisant pas les états liés ou certaines régions de l'espace. La qualité de la base dépend d'un unique facteur E_{cutoff} (énergie de coupure ou *cutoff energy*), qui définit l'énergie maximale des ondes planes considérées : $\frac{\|\mathbf{k}\|^2}{2} \leq E_{\text{cutoff}}$. Le choix de l'énergie de coupure dépend du système étudié et de la présence ou non dans la densité électronique d'oscillations rapides. Nous verrons un peu plus loin comment l'utilisation de pseudopotentiels permet (entre autres) de réduire la valeur de E_{cutoff} nécessaire pour un système donné.

Les ondes planes permettent une expression facile de certaines quantités telle l'énergie cinétique, tandis qu'une transformée de Fourier est nécessaire pour l'évaluation des termes qui ne s'expriment que dans l'espace réel. L'utilisation des techniques de transformée rapide de Fourier permet de limiter le coût de ces évaluations. Cependant, bien que présentant de nombreux avantages pour la dynamique moléculaire basée sur la DFT, les ondes planes sont limitées précisément par ce qui fait leur généralité : la description égale de tout l'espace. Pour des systèmes de grande taille ou de densité faible, les ondes planes deviennent plus coûteuses que les bases atomiques. Dans les calculs effectués au cours de cette thèse, j'ai principalement utilisé le code CPMD,^[34] qui effectue la dynamique moléculaire Car-Parrinello en ondes planes. J'ai également utilisé le code CP2K/QuickStep^[35, 36] pour effectuer des simulations de dynamique Born-Oppenheimer décrivant le système par la DFT et des bases atomiques.

Utilisation de pseudopotentiels : Dans les calculs de structure électronique utilisant une base d'ondes planes, l'utilisation de pseudopotentiels est nécessaire afin de réduire la valeur de l'énergie de coupure nécessaire pour décrire correctement le système. En effet, les fonctions d'ondes électroniques présentent de rapides variations à proximité des atomes. Si on considère un atome isolé,

*Dans l'équation du mouvement Car-Parrinello, par exemple :

$$m_{\alpha} \ddot{\mathbf{R}}_{\alpha} = - \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_{\alpha}} \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}_{\text{el}} | \Psi_0 \rangle$$

la dépendance de Ψ_0 aux positions ioniques \mathbf{R} ne porte pas que sur les coefficients $c_{i\nu}$ mais également sur les fonctions de base $f_{\nu}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$.

ses orbitales de cœur sont très contractées, et ses orbitales de valence présentent un ou plusieurs nœuds ; une bonne description de ces orbitales nécessite des ondes planes variant rapidement, et donc de haute énergie. La chimie du système n'étant que très peu sensible aux électrons de cœur, leur remplacement par des pseudopotentiels effectifs permet (i) de ne plus devoir les décrire explicitement et (ii) de remplacer les orbitales de valence par des pseudoorbitales, variant faiblement pour $r < r_c$ et reproduisant les orbitales réelles pour $r > r_c$ (le rayon de cœur r_c étant un paramètre du pseudopotentiel). Les propriétés attendues du pseudopotentiel sont l'additivité (le pseudopotentiel ressenti par les électrons de valence du système total étant la somme des pseudopotentiels dus aux différents atomes) et la transférabilité (l'utilisation du même pseudopotentiel pour un atome donné, quel que soit le composé chimique dont il fait partie).

J'ai utilisé au cours de ma thèse des pseudopotentiels de type Martins-Trouiller,^[37] qui sont une forme analytique particulière de pseudopotentiels *norm-conserving*, c'est-à-dire que la norme des pseudoorbitales atomiques et la même que celle des orbitales de même énergie. De tels potentiels sont disponibles dans la littérature et distribués avec le code CPMD pour les éléments les plus courants. Avec de tels pseudopotentiels, l'énergie de coupure E_{cutoff} peut être ramenée, pour une simulation d'eau liquide, à des valeurs de l'ordre de 70 Ry à 90 Ry contre plusieurs centaines de rydbergs pour une simulation sans pseudopotentiels. À titre d'illustration, la [figure 1.3](#) montre les orbitales $2s$ et $2p$ de l'atome d'oxygène, ainsi que les pseudoorbitales correspondant au pseudopotentiel utilisé. On peut voir que les pseudoorbitales sont en effet bien plus « lisses » que les orbitales réelles du système, et que la pseudoorbitale $2p$ ne présente pas de nœud. La [figure 1.4](#) présente le pseudopotentiel lui-même. On peut vérifier que les deux parties s et p du pseudopotentiel coïncident avec le terme électrostatique aux distances plus grandes que le rayon de coupure ($r_c = 1,05 \text{ \AA}$ dans ce cas).

1.2.5 Méthodes de calcul de quelques propriétés

Polarisation du système et spectre infrarouge : Le moment dipolaire d'un système comportant K noyaux, de charge Z_α et de position \mathbf{R}_α , et N électrons décrits par une densité électronique $n(\mathbf{r})$ vaut :

$$\boldsymbol{\mu} = \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \mathbf{R}_{\alpha} - \int \mathbf{r} n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$$

Cette définition n'est en fait valable que pour un système fini, isolé dans l'espace. Lorsque l'on applique à ce dernier des conditions périodiques aux limites, l'intégrale sur la densité électronique n'est pas la bonne manière d'évaluer la polarisabilité électronique, comme le montre l'exemple à une dimension de la [figure 1.5](#). En effet, dans ce cas, l'évaluation de l'intégrale dépend du choix de l'origine de la boîte de simulation. King-Smith et Vanderbilt,^[38] basés sur les travaux antérieurs de Resta,^[39] ont proposé un moyen d'évaluer la polarisation d'un système comme une phase quantique (dite phase de Berry) des fonctions d'onde de valence.

Pour proposer un exemple à une dimension d'une telle phase, considérons un système monoélectronique à une dimension décrit par une fonction d'onde $\psi(x)$ et dont la densité électronique $|\psi(x)|^2$

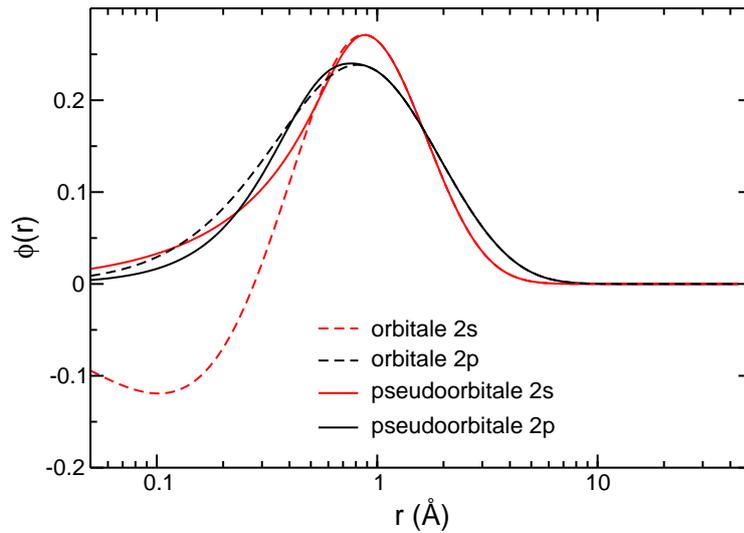


Figure 1.3 : Comparisons des orbitales $2s$ et $2p$ de l'atome d'oxygène avec les pseudorbitales correspondantes d'un pseudopotentiel Martins-Trouiller de rayon de coupure $r_c = 1,05 \text{ \AA}$, pour lequel les électrons de cœur sont les électrons $1s$. L'axe des abscisses représente la distance r en ångströms, selon une échelle logarithmique.

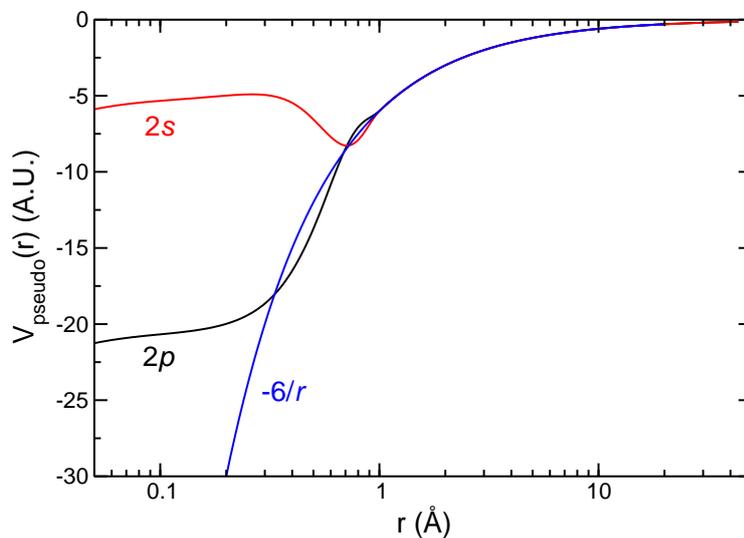


Figure 1.4 : Variation radiale des parties s (—) et p (—) du pseudopotentiel Martins-Trouiller de rayon de coupure $r_c = 1,05 \text{ \AA}$, pour lequel les électrons de cœur sont les électrons $1s$. Le potentiel électrostatique $-6/r$, créé par le cœur considéré comme une charge ponctuelle, est également représenté (—) pour comparaison. L'axe des abscisses représente la distance r en ångströms, selon une échelle logarithmique.

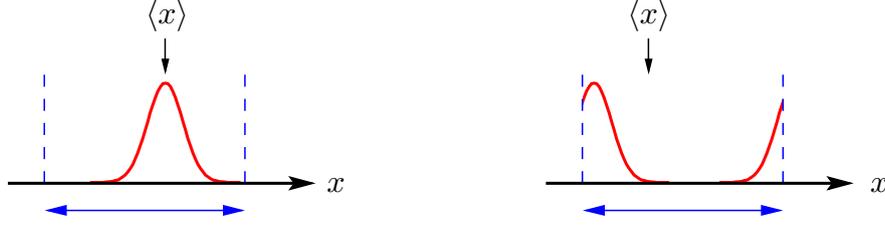


Figure 1.5 : Lorsque l'on traite un système présentant des conditions périodiques aux limites, certaines définitions correspondant à un système isolé ne sont plus valables. Par exemple, la position moyenne $\langle \mathbf{r} \rangle$ de l'électron peut s'écrire pour un système isolé : $\langle \mathbf{r} \rangle = \int d^3\mathbf{r} \mathbf{r} n(\mathbf{r})$. Pour un système périodique, l'intégration sur une maille élémentaire ne donnera pas forcément la position moyenne de l'électron. Dans le cas simple figuré ci-dessus, pour une même densité électronique $n(x)$, la position moyenne $\langle x \rangle$ obtenue par intégration dépend de l'origine de la maille élémentaire.

est semblable à celle présentée à la figure 1.5. La position moyenne de l'électron, définie modulo la périodicité L du système, ne peut pas être obtenue par l'intégrale $\int_0^L dx |\psi(x)|^2$, qui dépend du choix de l'origine des coordonnées. Il est cependant possible de définir une grandeur z égale à

$$z = \int_0^L \exp\left(\frac{2\pi i x}{L}\right) |\psi(x)|^2 dx$$

Selloni *et al.* montrèrent que la position moyenne de la densité électronique est liée à la phase de z de la manière suivante :^[40]

$$\langle x \rangle = \frac{L}{2\pi} \Im \log(z) = \frac{L}{2\pi} \Im \log \left\langle \psi \left| e^{\frac{2\pi i x}{L}} \right| \psi \right\rangle$$

où $\Im u$ est la partie imaginaire de u . Cette expression être étendue au cas d'un système à N électrons. Si, comme dans le cas de DFT, le système est décrit par un déterminant de Slater Ψ formé à partir d'orbitales monoélectroniques ψ_i , l'expression obtenue est alors particulièrement simple :

$$\langle X \rangle = \frac{L}{2\pi} \Im \log \det \mathbf{S} , \quad \text{avec } S_{ij} = \left\langle \psi_j \left| e^{\frac{2\pi i x}{L}} \right| \psi_j \right\rangle$$

De manière similaire à la position moyenne prise en exemple ci-dessus, le code CPMD permet d'évaluer la polarisation \mathbf{P} du système au cours de la dynamique. Il est alors possible de calculer le spectre infrarouge du système selon la formule^[41, 42]

$$\alpha(\omega)n(\omega) = \frac{4\pi\omega \tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)}{3\hbar cV} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \mathbf{P}(t) \cdot \mathbf{P}(0) \rangle$$

où $\alpha(\omega)$ est le coefficient d'absorption infrarouge à une fréquence ω et $n(\omega)$ est l'indice de réfraction du milieu. Cette méthode a déjà été utilisée pour étudier le spectre infrarouge de nombreux systèmes, dont l'eau liquide,^[42] la glace^[43] et le silicium amorphe.^[44]

Centres de Wannier et moments dipolaires : En plus de la polarisation totale de la boîte de simulation, nous nous sommes intéressés au moment dipolaire des molécules d'eau. Celle-ci repose

sur l’attribution aux différentes molécules d’eau de la densité électronique, qui est délocalisée. Afin d’estimer le moment dipolaire de chaque molécule, nous avons suivi la voie proposée par Silvestrelli et Parrinello^[45, 46] en considérant la densité électronique localisée au centre de chacune des orbitales de Wannier. Ces dernières correspondent à une transformation unitaire des orbitales (occupées) canoniques du système, choisie de manière à minimiser leur étendue spatiale (mesurée par leur rayon de giration).^{[47, 48]*}

Les orbitales de Wannier sont donc des orbitales localisées. Elles permettent, plus que les orbitales Kohn-Sham, d’obtenir une idée des liaisons chimiques et de se rapprocher des concepts usuels de la chimie, comme les doublets non liants et la valence des atomes. Silvestrelli et Parrinello ont proposé de considérer la densité électronique du système comme un ensemble de charge ponctuelles placées au barycentre de chacune des orbitales de Wannier (ces barycentres étant appelés *centres de Wannier*). Cette procédure permet alors d’assigner les différentes orbitales et centres de Wannier aux différentes molécules du système, et de déterminer la polarisation d’une partie de celui-ci. Cette méthodologie a été validée par une étude de la distribution du moment dipolaire de l’eau dans l’eau liquide.^[45, 46] Il a également été montré que cette méthode de calcul de la polarisation permet également d’obtenir le spectre infrarouge du système, qui ne présente que très peu de différence avec le spectre obtenu avec la méthode de Resta exposée précédemment.^[50] Elle permet également de décomposer ce spectre infrarouge en contributions dues à différents sous-systèmes, comme le solvant et un soluté,^[50, 51] et d’étudier le couplage entre différents modes de vibration.^[52]

Tenseur de polarisabilité atomique : Nous avons également calculé, afin de mieux comprendre les liaisons hydrogène eau-eau et eau-zéolithe de l’eau confinée, les tenseurs de polarisabilité atomique du système. Le tenseur de polarisabilité atomique (ou *atomic polarizability tensor*, APT) d’un atome α est formé d’éléments qui sont les dérivées de la polarisation totale du système par rapport au déplacement de l’atome α selon une coordonnées :

$$\text{APT}_{ij}^{(\alpha)} = \frac{\partial P_i}{\partial R_{\alpha j}}$$

où i et j sont des axes du système ($i, j = x, y$ ou z). Nous verrons à la [section 2.3.6](#) que les tenseurs atomiques de polarisabilité des atomes d’hydrogène de l’eau permettent entre autres de caractériser les liaisons hydrogène. Dans le code CPMD que j’ai employé, les tenseurs APT sont calculés sur un certain nombre de configurations extraites de la dynamique. Pour éviter d’effectuer $3K$ calculs[†] de réponse linéaire de la polarisation par rapport à chaque déplacement atomique, on utilise une expression alternative de la polarisabilité atomique qui peut être écrite sous la forme :

$$\text{APT}_{ij}^{(\alpha)} = \frac{\partial^2 E}{\partial R_{\alpha j} \partial E_i} = \frac{\partial F_j^{(\alpha)}}{\partial E_i}$$

On se ramène alors à seulement trois calculs de réponse linéaire par rapport à la variation du champ électrique dans chaque direction de l’espace.

* Cette procédure de localisation est analogue à la méthode de localisation de Boys-Foster^[49] pour les systèmes finis (dont la densité électronique décroît à l’infini).

† K étant le nombre de noyaux

1.3 Simulations classiques : dynamique moléculaire et Monte-Carlo

Dans cette section, je décrirai les méthodes de simulation moléculaire classiques que j'ai utilisées au cours de ma thèse : la dynamique moléculaire dans l'ensemble canonique et le Monte-Carlo dans l'ensemble grand canonique. Ces deux méthodes ont été utilisées pour étudier l'adsorption d'eau dans les zéolithes d'un point de vue structural, dynamique et thermodynamique (avec l'aide de simulations de dynamique *ab initio* pour obtenir certaines propriétés électroniques et dynamiques). Après avoir décrit la manière dont ces deux méthodes sont implémentées dans les codes de simulations utilisés (développés au laboratoire), je présenterai brièvement les modèles utilisés pour décrire les molécules et les potentiels d'interaction intermoléculaires, ainsi que les techniques employées pour traiter les interactions à longue portée.*

1.3.1 Dynamique moléculaire

Je présente ici les principales caractéristiques de la dynamique moléculaire classique telle qu'elle est implémentée dans le code développé et utilisé au cours de ma thèse (MDELEC). Pour une introduction plus générale à ces méthodes, on pourra lire le livre de Haile,^[53] ainsi que les chapitres correspondants des références [54] et [55].

Les équations du mouvement : Des différents formalismes permettant de décrire le mouvement classique d'un ensemble de particules, la dynamique moléculaire est le plus facilement exprimée dans le formalisme newtonien, pour lequel les équations du mouvement^[56] font intervenir la position \mathbf{R}_α de chaque particule, l'impulsion associée \mathbf{P}_α , la masse M_α de la particule et la force \mathbf{F}_α exercée sur la particule α par toutes les autres particules (et les champs extérieurs le cas échéant) :

$$\mathbf{P}_\alpha = M_\alpha \dot{\mathbf{R}}_\alpha \quad \text{et} \quad \dot{\mathbf{P}}_\alpha = \mathbf{F}_\alpha \quad \iff \quad M_\alpha \ddot{\mathbf{R}}_\alpha = \mathbf{F}_\alpha$$

Dans le cadre de cette thèse, je n'ai simulé par dynamique moléculaire classique que des entités monoatomiques et des molécules polyatomiques rigides. Pour ces dernières, les équations du mouvement sont bien plus facilement décrites en séparant les mouvements de translation et de rotation d'ensemble, plutôt que de décrire les mouvements de chaque atome individuellement. On considère donc dans la suite une molécule contenant n atomes, de masse totale $M = \sum_{\alpha=1}^n m_\alpha$. La position de son centre de masse est notée \mathbf{R} et l'impulsion associée est notée \mathbf{P} . On peut définir la force totale s'exerçant sur la molécule \mathbf{F} comme la somme des forces exercées sur chacun des atomes de la molécules par les autres molécules : $\mathbf{F} = \sum_{\alpha=1}^n \mathbf{F}_\alpha$. Les équations régissant le mouvement de translation de la molécule sont alors simplement

$$\mathbf{P} = M\dot{\mathbf{R}} \tag{1.8}$$

*Les techniques permettant de traiter les interactions à longue portée dans un système présentant des conditions périodiques aux limites, telles que je les décrirai ici, ne sont pas spécifiques aux simulations classiques. Des méthodes similaires sont employées dans les codes de dynamique *ab initio* utilisés (CPMD et CP2K).

$$\dot{\mathbf{P}} = \mathbf{F} \quad (1.9)$$

Pour ce qui est du mouvement de rotation d'ensemble, les choses sont un peu plus compliquées. Si l'on définit \mathbf{J} comme le moment cinétique de la molécule :

$$\mathbf{J} = \sum_{\alpha=1}^n M_{\alpha} (\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}) \wedge \dot{\mathbf{R}}_{\alpha}$$

l'équation du mouvement de rotation de la molécule peut s'écrire sous la forme

$$\dot{\mathbf{J}} = \boldsymbol{\tau} \quad \text{avec} \quad \boldsymbol{\tau} = \sum_{\alpha=1}^n (\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}) \wedge \dot{\mathbf{F}}_{\alpha}$$

où $\boldsymbol{\tau}$ est le moment des forces s'exerçant sur la molécule. Il existe plusieurs moyens de repérer l'orientation d'une molécule à un instant donné. La plus classique est celle des trois angles d'Euler (φ, θ, ψ) . Cependant, les équations du mouvements reliant $\dot{\varphi}$, $\dot{\theta}$ et $\dot{\psi}$ à φ , θ , et ψ ne sont pas bien conditionnées, et peuvent donner lieu à des instabilités numériques. Parmi plusieurs méthodes permettant d'éviter ce problème, le code MDELEC développé au laboratoire repère l'orientation des molécules par un quadruplet de quaternions (q_0, q_1, q_2, q_3) . Ces quaternions sont définis de telle manière que la matrice de rotation \mathcal{R} entre la géométrie de la molécule à un instant donné, dans un repère fixe, et sa géométrie de référence (par exemple, dans le repère formé par ses axes principaux d'inertie) vaille :

$$\mathcal{R} = \begin{pmatrix} q_0^2 + q_1^2 - q_2^2 - q_3^2 & 2(q_1q_2 + q_0q_3) & 2(q_1q_3 - q_0q_2) \\ 2(q_1q_2 - q_0q_3) & q_0^2 - q_1^2 + q_2^2 - q_3^2 & 2(q_2q_3 + q_0q_1) \\ 2(q_1q_3 + q_0q_2) & 2(q_2q_3 - q_0q_1) & q_0^2 - q_1^2 - q_2^2 + q_3^2 \end{pmatrix}$$

Les quaternions sont normalisés : $\sum q_i^2 = 1$. L'équation du mouvement en ce qui les concerne s'écrit de manière très simple sous forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} \dot{q}_0 \\ \dot{q}_1 \\ \dot{q}_2 \\ \dot{q}_3 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} q_0 & -q_1 & -q_2 & -q_3 \\ q_1 & q_0 & -q_3 & q_2 \\ q_2 & q_3 & q_0 & -q_1 \\ q_3 & -q_2 & q_1 & q_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ \omega_1 \\ \omega_2 \\ \omega_3 \end{pmatrix} \quad (1.10)$$

où les $\boldsymbol{\omega} = (\omega_1, \omega_2, \omega_3)$ est le vecteur rotation angulaire de la molécule, exprimé dans le repère formé par ses axes principaux d'inertie. L'évolution temporelle de ce vecteur est donnée par la seconde équation du mouvement rotationnelle, qui est donc couplée à la précédente :

$$\dot{\omega}_i = \frac{\tau_i}{I_i} + \left(\frac{I_j - I_k}{I_i} \right) \omega_j \omega_k \quad \text{pour } (i, j, k) = (1, 2, 3), (2, 3, 1) \text{ ou } (3, 1, 2) \quad (1.11)$$

Intégration numérique des équations du mouvement : La dynamique moléculaire consiste, à partir d'une configuration initiale $(\mathbf{R}(t_0), \dot{\mathbf{R}}(t_0))$, à déterminer l'évolution temporelle du système, décrite par sa trajectoire $(\mathbf{R}(t), \dot{\mathbf{R}}(t))$ pour $t \geq t_0$. Cette évolution temporelle, gouvernée par les équations du mouvement, est dans la pratique calculée par intégration numérique des équations. Étant donné un *pas de temps* δt et les positions et vitesses $(\mathbf{R}(t), \dot{\mathbf{R}}(t))$ à l'instant t , on peut

déterminer les positions et vitesses $(\mathbf{R}(t + \delta t), \dot{\mathbf{R}}(t + \delta t))$ à l'instant $t + \delta t$, et itérer ce processus. Il existe de très nombreuses méthodes d'intégration numérique permettant de propager les équations du mouvement, reposant sur des développements limités des équations du mouvement à différents ordres, et au voisinage de t , $t + \delta t$ et même parfois $t + \delta t/2$. La plus connue de ces méthodes est probablement l'algorithme dit « Verlet–vitesse »,^[57] reposant sur les équations suivantes (pour le mouvement translation, le plus simple) :

$$\begin{cases} \mathbf{R}(t + \delta t) = \mathbf{R}(t) + \delta t \dot{\mathbf{R}}(t) + \frac{\delta t^2}{2} \ddot{\mathbf{R}}(t) + O(\delta t^3) \\ \dot{\mathbf{R}}(t + \delta t) = \dot{\mathbf{R}}(t) + \frac{\delta t}{2M} (\mathbf{F}(t) + \mathbf{F}(t + \delta t)) \end{cases}$$

L'ordre auquel est effectué le développement limité est lié à la puissance de δt apparaissant dans les termes négligés : ici, ceux-ci sont de l'ordre de grandeur de δt^3 . Plus l'ordre du développement limité est grand, plus les termes négligés sont petits et plus la méthode est numériquement stable à δt fixé. Ceci permet alors de choisir un pas d'intégration plus grand, tout en gardant une dérive faible de l'énergie totale.

Le code employé au cours de ma thèse utilise une classe différente d'algorithmes, dits prédicteurs-correcteurs. Ceux-ci ont été initialement introduits dans des simulations de dynamique moléculaire par Rahman,^[58] et ont par la suite été largement étudiés par Gear.^[59] Ils permettent de décrire l'évolution temporelle d'une grandeur X soumise à une équation différentielle (semblable aux équations du mouvement) de la manière suivante :

1. Prédire la valeur de $X(t + \delta t)$ à partir de $X(t)$ et des dérivées successives $\dot{X}(t)$, $\ddot{X}(t)$, $X^{(3)}(t)$ et $X^{(4)}(t)$ à l'aide d'un développement de Taylor à l'ordre 4 :

$$X^p(t + \delta t) = X(t) + \dot{X}(t) \delta t + \ddot{X}(t) \frac{\delta t^2}{2} + X^{(3)}(t) \frac{\delta t^3}{6} + X^{(4)}(t) \frac{\delta t^4}{24}$$

Les différentes dérivées de X en $t + \delta t$ sont également prédites par des développements de Taylor :

$$\begin{cases} \dot{X}^p(t + \delta t) = \dot{X}(t) + \ddot{X}(t) \delta t + X^{(3)}(t) \frac{\delta t^2}{2} + X^{(4)}(t) \frac{\delta t^3}{6} \\ \ddot{X}^p(t + \delta t) = \ddot{X}(t) + X^{(3)}(t) \delta t + X^{(4)}(t) \frac{\delta t^2}{2} \\ X^{(3)p}(t + \delta t) = X^{(3)}(t) + X^{(4)}(t) \delta t \\ X^{(4)p}(t + \delta t) = X^{(4)}(t) \end{cases}$$

Toutes les valeurs issues de cette étape de prédiction portent un suffixe « p », comme $X^p(t + \delta t)$.

2. Calculer une valeur corrigée $\dot{X}^c(t + \delta t)$ de \dot{X} en $t + \delta t$, en appliquant au point $t + \delta t$ l'équation différentielle qui régit X et en reportant les valeurs $\{X^{(i)p}(t + \delta t)\}$ prédites à l'étape précédente.
3. Enfin, utiliser cette valeur corrigée de $\dot{X}(t + \delta t)$ pour calculer les valeurs corrigées de $X(t + \delta t)$

et des autres dérivées. L'équation utilisée pour ce faire est la suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} X^c(t + \delta t) = X^p(t + \delta t) + C_0 \left(\dot{X}^c(t + \delta t) - \dot{X}^p(t + \delta t) \right) \\ \ddot{X}^c(t + \delta t) = \ddot{X}^p(t + \delta t) + C_2 \left(\dot{X}^c(t + \delta t) - \dot{X}^p(t + \delta t) \right) \\ X^{(3)c}(t + \delta t) = X^{(3)p}(t + \delta t) + C_3 \left(\dot{X}^c(t + \delta t) - \dot{X}^p(t + \delta t) \right) \\ X^{(4)c}(t + \delta t) = X^{(4)p}(t + \delta t) + C_4 \left(\dot{X}^c(t + \delta t) - \dot{X}^p(t + \delta t) \right) \end{array} \right.$$

Les coefficients C_i sont définis de manière à minimiser l'erreur produite par l'intégrateur et à garantir sa stabilité. Les valeurs proposées par Gear pour un intégrateur d'ordre 4 sont :

$$C_0 = \frac{251}{270}, \quad C_2 = \frac{11}{12}, \quad C_3 = \frac{1}{3}, \quad C_4 = \frac{1}{24}$$

Lorsque cet algorithme prédicteur-correcteur est utilisé dans la dynamique moléculaire d'un ensemble de molécules rigides, il doit être appliqué aux quatre équations décrivant le mouvement, qui sont les équations 1.9 et 1.8 pour le mouvement de translation et les équations 1.10 et 1.11 pour la rotation. Les grandeurs correspondant à X dans la description générale que j'ai donnée sont alors respectivement la position du centre de masse \mathbf{R} , son impulsion \mathbf{P} , le quaternion \mathbf{q} et la vitesse angulaire de rotation $\boldsymbol{\omega}$. Pour être complet, il est nécessaire de donner les expressions des termes de correction issus des équations du mouvement (étape 2 de l'algorithme), qui sont dans le cas qui nous intéresse :

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{\mathbf{R}}^c(t + \delta t) = \dot{\mathbf{R}}^p(t + \delta t) + \frac{\mathbf{P}^p(t + \delta t)}{M} \\ \dot{\mathbf{P}}^c(t + \delta t) = \dot{\mathbf{P}}^p(t + \delta t) + \mathbf{F}[\mathbf{R}^p(t + \delta t)] \\ \dot{\mathbf{q}}^c(t + \delta t) = \dot{\mathbf{q}}^p(t + \delta t) + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} q_0 & -q_1 & -q_2 & -q_3 \\ q_1 & q_0 & -q_3 & q_2 \\ q_2 & q_3 & q_0 & -q_1 \\ q_3 & -q_2 & q_1 & q_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ \omega_1^p(t + \delta t) \\ \omega_2^p(t + \delta t) \\ \omega_3^p(t + \delta t) \end{pmatrix} \\ \omega_i^c(t + \delta t) = \omega_i^p(t + \delta t) + \frac{\tau_i[\mathbf{R}^p(t + \delta t)]}{I_i} + \left(\frac{I_j - I_k}{I_i} \right) \omega_j^p(t + \delta t) \omega_k^p(t + \delta t) \end{array} \right. \quad (1.12)$$

Les termes $\mathbf{F}[\mathbf{R}^p(t + \delta t)]$ et $\boldsymbol{\tau}[\mathbf{R}^p(t + \delta t)]$ correspondent respectivement aux forces et aux couples exercées par le reste du système sur la molécule, la configuration du système étant la configuration prédite $\mathbf{R}^c(t + \delta t)$, et non pas $\mathbf{R}(t)$.

Une dernière remarque enfin sur l'algorithme d'intégration : bien que non réversible par rapport au temps, l'algorithme prédicteur-correcteur de Gear utilisé possède de très bonnes propriétés de conservation de l'énergie du système (un ordre de grandeur meilleure que l'algorithme de Verlet présenté précédemment, à pas de temps égal).^[53]

Thermostat de Nosé-Hoover : L'intégration numérique pas à pas des équations du mouvement que je viens de présenter permet de simuler un système comportant un nombre de molécules N

fixé, dans un volume V déterminé. Dans ces simulations, régies de l'équation de Newton, le système est isolé et les forces sont conservatives. L'énergie totale du système ainsi que sa quantité de mouvement sont donc conservées, et les propriétés mesurées seront celles de l'ensemble statistique microcanonique (N, V, E) .^{*} Pour travailler sur des systèmes plus proches des conditions expérimentales, il est possible de mettre en place des algorithmes permettant d'effectuer des simulations dans les ensembles canonique (N, V, T) et isotherme-isobare (N, P, T) . Par analogie aux systèmes expérimentaux, de tels algorithmes sont respectivement appelés thermostats et barostats.

Les simulations de dynamique moléculaire classique effectuées au cours de ma thèse concernant l'eau confinée dans une zéolithe, elles sont effectuées à volume V de la boîte de simulation constant (correspondant à une ou plusieurs mailles élémentaires de zéolithe), c'est-à-dire dans l'ensemble (N, V, T) . Plusieurs types de thermostats ont été proposés pour effectuer la dynamique moléculaire dans cet ensemble.[†] Une première classe de méthodes consiste à modifier les vitesses des atomes au cours de la simulation, comme dans la méthode d'Andersen.^[61] Elle consiste, régulièrement au cours de la simulation, à tirer quelques atomes au sort et à leur donner de nouvelles vitesses, choisies aléatoirement selon une distribution de Boltzmann. Une autre méthode, elle aussi stochastique, consiste à transformer l'équation de Newton régissant le mouvement des particules en une équation de Langevin, ajoutant une force aléatoire et un terme de friction.^[62] Le caractère stochastique de ces deux méthodes fait que les trajectoires qu'elles génèrent ne sont pas dérivables, ce qui est gênant pour le calcul des propriétés de transport, comme la diffusion ou la viscosité. Il existe des méthodes ne présentant pas cet inconvénient, dont la méthode de Nosé-Hoover, que nous utilisons et que je vais maintenant présenter.

L'idée de base du thermostat de Nosé-Hoover^[63, 64, 65] est l'ajout au système réel d'un degré de liberté fictif. Alors que l'énergie du système fictif (comprenant ce degré de liberté additionnel) est constante, le sous-système qu'est le système réel voit son énergie fluctuer. La forme du terme d'énergie potentielle associé au degré de liberté fictif est choisie de telle manière que les fluctuations d'énergie du système physique correspondent bien à l'ensemble canonique, tandis que sa masse quantifie, elle, l'inertie du thermostat. Au-delà de cette brève explication, je vais donner les équations du mouvement issues de cette méthode, en décrivant non pas un thermostat de Nosé-Hoover simple, mais une chaîne de tels thermostats.^[66]

Considérons un système possédant N particules, de positions $\{\mathbf{R}_\alpha\}_{1 \leq \alpha \leq N}$ et de quantité de mouvement $\{\mathbf{P}_\alpha\}_{1 \leq \alpha \leq N}$. Rajoutons-lui un nombre Z de degrés de liberté, représentés par des variables $\{\xi_i\}_{1 \leq i \leq Z}$ et des moments conjugués $\{\Xi_i\}_{1 \leq i \leq Z}$. À chaque degré de liberté est associé une masse Q_i , qui permet de relier $\dot{\xi}_i$ et Ξ_i selon l'équation

$$Q_i \dot{\xi}_i = \Xi_i \quad (1.13)$$

Le premier de ces degrés de liberté, ξ_1 , exerce une « force de frottement » sur le mouvement du

^{*}À condition que le système satisfasse l'hypothèse quasi-ergodique.

[†]Je passe ici volontairement sur les thermostats qui ne correspondent pas strictement à l'ensemble canonique, comme le *velocity scaling* et le thermostat de Berendsen.^[60]

sous-système physique, modifiant les équations du mouvement qui deviennent :

$$M_\alpha \dot{\mathbf{R}}_\alpha = \mathbf{P}_\alpha \quad \text{et} \quad \dot{\mathbf{P}}_\alpha = \mathbf{F}_\alpha - \frac{\Xi_1}{Q_1} \mathbf{P}_\alpha \quad (1.14)$$

Il est à noter que, contrairement aux forces de frottement rencontrées en physique, on peut ici avoir $\Xi_1 > 0$ et la force de frottement tend alors à augmenter la quantité de mouvement du système physique. Afin de décrire complètement l'évolution temporelle du système étendu, il faut également une deuxième équation du mouvement pour chacun des degrés de liberté de la chaîne (la première étant l'équation 1.13). Celles-ci doivent être choisies de manière à ce que, couplées aux équations déjà présentées, une dynamique à énergie constant dans le système étendu échantillonne, pour le système physique, l'ensemble canonique. Tuckerman et coll. ont montré qu'un jeu d'équations satisfaisant cette condition est :^[66]

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{\Xi}_1 = \sum_{\alpha} \frac{\mathbf{P}_\alpha^2}{M_\alpha} - 3NkT - \frac{\Xi_2 \Xi_1}{Q_2} \\ \dot{\Xi}_i = \frac{\Xi_{i-1}^2}{Q_{i-1}} - kT - \frac{\Xi_i \Xi_{i+1}}{Q_{i+1}}, \text{ pour } 2 \leq i \leq Z-1 \\ \dot{\Xi}_Z = \frac{\Xi_{Z-1}^2}{Q_{Z-1}} - kT \end{array} \right. \quad (1.15)$$

Le code employé au cours de ma thèse utilise la version originelle du thermostat de Nosé-Hoover, correspondant au cas d'une chaîne ne comportant qu'un seul degré de liberté $\xi = \xi_1$, et pour laquelle l'équation 1.15 est remplacée par

$$\dot{\Xi} = \sum_{\alpha} \frac{\mathbf{P}_\alpha^2}{M_\alpha} - 3NkT$$

Il a été montré que, si le système est ergodique, alors cette version plus simple du thermostat de Nosé-Hoover correspond bien à l'ensemble canonique, tandis que des déviations peuvent se produire pour des systèmes de petite taille ou très rigides.^[66] La masse $Q = Q_1$ associée au thermostat est un paramètre à établir, qui décrit l'inertie du thermostat face aux variations d'énergie cinétique. Si Q est grand, l'évolution de ξ est très lente, et le thermostat a trop d'inertie pour ramener efficacement l'énergie cinétique du système vers sa valeur moyenne. À l'inverse, si Q est trop faible, le système présentera des oscillations trop rapides d'énergie cinétique, ce qui nécessitera un pas d'intégration très faible. Pour mieux se représenter physiquement Q , il est utile de le relier à un temps caractéristique τ de réponse du thermostat à une fluctuation d'énergie cinétique :^[67]

$$\tau = 2\pi \sqrt{\frac{Q}{6NkT}}$$

Parmi les valeurs raisonnables que l'on peut choisir τ , je citerai le temps moyen entre deux collisions du système ou une fréquence de vibration typique des molécules de solvant.

Je terminerai cette présentation du thermostat de Nosé-Hoover en expliquant comment la modification des équations du mouvement qu'il entraîne s'intègre dans le cadre de notre algorithme prédicteur-correcteur de Gear. La variable ξ est alors propagée en même temps que \mathbf{R} , \mathbf{P} , \mathbf{q} et

ω , selon le schéma en trois étapes expliqué précédemment. La phase de prédiction ne dépend pas des équations du mouvement, et donc reste la même (avec la variable supplémentaire). Pour ce qui est de l'étape de correction, le système d'équations 1.12 est modifié de la manière suivante :

- les équations correspondant à \mathbf{q} et ω ne sont pas modifiées car seuls les mouvements de translation des molécules sont directement modifiés par le thermostat,
- l'équation correspondant à \mathbf{R} n'est pas modifiée car l'équation du mouvement 1.14 pour $\dot{\mathbf{R}}$ n'est pas modifiée,
- l'équation donnant la valeur corrigée de $\mathbf{P}(t + \delta t)$ devient :

$$\dot{\mathbf{P}}^c(t + \delta t) = \dot{\mathbf{P}}^p(t + \delta t) + \mathbf{F}[\mathbf{R}^p(t + \delta t)] - \xi^c(t + \delta t)\mathbf{P}^p(t + \delta t)$$

- et la valeur corrigée de $\dot{\xi}(t + \delta t)$ est donnée par l'équation

$$\dot{\xi}^c(t + \delta t) = \dot{\xi}^p(t + \delta t) + \frac{1}{Q} \left(\sum_{\alpha} \frac{(\mathbf{P}^p(t + \delta t))^2}{2M_{\alpha}} - 3NkT \right)$$

1.3.2 Monte-Carlo dans l'ensemble grand canonique

Principe de la méthode Monte-Carlo : Comme je l'ai décrit plus haut (section 1.1.2), le principe de la méthode de Monte-Carlo est d'échantillonner l'espace des configurations du système en générant une suite de configurations $\{\mathcal{C}_i\}_{i \geq 0}$ qui soit représentative des configurations adoptées par le système dans l'ensemble statistique considéré. Le calcul des propriétés statiques du système à l'équilibre est alors ramené à une moyenne de ces propriétés sur l'ensemble de configurations du système.* Une des méthodes permettant de générer la suite de configurations est l'algorithme de Metropolis.^[11] Celui-ci consiste à construire la suite \mathcal{C}_i sous la forme d'une chaîne de Markov, c'est-à-dire que la configuration \mathcal{C}_{i+1} ne dépend que de la configuration \mathcal{C}_i . On se donne ensuite une loi de probabilité $\pi(\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}')$ décrivant la probabilité qu'une configuration \mathcal{C}' succède à une configuration \mathcal{C} dans la chaîne. Nous allons préciser un peu les contraintes que doit vérifier cette

*On notera qu'il est impossible, de cette manière, de calculer des propriétés faisant intervenir la dérivée des positions des atomes ($\dot{\mathbf{R}}_{\alpha}$) ou leur quantité de mouvement (\mathbf{P}_{α}), puisque la méthode de Monte-Carlo consiste à générer des configurations $\mathcal{C}_i = (\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)$. De la même manière, les termes de la fonction de partition \mathcal{Q} du système qui dépendent des moments sont intégrés analytiquement, et leur contribution aux propriétés thermodynamiques du système sont ajoutées aux termes évalués par simulation Monte-Carlo. Par exemple, dans l'ensemble canonique,

$$\mathcal{Q}_{\text{NVT}} = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^{3N} \mathbf{R} d^{3N} \mathbf{P} e^{-\beta H(\mathbf{R}, \mathbf{P})} = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^{3N} \mathbf{P} \exp \left(-\beta \sum_{\alpha} \frac{\mathbf{P}_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} \right) \int d^{3N} \mathbf{R} e^{-\beta E(\mathbf{R})}$$

L'intégrale sur les positions, que je noterai \mathcal{Z} , est appelée *intégrale de configuration*. Elle dépend de détail des interactions du système et est évaluée numériquement à partir des configurations obtenues par Monte-Carlo. L'intégration sur les quantités de mouvement étant calculable analytiquement, on obtient alors :

$$\mathcal{Q}_{\text{NVT}} = \frac{\mathcal{Z}}{N!} \prod_{\alpha} \left(\frac{2\pi M_{\alpha} kT}{h^2} \right)^{3/2}$$

Toutes les propriétés thermodynamiques du système peuvent alors s'exprimer comme combinaison additives des propriétés du gaz parfait (issues de $\ln(\mathcal{Q}_{\text{NVT}}/\mathcal{Z})$ et de ses dérivées) et des propriétés dues à l'intégrale de configuration, qui sont évaluées numériquement.

loi de probabilité. Une condition nécessaire et suffisante pour que l'équilibre soit atteint est que la chaîne de Markov doit être stationnaire, c'est-à-dire que le taux d'apparition d'une configuration \mathcal{C} et son taux de disparition doivent être égaux, et ce pour toutes les configurations possibles. Cette condition n'est pas simple, et le choix de Metropolis est de la remplacer par une condition suffisante (condition dite de microréversibilité) : que le taux de passage $\Pi(\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}')$ d'une configuration \mathcal{C} à une configuration \mathcal{C}' soit égal au taux de passage $\Pi(\mathcal{C}' \rightarrow \mathcal{C})$.*

Muni de ces considérations, nous pouvons maintenant décrire le fonctionnement précis de l'algorithme de Metropolis. Étant donné une configuration \mathcal{C}_i , on produit une configuration \mathcal{C}_{i+1} de la manière suivante :

1. On crée, par une transformation aléatoire de \mathcal{C}_i , une configuration d'essai \mathcal{C} du système. La probabilité de générer cette configuration \mathcal{C} à partir de \mathcal{C}_i est notée $\mathcal{P}_{\text{gén.}}(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C})$; elle dépend des détails de fonctionnement de la transformation aléatoire.
2. On calcule la probabilité $\mathcal{P}_{\text{acc.}}(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C})$ d'accepter cette configuration \mathcal{C} comme configuration \mathcal{C}_{i+1} . Cette probabilité d'acceptation est déterminée par la condition de microréversibilité, qui implique que :

$$\mathcal{P}_{\text{ens.}}(\mathcal{C}_i) \times \mathcal{P}_{\text{gén.}}(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}) \times \mathcal{P}_{\text{acc.}}(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}) = \mathcal{P}_{\text{ens.}}(\mathcal{C}) \times \mathcal{P}_{\text{gén.}}(\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}_i) \times \mathcal{P}_{\text{acc.}}(\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}_i) \quad (1.16)$$

Cette équation fait intervenir $\mathcal{P}_{\text{ens.}}(\mathcal{C})$, qui est la probabilité de trouver le système dans une configuration \mathcal{C} dans l'ensemble statistique considéré (dans l'ensemble canonique, $\mathcal{P}_{\text{ens.}}(\mathcal{C})$ est la probabilité de Boltzmann).

3. On choisit avec une probabilité $\mathcal{P}_{\text{acc.}}(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C})$ si la configuration d'essai \mathcal{C} est acceptée. Si elle l'est, $\mathcal{C}_{i+1} = \mathcal{C}$; sinon, $\mathcal{C}_{i+1} = \mathcal{C}_i$.

Dans ce schéma, il existe plusieurs choix possibles pour la probabilité $\mathcal{P}_{\text{acc.}}(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C})$ qui satisfont l'[item 1.16](#). Le choix de Metropolis est un choix asymétrique :

$$\mathcal{P}_{\text{acc.}}(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}) = \min \left(1, \frac{\mathcal{P}_{\text{ens.}}(\mathcal{C}) \times \mathcal{P}_{\text{gén.}}(\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}_i)}{\mathcal{P}_{\text{ens.}}(\mathcal{C}_i) \times \mathcal{P}_{\text{gén.}}(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C})} \right) \quad (1.17)$$

Application aux ensembles canonique et grand-canonique : Dans l'ensemble canonique, la probabilité de trouver le système dans une configuration \mathcal{C} est la probabilité de Boltzmann :

$$d\mathcal{P}_{\text{NVT}}(\mathcal{C}) = \frac{1}{\mathcal{Q}_{\text{NVT}}} \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi Mkt}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} e^{-\beta E(\mathbf{R})} d^N \mathbf{r} \propto e^{-\beta E(\mathbf{R})}$$

où \mathcal{Q}_{NVT} est la fonction de partition et $E(\mathbf{R})$ l'énergie potentielle de la configuration (pour simplifier les équations, je supposerai désormais que toutes les particules ont la même masse). La

* Cette condition, suffisante mais non nécessaire à la stationnarité de la chaîne de Markov, est nettement plus restrictive que la précédente. En effet, la microréversibilité impose

$$\forall \mathcal{C}', \quad \Pi(\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}') = \Pi(\mathcal{C}' \rightarrow \mathcal{C})$$

tandis que la condition sur les taux d'apparition et de disparition peut s'écrire comme

$$\sum_{\mathcal{C}'} \Pi(\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}') = \sum_{\mathcal{C}'} \Pi(\mathcal{C}' \rightarrow \mathcal{C})$$

probabilité d'acceptation d'une nouvelle configuration est donnée par l'équation 1.17, qui s'écrit alors :

$$\mathcal{P}_{\text{acc.}}(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}) = \min \left(1, e^{-\beta[E(\mathcal{C})-E(\mathcal{C}_i)]} \times \frac{\mathcal{P}_{\text{gén.}}(\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}_i)}{\mathcal{P}_{\text{gén.}}(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C})} \right) \quad (1.18)$$

Dans l'ensemble grand-canonique (μ, V, T) où le potentiel chimique des constituants est fixé et le nombre de molécules varie, cette probabilité vaut

$$d\mathcal{P}_{\mu VT}(\mathcal{C}) = \frac{1}{\mathcal{Q}_{\mu VT}} \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi Mkt}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} e^{\beta\mu N - \beta E(\mathbf{R})} d^N \mathbf{r} \propto e^{\beta\mu N - \beta E(\mathbf{R})}$$

Si le nombre de molécules N n'est pas modifié dans la transformation $\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}$, la probabilité d'acceptation est la même que dans l'ensemble canonique. Si, au contraire, la transformation implique la création ou la destruction d'une particule aléatoirement choisie, les probabilités d'acceptation valent respectivement :

$$\mathcal{P}_{\text{acc.}}(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}) = \begin{cases} \min \left(1, \frac{V e^{\beta\mu}}{(N+1)\Lambda^3} \times e^{-\beta[E(\mathcal{C})-E(\mathcal{C}_i)]} \times \frac{\mathcal{P}_{\text{gén.}}(\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}_i)}{\mathcal{P}_{\text{gén.}}(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C})} \right) & \text{si une particule est créée} \\ \min \left(1, \frac{N\Lambda^3}{V e^{\beta\mu}} \times e^{-\beta[E(\mathcal{C})-E(\mathcal{C}_i)]} \times \frac{\mathcal{P}_{\text{gén.}}(\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}_i)}{\mathcal{P}_{\text{gén.}}(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C})} \right) & \text{si une particule est détruite} \end{cases} \quad (1.19)$$

Mouvements Monte-Carlo simples : L'application pratique de la méthode de Monte-Carlo nécessite l'utilisation de transformations aléatoires permettant de générer de nouvelles configurations à partir d'une configuration donnée. Il existe plusieurs types de telles transformations aléatoires, qui sont appelées *mouvements Monte-Carlo*. Il peut s'agir de translation locale ou de rotation d'une molécule, de création ou de destruction d'une molécule, mais également de déplacement d'une molécule sur de grandes distances. Les mouvements Monte-Carlo doivent être modifier suffisamment la configuration du système pour que l'espace des configurations soit échantillonné dans son intégralité et en un temps raisonnable. Cependant, des mouvements de trop grande amplitude donnent souvent naissance à des configurations improbables, dont l'énergie potentielle est très haute, ce qui entraîne de très faibles probabilités d'acceptation. Un compromis est donc nécessaire, à moins que l'on n'ait recours (comme nous le verrons) à des mouvements biaisés, favorisant la génération de configurations plus favorables. Enfin, notons que plusieurs types de mouvements sont utilisés au cours d'une même simulation : à chaque pas Monte-Carlo, on choisit aléatoirement l'un des mouvements, selon des probabilités déterminées à l'avance pour imposer un échantillonnage le plus efficace possible de l'espace des configurations.

Les mouvements les plus courants en simulation Monte-Carlo sont les mouvements de translation et de rotation, qui sont présents dans tous les ensembles statistiques. Dans le cas de la translation, une molécule est choisie au hasard dans la boîte de simulation et est déplacée d'un vecteur choisi aléatoirement dans un cube centré en l'origine et de côté $2\Delta_t$:

$$x' = x + \Delta_t \left(\chi_1 - \frac{1}{2} \right) \quad y' = y + \Delta_t \left(\chi_2 - \frac{1}{2} \right) \quad z' = z + \Delta_t \left(\chi_3 - \frac{1}{2} \right)$$

où les χ_i sont des réels aléatoires tirés d'une distribution uniforme sur l'intervalle $[0, 1]$. De même, le mouvement de rotation consiste à choisir aléatoirement des angles d'Euler (φ, θ, ψ) dans une

distribution uniforme ($-\Delta_r \leq \varphi, \psi \leq \Delta_r$ et $0 \leq \theta \leq \Delta_r$), et à appliquer à la molécule la rotation correspondante. Les valeurs de Δ_t et Δ_r , les amplitudes maximales des mouvements de translation et rotation, sont ajustées au cours de la simulation afin de conserver une probabilité d'acceptation moyenne de ces mouvements qui soit de l'ordre de 40% ou 50%. Avec cette méthode, dans une simulation d'eau liquide aux conditions ambiantes, Δ_t est de l'ordre du dixième d'ångström et Δ_r vaut environ 10° . Pour ces deux mouvements, la probabilité de générer la transformation $\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}'$ est la même que celle de générer la transformation inverse, $\mathcal{C}' \rightarrow \mathcal{C}$. La probabilité d'acceptation des ces deux mouvements, donnée par l'équation 1.18, s'écrit donc simplement :

$$\mathcal{P}_{\text{acc.}}(\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}') = \min\left(1, e^{-\beta[E(\mathcal{C})-E(\mathcal{C}_i)]}\right)$$

Mouvements Monte-Carlo avec biais : Le mouvement de destruction d'une molécule consiste à choisir aléatoirement une molécule, et à la supprimer. L'expression de sa probabilité d'acceptation a déjà été mentionnée lors de sa présentation (cf. équation 1.19). Le mouvement « inverse », l'insertion d'une molécule, correspond dans sa version la plus simple au choix d'une position aléatoire dans la boîte de simulation et d'une orientation aléatoire de la molécule (utilisant ici aussi des angles d'Euler). Malheureusement, lors de la simulation de phases condensées, l'insertion d'une molécule en une position aléatoire de la boîte de simulation est un mouvement dont la probabilité d'acceptation est extrêmement faible (jusqu'à $\mathcal{P}_{\text{acc.}} \sim 10^{-5}$ pour l'insertion d'une molécule d'eau dans la phase liquide aux conditions ambiantes). L'espace est en effet déjà bien occupé par les autres molécules présentes, et il est rare que l'on tombe « par hasard » sur un endroit de l'espace où la densité locale, qui fluctue, est suffisamment faible pour accepter une molécule supplémentaire. Afin de palier ce problème, deux types de biais sont mis en place. Dans une simulation Monte-Carlo, l'introduction d'un biais consiste à générer de nouvelles configurations d'une manière qui n'est plus aléatoire, mais qui favorise les configurations les plus probables (au sens de Boltzmann). Ceci rompt la symétrie de la chaîne de Markov et l'égalité $\mathcal{P}_{\text{gén.}}(\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}') = \mathcal{P}_{\text{gén.}}(\mathcal{C}' \rightarrow \mathcal{C})$, qui était vérifiée dans les mouvements que j'ai présenté jusque-là. les deux biais particulièrement utilisés dans notre cas (petites molécules en phase condensée, confinées dans une matrice rigide) sont les biais de pré-insertion^[68] et d'orientation.^[69, 70]

Le biais de pré-insertion permet de tester plusieurs positions pour l'insertion d'une molécule et de favoriser les positions les plus favorables. Il consiste en 4 étapes :

1. Choisir k positions aléatoirement dans la boîte de simulation, créant ainsi k configurations prospectives $\left\{\mathcal{C}'_j\right\}_{j \leq k}$ par insertion de la molécule dans les positions choisies.
2. Évaluer l'énergie \mathcal{E}_j d'interaction entre la molécule insérée dans la position j et le reste du système. Calculer à partir de ces énergie le facteur de Rosenbluth \mathcal{W} ,^[71] défini comme

$$\mathcal{W} = \sum_{j=1}^k e^{-\beta \mathcal{E}_j}$$

3. Choisir l'une des positions de manière aléatoire, chaque configuration étant affectée d'une probabilité \mathcal{P}_j proportionnelle à sa probabilité de Boltzmann :

$$\mathcal{P}_j = \frac{e^{-\beta \mathcal{E}_j}}{\mathcal{W}}$$

La particule choisie est notée j_0 , et la configuration \mathcal{C}'_{j_0} choisie devient alors la configuration d'essai \mathcal{C}' pour ce pas Monte-Carlo.

4. Le pas Monte-Carlo transformant \mathcal{C} en \mathcal{C}' est accepté avec une probabilité qui prend en compte le rapport $\mathcal{P}_{\text{gén.}}(\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}')/\mathcal{P}_{\text{gén.}}(\mathcal{C}' \rightarrow \mathcal{C})$. On peut montrer que dans le cas décrit ici (insertion d'une particule dans l'ensemble grand-canonique), la probabilité d'acceptation vaut alors :

$$P_{\text{acc.}}(\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}') = \min \left(1, \frac{V e^{\beta\mu}}{(N+1)\Lambda^3} \times e^{-\beta[E(\mathcal{C}')-E(\mathcal{C})]} \times \frac{\mathcal{W}}{k e^{-\beta\mathcal{E}_{j_0}}} \right)$$

L'efficacité du biais de pré-insertion est due à la particularité suivante : le biais qui est introduit en favorisant les positions d'insertions les plus favorables, sur la base de l'énergie d'interaction \mathcal{E} , est contrebalancé par le dernier terme de la probabilité d'acceptation, qui ne dépend également que de \mathcal{E} . Dans ces circonstances, il est possible de choisir pour calculer \mathcal{E} un modèle différent de celui choisi pour calculer l'énergie totale du système, et ce sans affecter l'échantillonnage de l'ensemble statistique. Ainsi, on peut choisir d'évaluer \mathcal{E} par des potentiels simplistes, afin de faire un « premier tri » éliminant les configurations irréalistes (molécules très proches les unes des autres, etc.) Dans notre cas, l'énergie d'interaction \mathcal{E} est évaluée uniquement à partir des interactions de Lennard-Jones, bien moins coûteuses à calculer que les interactions électrostatiques. Le biais de pré-insertion permet alors, pour l'eau liquide aux conditions ambiantes, d'augmenter la probabilité d'acceptation des mouvements d'insertions de 10^{-5} à $5 \cdot 10^{-3}$, soit un gain supérieur à deux ordres de grandeur (pour un nombre $k = 15$ de positions évaluée). Le coût de calcul supplémentaire est quant à lui quasiment négligeable.

Le biais de pré-orientation procède de la même manière, en insérant les molécules à différentes positions et dans différentes orientations. Le calcul du facteur de Rosenbluth et de la probabilité d'acceptation suivent les mêmes expressions que dans le cas du biais de pré-insertion.

Enfin, nous utilisons un mouvement de saut qui est une combinaison du mouvement de suppression et du mouvement d'insertion. Il consiste à supprimer une molécule choisie au hasard et à tenter de la réintroduire ailleurs dans la boîte de simulation. Ce mouvement permet de déplacer des molécules sur des grandes distances, leur donnant une occasion de franchir plus facilement des barrières d'énergie importantes (par exemple, pour rentrer dans une cage de zéolithe). Ce mouvement accélère significativement la convergence des simulations, et utilise les biais de pré-insertion et de pré-orientation pour la phase d'insertion de la molécule.

1.3.3 Les potentiels d'interaction

Le calcul quantique de la structure électronique d'une configuration est très coûteux en temps de calcul, ce qui limite le nombre d'atomes pouvant être traité et le nombre de pas de simulation, et donc la qualité de l'exploration de l'espace des phases. Dans les cas où la densité électronique du système ne varie que faiblement (pas de formation ou de rupture de liaisons, pas de transfert de charge), les interactions entre les différents constituants du système peuvent alors être traitées de manière satisfaisante par des potentiels d'interaction classiques. Je vais présenter ici les principaux

termes présents dans ces potentiels classiques en général, ainsi que les différents modèles utilisés durant ma thèse pour modéliser les molécules d'eau.*

Description des interactions intermoléculaires : Afin de décrire les interactions entre deux molécules A et B dans des situations où il ne se produit pas de changement important de leur structure électronique, on peut considérer les deux systèmes à grande distance, situés chacun dans leur état énergétique fondamental Ψ_0^X (état propre du hamiltonien associé à la seule molécule X, X étant A ou B) et effectuer un traitement perturbatif des interactions V qui se créent entre elles. Parmi les termes qui apparaissent alors :

- Un terme du premier ordre, $\langle \Psi_0^A \Psi_0^B | V | \Psi_0^A \Psi_0^B \rangle$, qui correspond à l'énergie électrostatique.
- Un terme de deuxième ordre faisant intervenir les états monoexcités $\Psi_0^A \Psi_i^B$ et $\Psi_i^A \Psi_0^B$, qui correspond à la variation d'énergie d'une molécule par polarisation due au champ de l'autre (et réciproquement). Cette terme est appelé *énergie d'induction*, et il est toujours négatif (chaque molécule s'adaptant au champ de l'autre de manière à minimiser l'énergie du système).
- Un autre terme du deuxième ordre, correspondant aux fluctuations simultanées des distributions de charge sur les deux molécules. Ce terme est l'*énergie de dispersion*, et il est lui aussi toujours négatif.

À ces termes correspondant au comportement à longue distance doit être rajouté un terme de répulsion à courte distance qui provient du principe de Pauli et en partie de l'énergie d'échange.

La modélisation de ces interactions par des potentiels analytiques n'est pas simple. Parmi les termes mentionnés ci-dessus, seul le terme d'interaction électrostatique est un terme additif à deux corps. Il se décompose assez naturellement en interactions charge ponctuelle-charge ponctuelle, charge-dipôle, dipôle-dipôle, charge-quadrupôle, etc. Le potentiel électrostatique créé par une molécule est alors modélisé par un ensemble de charges ponctuelles[†] réparties sur les atomes de la molécule et en certains points de l'espace proches de la molécule. Ces charges peuvent être choisies de manière à reproduire des propriétés expérimentales ou issues de calculs *ab initio*, comme le dipôle moyen de la molécule. Mais il est plus courant d'utiliser des charges ajustées de manière à reproduire au mieux un jeu de propriétés expérimentales ; nous y reviendrons dans quelques paragraphes.

Le terme de dispersion n'est pas rigoureusement additif à deux corps. Il peut se développer,^[74] dans la limite des grandes distances, sous la forme

$$V_{\text{disp.}}(r) = -\frac{C_6}{r^6} + \frac{C_8}{r^8} + \dots$$

où le coefficient C_6 est positif. Dans la pratique, on utilise donc pour l'énergie de dispersion un potentiel additif à deux corps, de la forme $V_{\text{disp.}}(r) \propto r^{-6}$ ou contenant un terme en r^{-8} et

*Les paramètres d'interaction du reste du système (zéolithes et cations) seront détaillés dans le texte des chapitres où ils sont utilisés.

[†]On peut également le modéliser par un ensemble de charges ponctuelles et multipôles répartis dans l'espace, mais il existe alors un jeu de charges ponctuelles qui génèrent un potentiel électrostatique équivalent à longue distance à l'ensemble de multipôles. On préfère généralement travailler uniquement avec des charges ponctuelles, pour simplifier le calcul numérique. Il est néanmoins possible d'utiliser des charges non ponctuelles, par exemple des distributions gaussiennes de charge.^[72, 73]

éventuellement r^{-10} . Les termes à trois corps, qui ne sont donc pas inclus explicitement, peuvent cependant représenter une partie importante de l'énergie totale d'interaction.^[75] Ils sont donc pris en compte implicitement, de manière moyenne, lors de la détermination des coefficients du potentiel de dispersion à deux corps.

Le terme d'induction, qui rend compte de la polarisation du nuage électronique d'une molécule dans le champ créé par les autres constituants du système, n'est pas additif. Il existe plusieurs techniques pour en rendre compte, que j'ai évoquées dans la note en bas de la page 9. Lorsque ces modèles polarisables ne sont pas utilisés, le terme d'induction est alors pris en compte de manière effective par les différents potentiels du système (et notamment les termes électrostatiques et de dispersion).

Le terme de répulsion, enfin, est certainement celui pour lequel il est le plus difficile de proposer une forme analytique, car il ne peut pas être exprimé par développement limité. Cependant, l'énergie de répulsion présente une variation tellement grande à courte distance que la forme exacte choisie importe peu. Les formes les plus couramment utilisées sont les formes en $(\sigma/r)^{12}$ et $\exp(-\beta r)$. Les termes de dispersion et de répulsion sont généralement combinés pour former un seul potentiel. Les deux potentiels les plus courants sont le potentiel de Lennard-Jones (ou potentiel 6-12) :

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad (1.20)$$

et le potentiel de Buckingham (ou potentiel exp-6) :

$$V(r) = \alpha e^{-\beta r} - \gamma r^{-6}$$

Un fois la forme analytique du potentiel d'interaction fixée, il reste à choisir un jeu de paramètres décrivant au mieux les interactions intermoléculaires. Le fait que de nombreux termes de l'interaction soient pris en compte de manière effective rend difficile l'utilisation de paramètres directement issus de simulations *ab initio* (comme les charges partielles des différents atomes, et la polarisabilité atomique des différents atomes constituant les molécules). Pour générer des potentiels transférables, une approche plus efficace consiste à ajuster les paramètres des différents potentiels utilisés de manière à reproduire le mieux possible un ensemble de résultats expérimentaux ou de résultats de calculs *ab initio*. Les propriétés que l'on cherche à reproduire, qui peuvent être macroscopiques ou microscopiques, doivent correspondre à une large gamme de systèmes et de conditions thermodynamiques, afin d'assurer la transférabilité du potentiel ainsi obtenu.

Enfin, il arrive que l'on dispose de jeux de paramètres décrivant les interactions A-A et les interactions B-B (A et B étant deux espèces différentes), et que l'on cherche à simuler un système comportant des molécules de l'espèce A et des molécules de l'espèce B. Dans ce cas, si l'on souhaite éviter de devoir optimiser un jeu supplémentaire de paramètres pour décrire l'interaction A-B, il est possible de recourir à des *règles de combinaison* (de l'anglais *mixing rules*, parfois traduit en « règles de mélange »). Ces règles sont une recette empirique et spécifique à chaque forme de potentiel, qui permettent de calculer la valeur des paramètres d'interaction A-B à partir de la valeur des paramètres A-A et B-B. Il existe de nombreuses règles de combinaison et je ne

citerai que la plus connue (la seule que j’ai utilisée au cours de ma thèse), la règle de combinaison de Lorentz-Berthelot. Elle décrit la combinaison des paramètres d’un potentiel de Lennard-Jones (équation 1.20) comme étant de la forme :

$$\begin{cases} \varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii} \varepsilon_{jj}} \\ \sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \end{cases}$$

Interactions intramoléculaires : Lorsque le système étudié est composé de molécules, les degrés de liberté internes de ces molécules doivent être pris en compte. Dans certains cas, lorsque l’on ne s’intéresse pas aux détails de la dynamique vibrationnelle des molécules et que celles-ci ne possèdent pas de mode de vibration « mou »,* on peut prendre pour la molécule un modèle entièrement rigide, ce qui élimine la question des interactions intramoléculaires. Les modèles rigides sont particulièrement adaptés aux très petites molécules, comme l’eau (*vide infra*). À l’inverse, lorsque l’on utilise un modèle flexible, autorisant un ou plusieurs degrés de liberté internes à la molécule, ceux-ci sont décrits par des potentiels intramoléculaires. Les potentiels intramoléculaires les plus courants peuvent faire intervenir une distance (potentiels dits de liaisons), un angle (potentiels de pliage) ou un angle dièdre (potentiels de torsion).

Modèles utilisés pour décrire l’eau : De part son omniprésence et son rôle fondamental des sciences de la terre aux sciences de la vie, l’eau est probablement la molécule pour laquelle ont été développés le plus de potentiels d’interactions. [76] Certains modèles sont flexibles, d’autres sont rigides ; certains incluent la polarisation de manière explicite. Quelques-uns de ces modèles ont été paramétrés au moyen de calculs *ab initio*, mais la plupart ont été optimisés pour reproduire un certain nombre de résultats expérimentaux. Selon le type de propriétés ayant servi à la paramétrisation du modèle, celui-ci est plus ou moins à même de décrire les différentes propriétés physico-chimiques qui peuvent nous intéresser dans les conditions thermodynamiques où nous souhaitons utiliser le modèle.

Pour des raisons de coût de calcul, et parce que nous avons par ailleurs effectué des simulations de dynamique moléculaire *ab initio* permettant d’étudier les mouvements vibrationnels de l’eau confinée, nous nous restreignons pour les simulations classiques à des modèles d’eau rigides et non polarisables. Afin de répondre aux contraintes différentes dues aux différentes techniques de simulation que j’ai utilisées au cours de ma thèse, je vais vous présenter rapidement les trois modèles d’eau que j’ai utilisés : le modèle SPC, [77] le modèle SPCE [78] qui en est dérivé et le modèle TIP4P. [79] Ce sont donc trois modèles rigides et non polarisables qui comportent chacun trois charges ponctuelles et un centre Lennard-Jones. Leur géométrie est présentée sur la figure 1.6 ; les paramètres des centres de force sont présentés dans le tableau 1.1.

Dans tous les cas, le centre de force Lennard-Jones est porté par l’atome d’oxygène. Chaque atome d’hydrogène porte une charge partielle positive. Dans les modèles SPC et SPCE, la charge partielle négative est portée par l’atome d’oxygène, tandis que le modèle TIP4P, elle est portée

*Un mode de vibration mou (*soft vibrational mode*) est un mode de vibration de faible fréquence et de grande amplitude, pour lequel il est difficile de considérer que la molécule est figée dans sa position la plus stable.

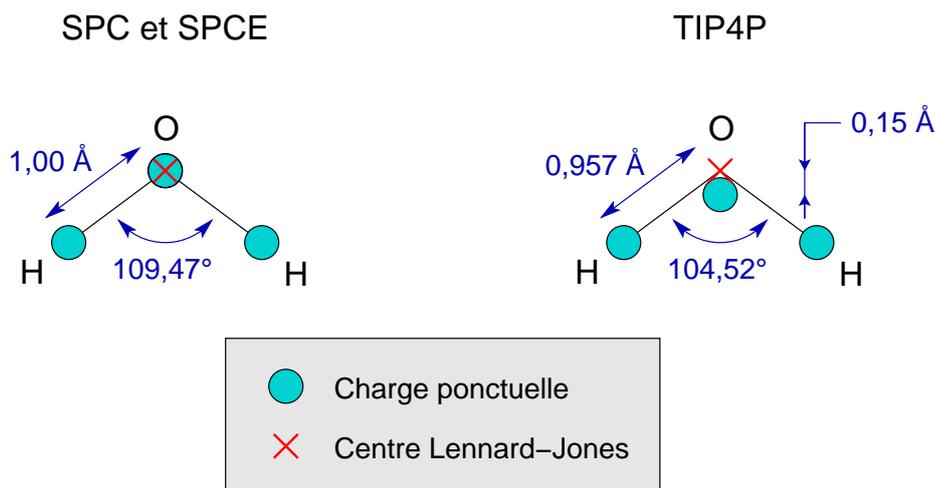


Figure 1.6 : Géométrie des modèles d'eau utilisés dans ce travail : SPC et SPCE à gauche, TIP4P à droite.

Modèle	$\sigma_{OO} / \text{Å}$	$\varepsilon_{OO} / \text{kJ.mol}^{-1}$	q_H	q_X
SPC	3,166	0,650	0,410	-0,820
SPCE	3,166	0,650	0,424	-0,848
TIP4P	3,154	0,648	0,520	-1,040

Tableau 1.1 : Paramètres des centres de force des modèles SPC, SPCE et TIP4P. σ_{OO} et ε_{OO} sont les paramètres Lennard-Jones ; q_H est la charge ponctuelle portée par les atomes d'hydrogène ; q_X est la charge ponctuelle négative du système, portée par l'atome d'oxygène dans les modèles SPC et SPCE et par le centre de force X (voir [figure 1.6](#)) dans le modèle TIP4P.

par un centre de force distinct, situé sur la bissectrice de l'angle \widehat{HOH} et distant de l'oxygène de 0,15 Å. Les modèles SPC et SPCE ne diffèrent donc que par la valeur des charges partielles q_O et q_H . Le modèle TIP4P, lui, a une géométrie différente.

Les raisons qui nous poussent à utiliser différents modèles d'eau pour les différents types de simulation effectués proviennent à la fois de contraintes techniques et de la volonté d'utiliser pour calculer différentes propriétés physiques le potentiel qui est le plus adapté pour ces propriétés. Contraintes techniques, par exemple, qui nous font utiliser le modèle d'eau SPC pour les simulations de dynamique mixte classique-quantique. En effet, le pseudopotentiel que nous utilisons pour décrire l'interaction électron-eau est basé sur la géométrie et les charges partielles de l'eau SPC. L'utilisation du modèle d'eau TIP4P pour décrire l'adsorption de l'eau dans les zéolithes répond elle à une volonté d'utiliser le potentiel le plus « juste », car le modèle TIP4P est connu pour décrire relativement bien le diagramme des phases de l'eau.^[80] Cette même raison justifie également l'utilisation du potentiel SPCE pour décrire la dynamique orientationnelle de l'eau confinée. Ce dernier semble présenter des temps de vie de liaison hydrogène proches des résultats expérimentaux.

1.3.4 Techniques de sommation

La simulation numérique d'un système repose sur l'évaluation de son énergie et, pour la dynamique moléculaire, des forces qui s'exercent sur ses constituants. Les potentiels que nous utilisons pour décrire classiquement les interactions intermoléculaires sont additifs et sont des potentiels de paires, ce qui fait que l'énergie potentielle du système s'exprime simplement comme une double somme sur les constituants :

$$E = \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} V_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} V_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta})$$

Cependant, lorsque le système comporte des conditions périodiques aux limites, il faut considérer l'interaction de chaque centre de force de la boîte de simulation avec toutes les images périodiques :

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}} \sum_{\substack{\alpha \\ \beta \neq \alpha \text{ si } \mathbf{n}=\mathbf{0}}} \sum_{\beta} V_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta} + \mathbf{n}) \quad (1.21)$$

où \mathbf{n} est un vecteur de translation entre la boîte de simulation et l'une de ses images. Par exemple, si la boîte de simulation est de symétrie cubique et de taille L , le vecteur \mathbf{n} peut prendre les valeurs

$$\mathbf{n} = (n_x L, n_y L, n_z L), \quad \text{avec } (n_x, n_y, n_z) \in \mathbb{Z}^3$$

Selon la forme analytique choisie pour le potentiel d'interaction $V_{\alpha\beta}$, la somme infinie sur \mathbf{n} peut converger plus ou moins rapidement. La plupart des potentiels classiques sont isotropes, et ont une dépendance à longue distance de la forme $V(r) \sim r^{-m}$. Selon la valeur de m , on peut alors les classer en potentiels à courte portée ($m > 3$)* et potentiels à longue portée ($m \leq 3$).

Interactions à courte portée : Pour les potentiels à courte portée, parmi lesquels se classe le potentiel de Lennard-Jones (*vide supra*), la série 1.21 converge absolument et les termes successifs correspondant à des vecteurs \mathbf{n} de plus en plus grands deviennent rapidement négligeables. Ainsi, on peut définir un rayon de coupure r_c et limiter la somme 1.21 aux termes pour lesquels $\|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta} + \mathbf{n}\| \leq r_c$. La valeur moyenne de l'erreur commise en négligeant les termes à longue distance peut alors s'exprimer en utilisant la fonction de distribution radiale $g_{\alpha\beta}(r)$:

$$\langle \Delta E \rangle = 2\pi \frac{N_{\alpha} N_{\beta}}{V} \int_{r_c}^{\infty} dr r^2 g_{\alpha\beta}(r) V_{\alpha\beta}(r)$$

Supposant qu'aux grandes distances, $g_{\alpha\beta}(r)$ tend vers 1, on peut alors proposer de corriger l'expression tronquée de l'énergie par un terme :

$$E_{\alpha\beta}^{\text{corr.}} = 2\pi \frac{N_{\alpha} N_{\beta}}{V} \int_{r_c}^{\infty} dr r^2 V_{\alpha\beta}(r)$$

dont l'expression pour le potentiel de Lennard-Jones (équation 1.20) est

$$E_{\alpha\beta}^{\text{LJ, corr.}} = 8\pi \frac{N_{\alpha} N_{\beta}}{V} \varepsilon_{\alpha\beta} \sigma_{\alpha\beta}^3 \left[\frac{1}{9} \left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_c} \right)^9 - \frac{1}{3} \left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_c} \right)^3 \right]$$

*Les potentiels de type exponentiel, $V(r) \sim e^{-\lambda r}$, sont également à courte portée.

Interactions à longue portée — sommation d’Ewald : Pour les potentiels à longue portée ($V(r) \sim r^{-n}$, avec $n \leq 3$), la situation n’est pas aussi simple. De tels potentiels sont pourtant courants, notamment pour modéliser les interactions électrostatiques entre deux charges ponctuelles ($V(r) \sim r^{-1}$) ou entre dipôles permanents ($V(r) \sim r^{-3}$). Nous nous intéressons ici au premier cas. L’énergie électrostatique du système vaut alors

$$E_{\text{él.}} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\mathbf{n}} \sum_{\alpha} \sum_{\substack{\beta \\ \alpha \neq \beta \text{ si } \mathbf{n}=\mathbf{0}}} \frac{q_{\alpha}q_{\beta}}{\|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta} + \mathbf{n}\|} \quad (1.22)$$

Si le système simulé est globalement neutre ($\sum q_{\alpha} = 0$), cette somme est semi-convergente, c’est-à-dire qu’elle converge vers une valeur finie mais que sa convergence est due à la compensation des termes positifs et négatifs, et qu’elle dépend de l’ordre dans lequel est effectuée la sommation. L’ordre de sommation le plus naturel est d’effectuer la sommation sur les différentes images (la somme sur \mathbf{n}) par ordre de distance avec la boîte de simulation (*i.e.* à $\|\mathbf{n}\|$ croissant). Même ainsi, la somme converge trop lentement pour que son évaluation directe soit possible. Parmi les nombreuses méthodes permettant de contourner ce problème, on peut citer la technique de sommation d’Ewald et la méthode du champ de réaction.* Je vais maintenant décrire brièvement les idées principales de la sommation d’Ewald, originellement proposée dans les années 1920 par Madelung et Ewald^[81, 82] et formalisée au début des années 1980 par de Leeuw et Heyes.^[83, 84]

La méthode d’Ewald consiste à remplacer la série 1.22, qui converge très lentement, par la somme de deux termes plus faciles à calculer : le premier, parce qu’il s’agit d’une série qui converge rapidement ; le second, parce qu’il est possible de profiter de la périodicité du système pour l’évaluer dans l’espace réciproque. Du point de vue physique, on va réexprimer la densité de charge de la boîte de simulation (qui correspond à N charges ponctuelles) comme la somme de deux densités : les charges ponctuelles écrantées par des gaussiennes sphériques, et les fonctions gaussiennes sphériques seules. Une représentation schématique de cette transformation est présentée sur la [figure 1.7](#). Formellement, on écrit cette densité comme :

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &= \sum_{\alpha} q_{\alpha} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}) \\ &= \underbrace{\sum_{\alpha} q_{\alpha} \left(\delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}) - \left(\frac{\alpha_e}{\sqrt{\pi}} \right)^3 e^{-\alpha_e^2(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha})^2} \right)}_{\rho_{\text{direct}}(\mathbf{r})} + \underbrace{\sum_{\alpha} q_{\alpha} \left(\frac{\alpha_e}{\sqrt{\pi}} \right)^3 e^{-\alpha_e^2(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha})^2}}_{\rho_{\text{réciproque}}(\mathbf{r})} \end{aligned}$$

où $\delta(\mathbf{r})$ est la distribution delta de Dirac. Ayant ainsi décomposé la densité électronique en deux parties $\rho_{\text{direct}}(\mathbf{r})$ et $\rho_{\text{réc.}}(\mathbf{r})$, on peut calculer à l’aide de l’équation de Poisson le potentiel électro-

*La méthode du champ de réaction décompose la somme 1.22 en deux parties : les charges à une distance inférieure à un certain rayon de coupure r_c sont traitées explicitement, tandis qu’au-delà de r_c , le milieu est modélisé par un continuum diélectrique induisant un champ de réaction. Pour plus de détails sur les différentes méthodes de champ de réaction pour l’évaluation des forces à longue portée, voir [54], section 5.5.3.

statique créé par chacune de ces distributions, $\Phi_{\text{direct}}(\mathbf{r})$ et $\Phi_{\text{réc.}}(\mathbf{r})$:

$$\left\{ \begin{array}{l} \Phi_{\text{direct}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{n}} \sum_{\alpha} \frac{q_{\alpha}}{4\pi\epsilon_0} \frac{\text{erfc}(\alpha_e \|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha} + \mathbf{n}\|)}{\|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha} + \mathbf{n}\|} \\ \Phi_{\text{réc.}}(\mathbf{r}) = \frac{4\pi}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \sum_{\alpha} \frac{q_{\alpha}}{4\pi\epsilon_0} \frac{\exp\left(-\frac{k^2}{4\alpha_e^2}\right)}{k^2} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha})} \end{array} \right.$$

où \mathbf{k} est un vecteur du réseau réciproque. Le potentiel électrostatique total du système vaut donc $\Phi(\mathbf{r}) = \Phi_{\text{direct}}(\mathbf{r}) + \Phi_{\text{réc.}}(\mathbf{r})$, et l'énergie potentiel du système vaut alors :

$$E_{\text{él.}} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} q_{\alpha} (\Phi_{\text{direct}}(\mathbf{R}_{\alpha}) + \Phi_{\text{réc.}}(\mathbf{R}_{\alpha}) - E_{\text{self}})$$

E_{self} est un terme correctif (appelé *self-term*) qui est introduit pour contrebalancer le fait que dans l'énergie issue de $\Phi_{\text{réc.}}$ contient l'interaction d'une charge ponctuelle avec sa propre gaussienne d'écrantage, ainsi qu'avec les gaussiennes d'écrantage de tous les atomes appartenant à la même molécule. L'expression complète pour l'énergie électrostatique vaut alors :

$$\begin{aligned} E &= \sum_{\mathbf{n}} \sum_{\alpha} \sum_{\beta}^* \frac{q_{\alpha} q_{\beta}}{8\pi\epsilon_0} \frac{\text{erfc}(\alpha_e \|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta} + \mathbf{n}\|)}{\|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta} + \mathbf{n}\|} && \leftarrow \text{terme provenant de } \rho_{\text{direct}} \\ &+ \frac{2\pi}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{q_{\alpha} q_{\beta}}{4\pi\epsilon_0} \frac{\exp\left(-\frac{k^2}{4\alpha_e^2}\right)}{k^2} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta})} && \leftarrow \text{terme provenant de } \rho_{\text{réciproque}} \\ &- \sum_{\alpha} \frac{2\alpha_e q_{\alpha}^2}{\sqrt{\pi}} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta}' \frac{q_{\alpha} q_{\beta}}{4\pi\epsilon_0} \frac{\text{erf}(\alpha_e \|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}\|)}{\|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}\|} && \leftarrow \text{self-term} \end{aligned}$$

où la somme \sum' porte sur toutes les atomes β de la même molécule que l'atome α , tandis que la somme \sum^* porte sur tous les atomes β n'appartenant pas à la même molécule que l'atome α .

Dans la pratique, la somme sur \mathbf{n} (dans l'espace réel) convergeant rapidement, elle est effectuée en utilisant un rayon de coupure r_c . La somme dans l'espace réciproque converge elle aussi rapidement lorsque $\|\mathbf{k}\|$ augmente, et elle est restreinte de la même manière à $\|\mathbf{k}\| \leq k_{\text{max}}$. La précision et l'efficacité de la méthode de sommation d'Ewald reposent alors sur le choix des paramètres α_e , r_c et k_{max} . Traditionnellement, r_c est choisi de manière à être légèrement plus petit que le demi-côté de la boîte de simulation (pour une boîte cubique), ce qui simplifie la première somme en une double somme sur les plus proches voisins. La valeur de α_e est alors imposée de manière à ce que la somme dans l'espace direct soit convergée. Enfin, k_{max} est choisi pour assurer la convergence du terme réciproque.

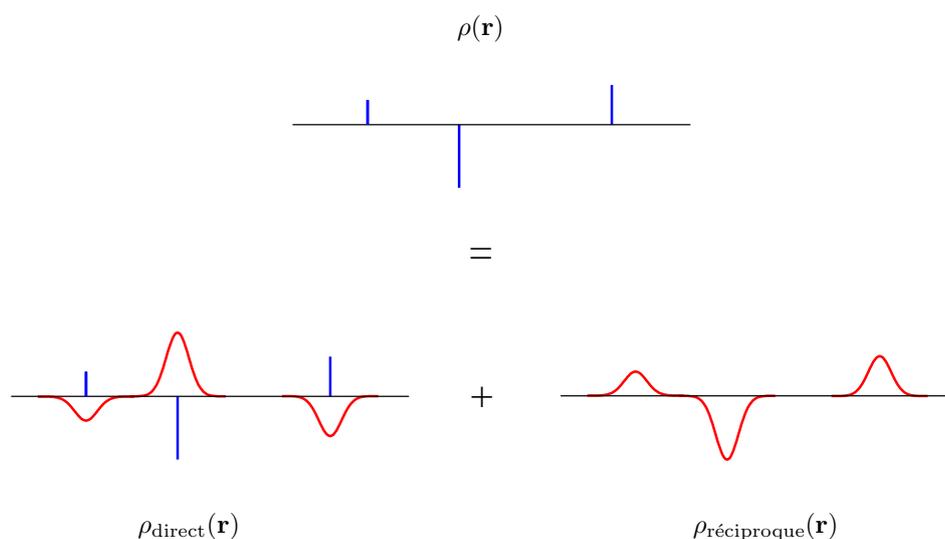


Figure 1.7 : Schéma à une dimension expliquant la répartition en deux termes effectuée dans la technique de sommation d'Ewald. La distribution spatiale de charge $\rho(\mathbf{r})$ correspond à trois charges ponctuelles ; c'est la distribution de charge du système réel. Elle est scindée en deux termes, $\rho_{\text{direct}}(\mathbf{r})$ et $\rho_{\text{réciproque}}(\mathbf{r})$, pour lesquels le calcul du potentiel électrostatique converge rapidement. $\rho_{\text{direct}}(\mathbf{r})$ correspond aux charges ponctuelles écrantées par des gaussiennes. $\rho_{\text{réciproque}}(\mathbf{r})$ correspond (au signe près) aux gaussiennes d'écrantage.

1.4 Dynamique moléculaire mixte classique-quantique

Dans cette partie, je décrirai la méthode de simulation mixte classique-quantique (abrégée QCMD, pour *Quantum-Classical Molecular Dynamics*) à un électron actif utilisée au cours de ma thèse et employée dans le code MDELEC initialement développé au laboratoire par Cédric Nicolas, Bernard Lévy et Anne Boutin^[85, 86] et que j’ai étendu au cas des systèmes confinés.

1.4.1 Principe de la dynamique mixte à un électron actif

Nous utilisons une méthode de dynamique moléculaire mixte classique-quantique, constituée d’un cœur quantique (l’électron excédentaire) entouré par un système traité classiquement (les molécules d’eau, les cations présents en solution, le matériau confinant). Cette méthode a été proposée initialement par Sheu et Rossky^[87, 88] et adaptée ensuite par Borgis *et al.*^[89, 90] L’électron étant beaucoup plus léger que les molécules de solvant, on se place alors dans le cadre de l’approximation de Born-Oppenheimer en considérant que la fonction d’onde de l’électron est à chaque instant entièrement déterminée par la configuration du sous-système classique. De plus, la dynamique que nous utilisons est adiabatique, c’est-à-dire qu’elle ne prend pas en compte la possibilité de transitions entre les différents états électroniques : bien que plusieurs états électroniques (état fondamental et quelques états excités) soient calculés, le système évolue uniquement dans un état choisi (généralement l’état fondamental).*

Par rapport à la dynamique moléculaire purement classique dont j’ai détaillé le fonctionnement précédemment (section 1.3.1), deux points sont ajoutés : (i) à chaque pas de dynamique moléculaire, la fonction d’onde de l’électron excédentaire est calculée à partir de la configuration du système classique ; (ii) en plus des forces dues aux interactions entre molécules du système classique, celles-ci subissent une force provenant de l’électron excédentaire.

Résolution de l’équation de Schrödinger : À chaque pas de dynamique moléculaire, le sous-système classique dans une configuration $\mathbf{R}(t) = (\mathbf{R}_1(t), \dots, \mathbf{R}_N(t))$ interagit avec l’électron excédentaire par le biais d’un potentiel effectif $\hat{V}_{\text{int}}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$. Ce potentiel effectif est la somme des pseudopotentiels décrivant l’interaction de chacun des constituants avec l’électron ; nous reviendrons sur le choix de ces pseudopotentiels à la section 1.4.3. Dans ce potentiel effectif, la fonction d’onde $\Psi(\mathbf{r}, t)$ décrivant l’électron est alors solution de l’équation de Schrödinger monoélectronique :

$$\mathcal{H}\hat{\Psi} = \left(-\frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{r}} + \hat{V}_{\text{int}}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \right) \Psi = E\Psi$$

*Cette approximation est raisonnable pour l’état fondamental de l’électron tant qu’il est largement séparé des états excités (plusieurs eV dans le cas de l’électron solvaté dans l’eau) et qu’aucun processus dynamique rapide ne se produit qui implique un couplage entre les états adiabatiques. L’approche des phénomènes non adiabatiques par des simulations basées sur les états adiabatiques mais autorisant des transitions entre les états est maintenant assez standard.^[91, 92] On peut citer comme exemple la méthode de *surface hopping* de Tully.^[93] Pour une introduction à la simulation non adiabatique, et l’expression de conditions de validité de la simulation adiabatique, on pourra se reporter à la référence [92].

Les solutions de cette équation sont les états propres $\{\Psi_i\}_{i \geq 0}$ de l'électron, d'énergie $\{E_i\}_{i \geq 0}$. Le cœur quantique ne contenant qu'un seul électron, le problème est intrinsèquement monoélectronique. La résolution de l'équation de Schrödinger est alors très simple. Choisissons une base de fonctions $\{\varphi_j(\mathbf{r})\}$ sur laquelle on décompose la fonction d'onde de l'électron : $\Psi(\mathbf{r}) = \sum c_j \varphi_j(\mathbf{r})$. Dans cette base, la matrice \mathbf{H} représente l'opérateur $\hat{\mathcal{H}}$: $H_{ij} = \langle \varphi_j | \hat{\mathcal{H}} | \varphi_i \rangle$. L'équation de Schrödinger peut alors s'écrire sous forme matricielle :

$$\mathbf{H}\mathbf{C} = E\mathbf{S}\mathbf{C}$$

où \mathbf{C} est le vecteur formé par les coefficients c_j et \mathbf{S} est la matrice de recouvrement de la base choisie : $S_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle$. Cette équation matricielle est connue sous le nom de problème de valeurs propres généralisé, et de nombreuses bibliothèques numériques sont disponibles pour la résoudre efficacement. Nous utilisons la méthode ARPACK de la bibliothèque du même nom,^[94] décrite dans la réf. [94].

Calcul des forces : La dynamique est adiabatique, elle s'effectue dans un état n déterminé par avance (dans notre cas, ce sera toujours l'état fondamental $n = 0$). La force exercée par l'électron sur l'atome α est alors donnée par

$$\mathbf{F}_\alpha^{\text{él.}} = -\nabla_{\mathbf{R}_\alpha} \langle \Psi_n | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_n \rangle$$

L'évaluation numérique de cette expression, par exemple par différences finies, est peu précise et nécessite plusieurs optimisations de la fonction d'onde (au minimum quatre par atome du système). Le théorème d'Hellmann-Feynman^[95, 96] permet de remplacer cette expression par la valeur de $\nabla_{\mathbf{R}_\alpha} \hat{\mathcal{H}}$ dans l'état Ψ_n , le gradient du hamiltonien étant alors exprimable analytiquement (ou semi-analytiquement) lorsque \hat{V}_{int} est connu. La force exercée sur l'atome α vaut alors :

$$\nabla_{\mathbf{R}_\alpha} \langle \Psi_n | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_n \rangle = \langle \Psi_n | \nabla_{\mathbf{R}_\alpha} \hat{\mathcal{H}} | \Psi_n \rangle$$

Néanmoins, il faut noter que le théorème d'Hellmann-Feynman n'est valable que si l'une des trois conditions suivantes est remplie :^{[17]*}

- la fonction d'onde Ψ_n est solution exacte de l'équation de Schrödinger,
- la fonction d'onde obéit à un principe variationnel et la base employée pour décrire le système est complète,[†] ou
- la base employée est indépendante de la position des atomes du système.

Si aucune de ces conditions n'est remplie, des termes supplémentaires apparaissent dans la force F_α , dus à la dépendance des fonctions de base φ_i aux coordonnées atomiques \mathbf{R}_α . Ces termes sont appelés forces de Pulay.^[32, 33] Ils induisent un coût de calcul supplémentaire et, dans notre cas, ne possèdent pas d'expression analytique simple. Il est à noter que les deux premières conditions sont irréalisables pour la simulation, le second cas étant impossible à atteindre numériquement et

*Le théorème d'Hellmann-Feynman repose aussi sur le fait que Ψ_n soit un état propre de \mathcal{H} . Lorsque ce n'est pas le cas, par exemple parce qu'un calcul *self-consistent* n'a pas atteint la convergence, une erreur est introduite dans la force F_α . Dans notre cas, ce n'est pas un problème car le calcul de Ψ_n n'est pas très coûteux et peut se faire quasiment à la précision numérique de la machine.

† Complète au sens où $\{\varphi_i\}$ forme une base de Hubert de l'espace physique, c'est-à-dire que toute fonction d'onde peut se décomposer exactement en combinaison linéaire infinie des fonctions φ_i .

le premier cas nécessitant de posséder une solution analytique au problème et de prévoir une base adaptée. Nous reparlerons de ces conditions et de leur influence sur la méthode QCMD dans la prochaine section.

Dans les sections qui suivent, je décrirai plus en détails les points les plus importants de la méthode de simulation mixte classique-quantique à un électron actif, et notamment le choix de la base décrivant l'électron et des pseudopotentiels modélisant les interactions entre l'électron excédentaire et les autres espèces.

1.4.2 La base

Ondes planes et bases atomiques : Comme nous l'avons vu, la résolution numérique de l'équation de Schrödinger nécessite de posséder une base pour représenter la fonction d'onde Ψ de l'électron. Les deux principaux types de bases utilisées en chimie quantique sont les bases d'ondes planes et les bases atomiques, dont nous avons déjà parlé à propos de la DFT (voir la [section 1.2.4](#)). Les bases d'ondes planes possèdent de nombreux avantages. Tout d'abord, elles s'étendent sans discrimination à toute la boîte de simulation et décrivent donc très bien les états fortement délocalisés. Ensuite, elles ne dépendent pas de la position des atomes et n'introduisent donc pas de force de Pulay. Dans notre cas, cependant, nous cherchons à simuler un unique électron solvaté dans l'eau, et nous ne nous intéressons pas dans le cadre de cette thèse au processus de génération de l'électron (photo-éjection, thermalisation et présolvatation de l'électron solvaté) ni aux états très excités. Les avantages de la base d'onde plane sont donc très mineurs, comparés au coût de calcul d'une telle description (pour une boîte de simulation cubique de 20 Å de côté, une base d'ondes planes possédant un rayon de coupure de 60 Ry contient 200 000 ondes planes). Quant aux bases atomiques (*i.e.* d'un jeu de fonctions de base centrées sur chaque atome du système), qui sont l'alternative habituelle aux bases d'ondes planes, elles ne sont guère plus intéressantes dans notre cas. En effet, l'électron solvaté est par essence localisé dans une cavité, c'est-à-dire qu'aucune fonction de base n'est centrée sur la partie d'espace dont nous souhaitons avoir la meilleure description. L'ajout de fonctions très diffuses sur les atomes de solvant permet de contourner ce problème, mais elle implique là aussi un coût de calcul important.

Bases de gaussiennes flottantes : Une autre approche a été proposée par Borgis et Staib.^[97] Elle consiste à utiliser pour décrire l'électron une base formée de gaussiennes de symétrie s , placées aux sommets de polyèdres centrés sur la cavité dans laquelle est l'électron. La base se déplace au cours de la simulation pour être toujours centrée sur la position moyenne de l'électron (le barycentre de la densité électronique). Cette base ne permet pas de décrire les états très délocalisés de l'électron, mais est en revanche très peu coûteuse en temps de calcul, et ceci pour deux raisons : parce qu'elle comporte un nombre restreint de fonctions, et parce que ses fonctions étant fixes les unes par rapport aux autres, un certain nombre de termes (comme la matrice de recouvrement S ou la matrice de l'énergie cinétique de l'électron) peuvent être pré-calculés une fois pour toutes au début de la simulation.

Cédric Nicolas^[85] a adapté cette idée durant sa thèse en proposant une base de gaussiennes de

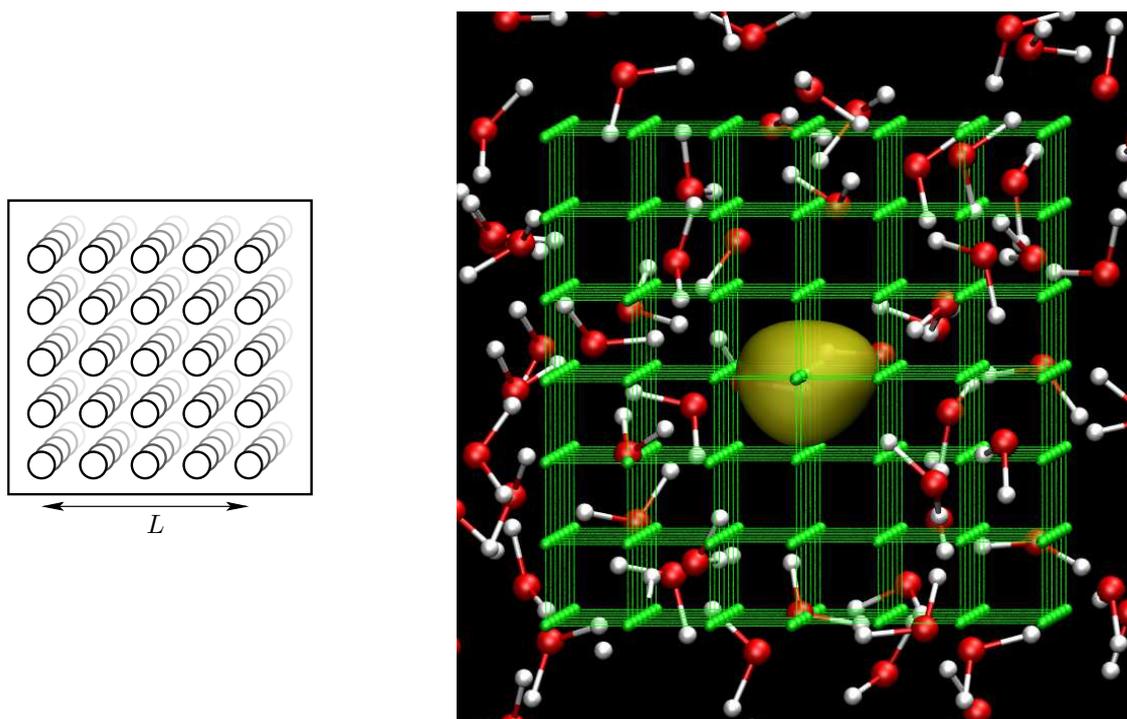


Figure 1.8 : À gauche : schéma de la base de gaussiennes réparties de façon régulière dans un cube de côté L . À droite : représentation instantanée de l'électron solvaté (en jaune) entouré de molécules d'eau ; les points verts représentent le centre de chacune des fonctions gaussiennes de la base utilisée.

symétrie s régulièrement répartie dans un cube (voir [figure 1.8](#)). Cette base présente les mêmes avantages de la base de Borgis et Staib, à savoir un coût de calcul plus faible que les autres méthodes, mais permet quand même par son extension de décrire des états plus délocalisés de l'électron. Elle présente également un autre avantage, de nature algorithmique, lié à la grande symétrie du système et au fait que les gaussiennes soient régulièrement espacées (pour plus de détails, voir le formalisme des sites de recouvrement dans la thèse de Cédric Nicolas^[85]).

Paramètre de la base flottante : Les paramètres de la base sont le nombre total de gaussiennes N_g (souvent exprimé en fonction du nombre de gaussiennes selon un axe : $N_g = N_{g,1D}^3$), la taille L du cube dans lequel sont réparties les gaussiennes et la largeur α_g d'une gaussienne. Ces paramètres doivent être optimisés de manière à ce que la base décrive bien l'électron solvaté dans son état fondamental tout en gardant une description raisonnable des états excités. Ces différents paramètres sont ajustés de la manière suivante :

- La valeur de N_g est fortement contrainte par la mémoire et le temps de calcul disponibles. Pour obtenir une statistique suffisante dans les simulations que nous voulons effectuer, nous utilisons une base de $7^3 = 343$ gaussiennes.
- Les valeurs de L et α_g doivent être choisies conjointement. Pour que la base de gaussiennes puisse bien décrire l'électron excédentaire, il faut que le recouvrement entre deux gaussiennes voisines soit assez grand, de l'ordre 0,4 à 0,7. Ceci impose une condition reliant α_g à L .
- Enfin, du choix de la valeur de L va alors dépendre la description de l'électron. Si L est trop

grand, les états délocalisés sont bien décrits, mais l'état fondamental de l'électron solvaté est mal décrit. Si L est trop petit, c'est l'inverse qui se produit, et le calcul des propriétés faisant intervenir les états excités (force d'*umbrella sampling* et spectre d'absorption, voir les sections 1.4.4 et 1.4.5) devient alors problématique. Les valeurs choisies représentent un compromis, trouvé en étudiant l'évolution de l'énergie des différents états (fondamental et premiers excités) en fonction de L .

On peut noter que les paramètres de la base, et notamment son étendue L , sont donc optimisés pour la description de l'électron solvaté. Le rayon de ce dernier changeant avec les conditions thermodynamiques, il peut être nécessaire dans certains cas de réoptimiser les paramètres de la base.

Déplacement de la base : L'un des inconvénients de la base flottante de gaussiennes est qu'elle n'est pas fixe. Si elle est déplacée à chaque pas de dynamique moléculaire pour que son origine coïncide avec le barycentre de la densité électronique (pour qu'elle suive l'électron), il faut prendre en compte les forces de Pulay dues à ce déplacement. Dans le cas de l'électron solvaté, les fonctions de base ne sont pas centrées sur des atomes, et leur déplacement n'est qu'indirectement dû au mouvement des atomes : le mouvement des atomes change la fonction d'onde de l'électron, qui change de barycentre, ce qui déplace la base. L'expression des forces de Pulay est donc complexe. Elle peut être calculée par une méthode perturbative (identique à celle utilisée pour calculer la force d'*umbrella sampling*, voir [section 1.4.4](#)), mais cette procédure est complexe et coûteuse. Pour contourner ce problème, j'ai donc décidé de ne pas déplacer la base tous les pas, mais tous les n pas (typiquement, $n \sim 500$). On se repose alors sur le fait que le mouvement diffusif de l'électron est plus lent que ses mouvements rapides aux temps courts. Ceci ne résout pas le problème, mais on considère que les forces de Pulay négligées ne perturbent pas trop la dynamique du système.

1.4.3 Les pseudopotentiels

Nous avons déjà vu à la [section 1.2.4](#) les raisons pour lesquelles les pseudopotentiels sont utilisés en chimie quantique. Pour la dynamique moléculaire mixte classique-quantique, l'utilisation d'un pseudopotentiel est nécessaire pour décrire l'interaction du système classique avec le cœur quantique. Dans le cas de l'électron solvaté, les pseudopotentiels que nous utilisons sont donc des pseudopotentiels à un électron décrivant l'effet des molécules et cations du système, qui sont souvent à couche fermée, sur l'électron excédentaire. Ces pseudopotentiels sont choisis additifs, et il faut donc utiliser autant de pseudopotentiels qu'il y a d'espèces différentes dans le système classique.

Un pseudopotentiel $\hat{V}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ dépendant de la position \mathbf{R} d'un atome de l'environnement classique peut être local ou non local. S'il est de la forme $\hat{V}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = V(\|\mathbf{r} - \mathbf{R}\|)$, on dit que c'est un pseudopotentiel local. Sinon, il est non local. Les potentiels non locaux présentent généralement des opérateurs de projection sur les harmoniques sphériques centrées en \mathbf{R} , pour que les pseudoorbitales qu'ils engendrent soient orthogonales aux fonctions d'onde des électrons de cœur (qui sont fonctions propres de cet opérateur de projection). Les pseudopotentiels locaux sont plus faciles à manipuler

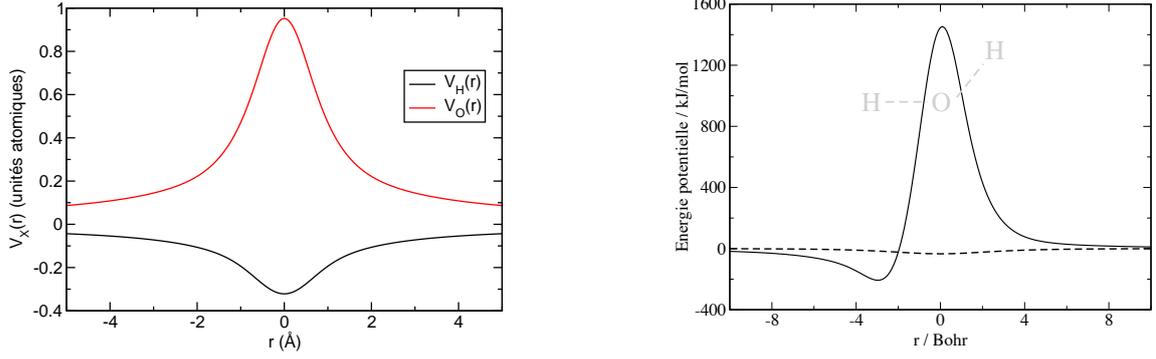


Figure 1.9 : À gauche : pseudopotentiels $V_O(r)$ et $V_H(r)$ décrivant l'interaction entre l'électron excédentaire et les atomes d'oxygène et d'hydrogène de l'eau.^[98]
 À droite : coupe selon l'axe d'une des liaisons OH du pseudopotential total dû à la molécule d'eau.

et généralement beaucoup moins coûteux à évaluer, mais ils reproduisent mal le comportement à courte distance. Selon les cas et la proximité attendue entre l'électron et l'eau ou le cation, on utilisera donc plutôt des pseudopotentiels locaux ou non locaux.

Pour décrire l'interaction entre les molécules d'eau et l'électron excédentaire, nous utilisons un pseudopotential développé par Turi et Borgis.^[98] La forme fonctionnelle de ce pseudopotential est :

$$\begin{cases} V_H = -\frac{q_H}{r_H} \operatorname{erf}(\alpha_{1,H} r_H) + \left(\frac{B_{1,H}}{r_H} \operatorname{erf}(\alpha_{2,H} r_H) - \frac{B_{1,H}}{r_H} \operatorname{erf}(\alpha_{3,H} r_H) \right) \\ V_O = -\frac{q_O}{r_O} \operatorname{erf}(\alpha_{1,O} r_O) + \left(\frac{B_{1,O}}{r_O} \operatorname{erf}(\alpha_{2,O} r_O) - \frac{B_{1,O}}{r_O} \operatorname{erf}(\alpha_{3,O} r_O) \right) \end{cases}$$

où $r_O = \|\mathbf{r} - \mathbf{R}_O\|$ et $r_H = \|\mathbf{r} - \mathbf{R}_H\|$. Le pseudopotential de Turi et Borgis étant conçu avec un modèle d'eau SPC, les paramètres q_O et q_H sont les charges partielles des atomes d'oxygène et d'hydrogène dans la molécule d'eau SPC. Les autres paramètres du pseudopotential ont été optimisés par Turi et Borgis pour qu'il reproduise correctement l'énergie et la densité électronique du système H_2O^- . On notera (voir [figure 1.9](#)) que le potentiel répulsif de l'atome d'oxygène ne diverge pas, ce qui permet une pénétration non négligeable de la densité électronique de l'électron solvate au sein des premières molécules qui l'entourent, ce qui est une caractéristique établie expérimentalement^[99, 100] et par simulation.^[101]

Enfin, l'interaction entre l'électron excédentaire et les cations monoatomiques est décrite à l'aide de pseudopotentiels semi-locaux à un électron, initialement proposés par Durand et Barthelat.^[102] Je reviendrai dans l'[annexe A](#) sur le choix des paramètres de ces pseudopotentiels, que j'ai dû réoptimiser au cours de ma thèse pour les adapter à la base de gaussiennes que nous utilisons.

1.4.4 Umbrella sampling

Il est intéressant, lorsque l'on s'intéresse à l'interaction ou à la réaction entre deux espèces A et B, d'étudier leur comportement à différentes distances d_{AB} ou de connaître l'évolution de l'énergie libre F du système en fonction de d_{AB} . Plusieurs méthodes permettent d'étendre la dynamique moléculaire pour répondre à ce dernier problème et obtenir le profil d'énergie libre selon la distance AB, ou/et d'autres coordonnées collectives intéressantes :^[103] intégration thermodynamique, métadynamique, *umbrella sampling*. Dans notre cas, nous nous intéressons particulièrement à la distance électron-cation, et utilisons pour cela une variante de l'umbrella sampling (*quantum umbrella sampling*, car elle met en jeu une espèce quantique) proposée par D. Borgis et A. Staib^[104] et implémentée dans le code MDELEC par C. Nicolas.^[105] Je vais décrire ici le principe de l'*umbrella sampling* et son adaptation au cas d'une espèce quantique.

Principe de l'*umbrella sampling* : Considérons le cas de deux atomes (ou molécules) A et B présents dans une phase condensée, et notons ξ la distance entre ces deux entités. Si l'on effectue une simulation numérique du système contenant A et B et que l'on s'intéresse à la courbe d'énergie libre $F(\xi)$ en fonction de leur distance, on peut la calculer par la formule

$$F(\xi) = -kT \ln \mathcal{P}(\xi)$$

où $\mathcal{P}(\xi)$ est la probabilité de trouver le système avec une distance donnée ξ . On peut réécrire cette équation sous la forme

$$F(\xi) = -kT \ln \langle \delta(\|\mathbf{R}_{AB}\| - \xi) \rangle$$

$F(\xi)$ peut donc être obtenu en calculant simplement un histogramme des distances ξ observées au cours de la simulation. Néanmoins, seules les portions de courbe d'énergie libre thermiquement accessibles seront disponibles ainsi, et la précision sur chaque valeur d'énergie libre sera d'autant plus faible que l'énergie libre est grande.

Pour contourner ce problème, la méthode d'*umbrella sampling*^[106, 107] consiste à rajouter à l'énergie du système un terme $V_{\xi_0}^{\text{US}}(\xi)$ contraignant la distance ξ à fluctuer autour d'une distance ξ_0 choisie. Ce potentiel est généralement pris harmonique :

$$V_{\xi_0}^{\text{US}}(\xi) = \frac{1}{2}k(\xi - \xi_0)^2$$

On effectue ensuite une simulation du système contraint, et on peut remonter à l'énergie libre $F(\xi)$ du système libre à partir de moyennes $\langle \dots \rangle_{\text{US}}$ effectuées au cours de la simulation contrainte :

$$F(\xi) = -kT \ln \left\langle \delta(\|\mathbf{R}_{AB}\| - \xi) e^{-\beta V_{\xi_0}^{\text{US}}(\|\mathbf{R}_{AB}\|)} \right\rangle_{\text{US}} + \text{constante}$$

Ainsi, en effectuant plusieurs simulations contraintes autour de distances ξ_i différentes, on peut calculer autant de fragments de la courbe d'énergie libre, connue à une constante près. Il est nécessaire pour cela d'ajuster la constante k présente dans les potentiels de contrainte afin que les courbes d'énergies libre obtenues se recouvrent. Ainsi, pour obtenir un unique profil d'énergie libre couvrant toutes les valeurs de ξ étudiées, il ne reste plus qu'à ajuster les différentes courbes afin de

minimiser l'erreur statistique. Ceci peut être effectué manuellement (c'est ce que j'ai fait au cours de ma thèse) ou en utilisant des techniques de type *Weighted Histogram Analysis Method*.^[108]

Adaptation au cas d'une espèce quantique : Effectuer une dynamique moléculaire avec un potentiel de contrainte demande d'évaluer les forces exercées par la contrainte sur A et B, ce qui dans le cas d'un potentiel harmonique est *a priori* très simple. Ceci n'est pas le cas lorsque l'une des deux espèces est de nature quantique, comme l'électron solvaté. Dans ce cas, puisque la fonction d'onde de l'électron est déterminée par la configuration du système classique, la force de contrainte va s'appliquer de manière indirecte sur tous les atomes du système.

Considérons un système présentant des molécules d'eau, un cation M^+ et un électron excédentaire dans son état fondamental. Notons $\boldsymbol{\xi}$ le vecteur électron-cation, défini par

$$\boldsymbol{\xi} = \langle \Psi_0 | \mathbf{r} | \Psi_0 \rangle - \mathbf{R}_{M^+}$$

où \mathbf{R}_{M^+} est la position du cation. Le potentiel de contrainte vaut alors

$$V_{\xi_0}^{\text{US}}(\boldsymbol{\xi}) = \frac{1}{2}k(\boldsymbol{\xi} - \xi_0)^2$$

La force exercée par la contrainte sur un atome α quelconque du système vaut alors

$$\mathbf{F}_{\alpha}^{\text{US}} = -\nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} V_{\xi_0}^{\text{US}} = -k(\boldsymbol{\xi} - \xi_0) \frac{(\nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} \boldsymbol{\xi}) \cdot \boldsymbol{\xi}}{\xi}$$

Si la fonction d'onde Ψ de l'électron est connue, $\boldsymbol{\xi}$ est facile à calculer, et le seul terme restant à évaluer dans cette expression est $\nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} \boldsymbol{\xi}$. Ce terme est difficile à évaluer car $\boldsymbol{\xi}$ dépend de Ψ , qui dépend elle-même de \mathbf{R}_{α} ; une évaluation par différences finies serait donc très coûteuse, nécessitant un nombre de calcul de fonction d'onde de l'ordre du nombre d'atomes dans le système.

Staib et Borgis proposèrent pour résoudre ce problème une approche perturbative,^[104] partant de la relation

$$\nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} \boldsymbol{\xi} = 2 \langle \Psi_0 | \boldsymbol{\xi} | \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} \Psi_0 \rangle = 2 \sum_i \langle \Psi_0 | \boldsymbol{\xi} | \Psi_i \rangle \langle \Psi_i | \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} | \Psi_0 \rangle \quad (1.23)$$

où la deuxième égalité est due à la relation de fermeture dans la base $\{\Psi_i\}$. En utilisant la relation

$$\langle \Psi_i | \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} | \Psi_0 \rangle = \frac{1}{E_0 - E_i} \langle \Psi_i | \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} \hat{V}_{\text{int}} | \Psi_0 \rangle$$

où \hat{V}_{int} est le potentiel effectif ressenti par l'électron, et en notant que la dérivée de l'équation 1.23 n'est pas exacte pour le cation, on obtient l'expression finale :

$$\nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} \boldsymbol{\xi} = 2 \sum_{i>0} \frac{1}{E_0 - E_i} \langle \Psi_0 | \boldsymbol{\xi} | \Psi_i \rangle \langle \Psi_i | \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} \hat{V}_{\text{int}} | \Psi_0 \rangle - \delta_{\alpha=M^+}$$

où $\delta_{\alpha=M^+}$ vaut 1 si l'atome d'indice α est le cation, et 0 sinon. La somme sur tous les états du système présente dans la formule engendre en principe un coût de calcul important, car notre méthode de diagonalisation possède un coût de calcul qui croît avec le nombre d'états propres que l'on souhaite obtenir. Néanmoins, au cours de nos simulations, seules quelques dizaines de termes de la somme ont un poids non négligeable, car les termes sommés sont proportionnels à $(E_i - E_0)^{-1}$.

1.4.5 Calcul du spectre d'absorption de l'électron solvatoé

Parmi les propriétés que l'on peut calculer à partir d'une simulation mixte classique-quantique de l'électron solvatoé, le spectre d'absorption UV-visible de l'électron est d'une importance particulière. C'est en effet la signature caractéristique de cette espèce ainsi que l'une des rares propriétés accessible directement par l'expérience. Pouvoir le reproduire en simulation et expliquer son évolution dans différents système est donc indispensable.

Le calcul du spectre d'absorption de l'électron excédentaire se fait par moyenne au cours d'une trajectoire de dynamique, et met en jeu les dipôles de transitions $\mu_{n0} = \langle \Psi_n | \mathbf{r} | \Psi_0 \rangle$ de l'état fondamental vers les états excités (dans la limite de modulation lente) :^[86]

$$I(\omega) = \omega \left(1 - e^{-\beta \hbar \omega} \right) \sum_n \langle |\mu_{n0}|^2 \delta(\omega - (E_n - E_0)) \rangle$$

Cette formule donne le spectre d'absorption total de l'espèce, mais on peut calculer la contribution de chaque état excité au spectre total. Enfin, il est possible d'utiliser l'hypothèse de décorrélation de la vibration et de la rotation avec une expansion cumulée au second ordre pour obtenir une formule suivante pour le spectre :^[86]

$$I(\omega) = \omega \left(1 - e^{-\beta \hbar \omega} \right) \sum_n \exp \left(- \frac{(\omega - \langle \Omega_{n0} \rangle)^2}{2 \langle \delta \Omega_{n0} \rangle} \right) \frac{\langle \mu_{n0}^2 \rangle}{\sqrt{\langle \delta \Omega_{n0} \rangle}}$$

où $\Omega_{n0} = E_n - E_0$ est l'énergie de la transition $0 \leftarrow n$ et $\delta \Omega_{n0} = \Omega_{n0} - \langle \Omega_{n0} \rangle$. Les spectres dus à ces deux formules sont semblables, aux incertitudes statistiques près. La deuxième formule a l'avantage de donner des spectres déjà lissés ; c'est celle que j'ai utilisé pour les spectres présentés dans ce manuscrit, sauf mention contraire.

Chapitre 2

L'eau confinée dans des nanopores de zéolithe

L'objectif de ma thèse est d'étudier le comportement de l'eau et de l'électron solvaté lorsqu'ils sont confinés dans des espaces de taille nanométrique. Le confinement d'un fluide moléculaire dans une matrice poreuse implique deux effets. Le premier est un effet de confinement, lié aux restrictions qu'impose la topologie du matériau confinant sur les propriétés structurales et dynamiques du fluide confiné. Le second est un effet d'interface dû à l'interaction du fluide avec la surface interne du matériau poreux. Il est possible, expérimentalement comme en simulation, de comprendre l'influence de ces deux effets sur les propriétés du fluide confiné en étudiant différentes matrices confinantes variant par leurs propriétés de surface, leur structure ou leur topologie. Dans notre cas, le matériau confinant est une zéolithe. Je présenterai dans cette partie mes résultats de simulation d'eau confinée dans des zéolithes de structure et d'affinité pour l'eau différentes.

La mesure expérimentale des propriétés d'un fluide confiné dans un matériau poreux est une tâche délicate à cause de l'hétérogénéité du milieu et, pour un certain nombre de dispositifs expérimentaux, de la difficulté de distinguer le signal provenant du fluide confiné du signal provenant d'un excès de fluide non confiné. Pour ces raisons, la simulation moléculaire est un atout important pour la compréhension des phénomènes liés au confinement. En ce qui concerne l'eau confinée, la simulation moléculaire a été appliquée à de très nombreux systèmes, dont les verres de Vycor,^[109] les micropores et nanotubes de carbone^[110, 111, 112] ainsi que les matériaux zéolithiques.^[113, 114, 115, 116, 117, 118, 119] Diverses méthodes de simulation ont été utilisées dans ces travaux selon la nature des phénomènes que les auteurs cherchent à observer, les conditions expérimentales auxquelles ils souhaitent se comparer et les contraintes techniques rencontrées (temps de calcul, disponibilité de potentiels classiques, etc.). Dans le cadre de ma thèse, j'ai essayé d'obtenir une vision d'ensemble du comportement de l'eau confinée dans les matériaux choisis, allant des propriétés de structure électronique aux grandeurs liées à la dynamique aux temps longs et à la thermodynamique du système. Pour cela, j'ai utilisé plusieurs méthodes de simulation : méthode Monte-Carlo et dynamique moléculaire utilisant des potentiels classiques, ainsi que dynamique moléculaire *ab initio* de type Car-Parrinello/DFT.

Dans ce chapitre, je décrirai tout d’abord les zéolithes utilisées comme matrices confinantes au cours de ma thèse. Je présenterai ensuite les résultats issus de simulations classiques d’adsorption d’eau dans les zéolithes, en soulignant en particulier la thermodynamique du processus ainsi que la dynamique de l’eau confinée. Enfin, je présenterai les résultats issus de calculs de dynamique moléculaire *ab initio* de l’eau confinée dans différentes zéolithes.

2.1 Les zéolithes, matériaux nanoporeux

Nous nous intéressons au confinement dans un matériau poreux, qui est un matériau dont la structure présente de nombreuses cavités, et qui a donc un rapport surface/volume très élevé. Il existe plusieurs types de matériaux poreux, pour la plupart amorphes. Sans préjuger de la nature chimique de la surface (interne et externe) du matériau, on peut caractériser les matériaux poreux par la distribution de taille de leurs pores ainsi que par la connectivité de ces derniers. Si la taille caractéristique des pores est supérieure à 50 nm, le solide est dit *macroporeux*.^[120] Entre 2 nm et 50 nm, il est appelé *mésoporeux*. Pour les tailles de pore inférieures à 2 nm, on parle de matériaux *microporeux*. Enfin, le terme *nanoporeux* regroupe les matériaux mésoporeux et microporeux. Parmi les solides présentant des micropores, on peut citer les charbons actifs, les gels de silice et les zéolithes. Ces dernières sont des aluminosilicates cristallins.* Elles possèdent l’avantage d’avoir une taille de pore très contrôlée, due à leur structure cristalline (donc régulière), tandis que les autres matériaux cités présentent une distribution de tailles de pores assez large.

Il existe de plus une grande variété de zéolithes naturelles ou synthétiques : on dénombre plus de 170 types de structure.^[123] De plus, pour une structure donnée, la composition de la zéolithe peut varier selon la quantité d’aluminium et de silicium et la nature des cations présents dans les pores. La surface de la zéolithe peut également être fonctionnalisée, volontairement (par greffage ou directement lors de la synthèse) ou involontairement (présence de défauts). Tous ces facteurs influent sur les interactions entre la zéolithe et les composés que l’on y introduit. Les zéolithes sont donc des matériaux versatiles, présentant une très large gamme de comportements physico-chimiques. À ce titre, elles sont très utilisées dans l’industrie, notamment comme catalyseurs, échangeurs d’ions, pièges moléculaires et tamis moléculaires pour les phases gazeuses ou liquides.

2.1.1 Composition et géométrie des zéolithes étudiées

Les zéolithes sont donc des aluminosilicates cristallins poreux. Leur réseau est constitué d’un assemblage d’unités tétraédriques $[\text{SiO}_4]$ et $[\text{AlO}_4]$ reliées par leurs sommets, comme schématisé sur la [figure 2.1](#). On note T les atomes de coordination tétraédrique, comme le silicium et l’aluminium ; les unités tétraédriques sont alors des blocs $[\text{TO}_4]$. Le grand nombre de structures zéolithiques existantes est dû au grand nombre d’arrangements possibles de ces unités tétraédriques pour

*On appelle également zéolithes, par extension, certaines structures cristallines présentant de fortes similarités avec les zéolithes, bien que de composition différente. Les plus connues sont les aluminophosphates^[121] (AlPO_4), mais des zéolithes à base de germanium et de gallium ont également été synthétisées.^[122]

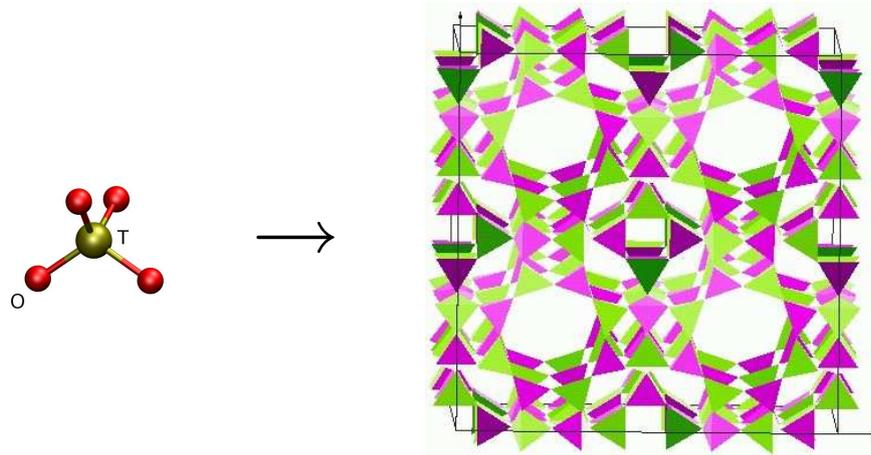


Figure 2.1 : Les zéolithes sont des assemblages d'unités tétraédriques $[TO_4]$ liées par leurs sommets, formant des structures ouvertes et régulières.

former un réseau régulier. La taille des pores de ces structures peut varier de quelques ångströms à quelques nanomètres. Leur topologie est également variable : les pores peuvent être indépendants (cylindriques et parallèles, par exemple) ou connectés entre eux par des fenêtres. L'*International Zeolite Association* a attribué à chacune de ces différentes structures un code à trois lettres : MFI, FAU, LTA, ...

La topologie d'une zéolithe ne représente qu'une partie de ses caractéristiques. Un type structural définit une famille de zéolithes, au sein de laquelle la composition chimique peut varier. Le nombre d'atomes de silicium et d'aluminium, caractérisé par le rapport Si/Al, est un autre élément important. L'introduction (par rapport à une structure purement silicée) d'atomes d'aluminium implique la présence de cations compensateurs qui assurent la neutralité du matériau. Ces cations sont généralement des cations monoatomiques, ils ne font pas partie du réseau cristallin mais sont mobiles ; ils sont appelés *cations extra-charpente*. La variation du rapport Si/Al implique donc un changement d'électronégativité des atomes de la structure, ainsi que la présence de cations extra-charpente. Elle influence donc très fortement les propriétés de la zéolithe. Il est à noter que la règle de Loewenstein^[124] stipule que deux tétraèdres AlO_4 ne peuvent pas être voisins (*i.e.* en contact par un sommet commun). Cette règle, à laquelle ne font exception que quelques zéolithes, implique que le nombre d'atomes d'aluminium ne peut dépasser le nombre d'atomes de silicium. Par conséquent, le rapport Si/Al varie entre 1 et $+\infty$.

Afin de rentrer un peu plus dans les détails, je vais maintenant décrire les zéolithes étudiées dans le cadre de cette thèse.

Faujasites : Les faujasites (dont le code international est FAU) sont des zéolithes de formule chimique $Al_xSi_{192-x}O_{384}M_{x/m}^{m+}$ ($0 \leq x \leq 96$), présentant une structure poreuse tridimensionnelle. Elles font partie des zéolithes dites « à sodalites », qui peuvent être décrites à partir de petites cages sodalites (ou cages β). La sodalite est composée de 24 tétraèdres dont les atomes T forment un octaèdre tronqué. La structure faujasite est obtenue en assemblant les sodalites de manière

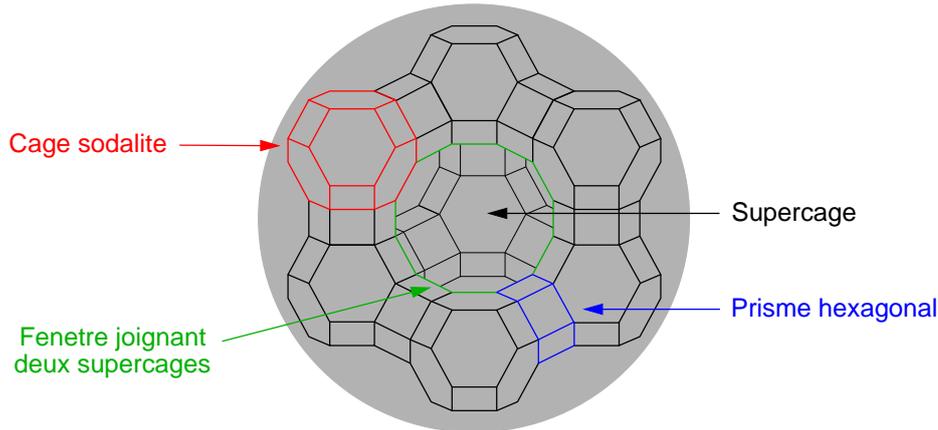


Figure 2.2 : Schéma représentant la structure FAU. Seuls les atomes tétraédriques (atomes T) sont représentés ; chaque milieu de segment correspond à un atome d'oxygène. L'une des sept sodalites du schéma est dessinée en rouge ; la huitième sodalite de la maille, qui serait située en avant du schéma, n'est pas dessinée. L'une des fenêtres dodécagonales, reliant deux supercages, est soulignée en vert. L'un des prisme hexagonaux, reliant deux sodalites, est souligné en bleu.

tétraédrique (voir la [figure 2.2](#)) ; deux sodalites sont alors reliées par un prisme hexagonal. Un tel assemblage fait apparaître un espace libre appelé *supercage*. Ces supercages sont reliées entre elles par des fenêtres dodécagonales.* La maille élémentaire de la structure faujasite ainsi formée est de symétrie cubique. Le paramètre de maille, qui varie selon le rapport Si/Al, est de l'ordre de 25 Å. La taille des différents éléments constituant la zéolithe est indiquée dans le [tableau 2.1](#).

La faujasite est une zéolithe naturellement peu abondante. Elle a été synthétisée avec différents cations extra-charpente, dont Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} et Ag^+ , ainsi que pour différents rapports Si/Al compris entre 1 et 2,7 ($50 \leq x \leq 96$).[†] Aucune faujasite purement silicée n'a à ce jour été synthétisée. Une zéolithe possédant un rapport Si/Al inférieur à 1,5 est appelée faujasite X ; dans le cas contraire, elle est appelée faujasite Y. Selon l'usage, une faujasite X (resp. Y) possédant x atomes d'aluminium et x cations M^{m+} est notée M_xX (resp. M_xY). Les cations extra-charpente sont répartis entre différents sites cristallographiques bien définis. La distribution des cations entre ces sites dépend du nombre de cations, de leur nature et de la présence d'adsorbats.^[125]

Zéolithes de type A : Les zéolithes de structure LTA (Linde Type A) sont, comme les faujasites, des zéolithes à sodalites. Elles ont pour formule chimique $\text{Al}_x\text{Si}_{24-x}\text{O}_{48}\text{M}_{x/m}^{m+}$ ($0 \leq x \leq 12$). Leur structure, plus simple que la structure faujasite, est un agencement cubique de sodalites (voir la [figure 2.3](#)). La maille élémentaire, cubique de paramètre $a \sim 12$ Å, est constituée de 8 sodalites centrées sur les sommets de la maille ; elle est représentée sur la [figure 2.4](#). L'espace au centre de la maille forme une cage (dite cage α) d'environ 11 Å de diamètre. Les cages α sont reliées

*L'adjectif dodécagonal se rapporte au nombre d'atomes T que contient la fenêtre. Celle-ci contient donc au total 24 atomes (12 T et 12 O).

[†]Ceci appelle une précision : il est possible d'obtenir des faujasites présentant un rapport Si/Al plus élevé par un procédé de désalumination, mais ces matériaux présentent de nombreux défauts de structure.

paramètre de maille	$\sim 25 \text{ \AA}$
diamètre des cages sodalites	$\sim 6,5 \text{ \AA}$
diamètre des supercages	$\sim 13 \text{ \AA}$
diamètre des fenêtres dodécagonales	$\sim 10 \text{ \AA}$
diamètre du prisme hexagonal	$\sim 5 \text{ \AA}$
hauteur du prisme hexagonal	$\sim 3 \text{ \AA}$

Tableau 2.1 : Taille des différents éléments constitutifs de la structure FAU.

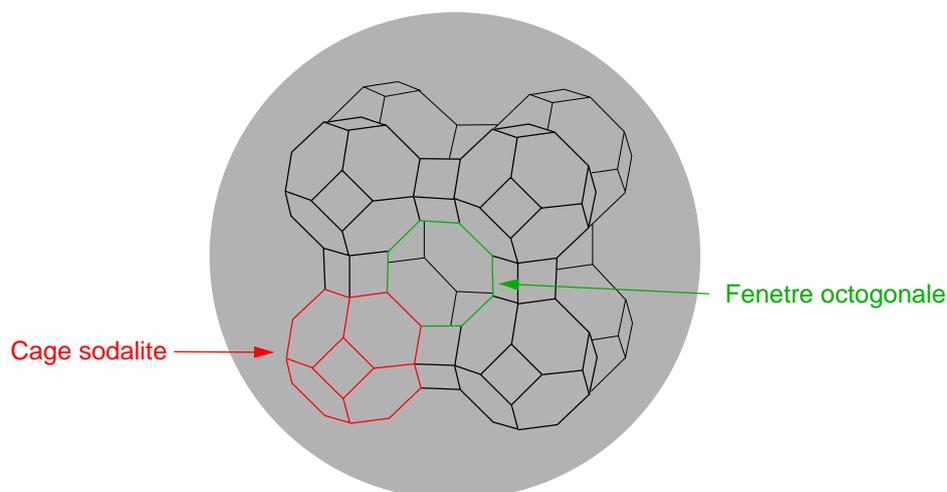


Figure 2.3 : Schéma représentant la structure LTA. Seuls les atomes tétraédriques (atomes T) sont représentés ; un atome d'oxygène est présent au milieu de chaque segment. L'une des huit sodalites du schéma est dessinée en rouge. L'une des fenêtres octogonales, reliant deux cages α , est soulignée en vert.

entre elles selon une symétrie cubique et séparées par des fenêtres octogonales d'environ 4 \AA de diamètre. Les 24 atomes T de la structure LTA sont cristallographiquement équivalents, tandis qu'il existe trois types non équivalents d'atomes d'oxygène, notés O_1 , O_2 et O_3 , de multiplicité respective 12, 24 et 12 (voir [figure 2.5](#)).

Les zéolithes de type A sont des zéolithes purement synthétiques. Différentes zéolithes de structure LTA ont été synthétisées, impliquant principalement des cations monovalents (Na^+ , K^+ , Ag^+ , ...), divalents (Ca^{2+}) ou même plusieurs cations (Ca^{2+} et Na^+ , par exemple), pour différents rapports Si/Al. Fyfe *et al.* publièrent en 1984 une synthèse de zéolithe A purement silicée, par désalumination ;^[126] cette synthèse n'a néanmoins jamais été reproduite. En 2004, Corma *et al.* proposèrent une voie de synthèse des zéolithes A à fort rapport Si/Al (qu'ils nomment ITQ-29) utilisant des agents structurants organiques supramoléculaires.^[127] Ils obtinrent entre autres une zéolithe purement silicée de structure LTA. En 2005, Patarin et coll. réussirent la synthèse d'une zéolithe A purement silicée^[128] selon la voie de synthèse fluorure qu'ils avaient proposée précédemment.^[122]

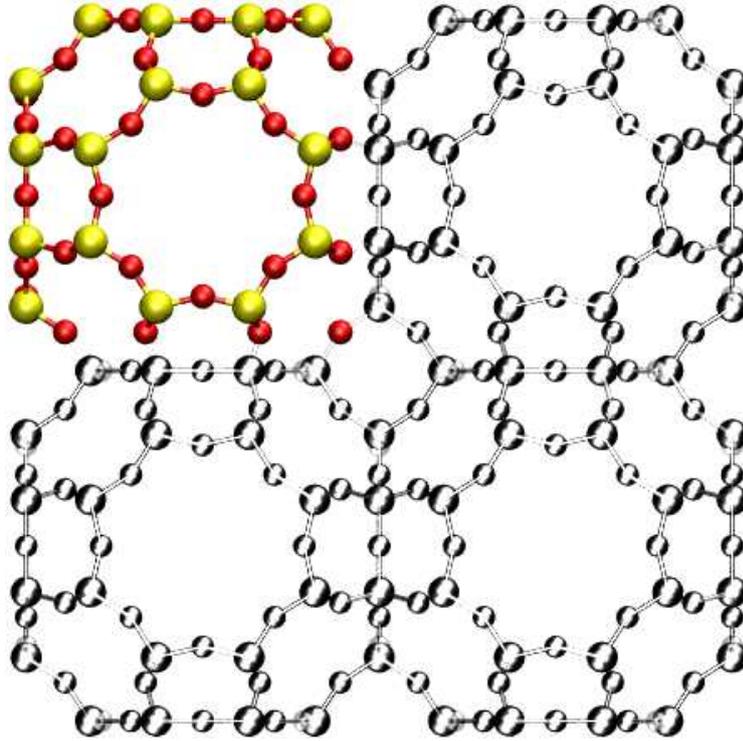


Figure 2.4 : Image de 2×2 mailles de la structure LTA dans le plan (xy) . L'une des mailles élémentaires est représentée en couleurs. À l'inverse de la [figure 2.3](#), la vue est centrée sur une sodalite, entourée de quatre supercages.

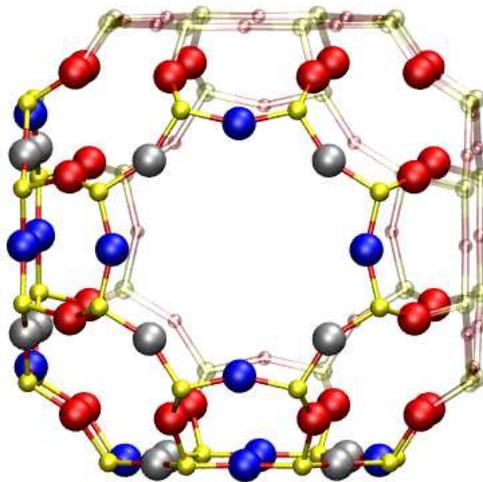


Figure 2.5 : Schéma de la cage de zéolithe A mettant en évidence les différents types d'atomes d'oxygène : O_1 en bleu (12 atomes par maille), O_2 en rouge (24 atomes par maille) et O_3 en gris (12 atomes par maille). Tous les atomes de silicium de la structure de référence sont cristallographiquement équivalents et dessinés en jaune. La figure est centrée sur une cage α et présente plus d'une maille élémentaire pour que la cage α soit complète. Les atomes ne faisant pas partie de la maille élémentaire sont dessinés transparents.

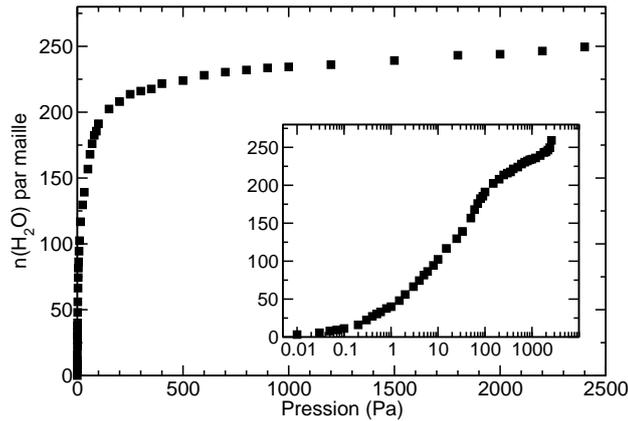


Figure 2.6 : Isotherme expérimentale d'adsorption d'eau en phase gaz dans la faujasite Na_{52}Y .^[131] Insert : pression en échelle logarithmique.

2.1.2 Adsorption et intrusion d'eau dans les zéolites

L'influence de l'eau adsorbée sur la distribution des cations dans la zéolithe est un sujet d'étude très actif, en raison de l'importante variation des propriétés de la zéolithe qui résultent de la présence d'eau adsorbée. Il a été montré par exemple que la présence de traces d'eau résiduelle dans des zéolites utilisées pour la séparation d'isomères de xylène modifie de manière importante leur sélectivité.^[129, 130] La compréhension des différents facteurs affectant l'affinité d'une zéolithe pour l'eau est donc importante. Je vais brièvement décrire le processus d'adsorption d'eau dans les zéolites dites hydrophiles et hydrophobes.

Adsorption et zéolites hydrophiles : Les zéolites naturelles et la plupart des zéolites synthétiques présentent une quantité d'eau résiduelle. Cela traduit une certaine hydrophilie de leur part, bien qu'il soit possible de les déshydrater par chauffage. Si l'on met la zéolithe déshydratée en contact avec de la vapeur d'eau, une certaine quantité d'eau va s'adsorber dans les pores de la zéolithe. Pour une température T fixée, la dépendance de la quantité d'eau adsorbée à la pression de vapeur d'eau est appelée l'isotherme d'adsorption d'eau dans la zéolithe (voir un exemple sur la figure 2.6). Elle présente un plateau aux hautes pressions, lorsque P tend vers la pression de vapeur saturante de l'eau, $P_{\text{sat}}(T)$. Ce plateau correspond à la capacité maximale d'adsorption dans le volume poreux fini de la zéolithe ; sa pente n'est pas rigoureusement nulle à cause de la compressibilité de l'eau. Aux faibles pressions, l'isotherme présente une pente non nulle et finie, qui traduit l'affinité de la zéolithe pour l'eau.

L'adsorption d'eau dans une zéolithe peut néanmoins être plus compliquée que ce schéma simple. En effet, l'affinité plus ou moins grande de la zéolithe pour l'eau peut être liée à de très nombreuses causes. La présence de cations extra-charpente ou la fonctionnalisation de la surface interne par des groupes polaires sont les causes d'affinité pour l'eau les plus flagrantes. Un grand nombre de défauts ont été recensés dans les zéolites, de type et de nature chimique très variables.^[132] Ces défauts peuvent créer des sites favorables pour l'adsorption, modifiant l'isotherme du système, qui peut alors présenter des marches à différentes pressions.

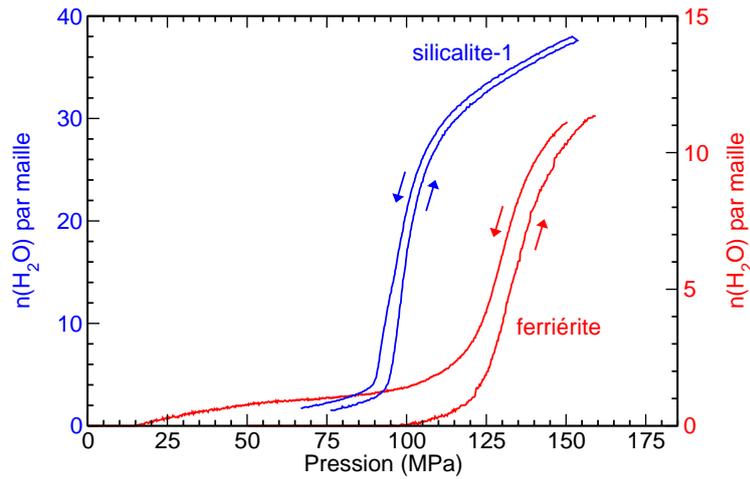


Figure 2.7 : Isothermes expérimentales d'intrusion d'eau dans la silicalite-1 (—) et la ferriérite (—).^[137] Pour chaque zéolithe, les deux courbes présentes correspondent à l'intrusion (lorsque la pression augmente) et à l'extrusion d'eau (lorsque, une fois le plateau atteint, on fait diminuer la pression).

Intrusion et zéolithes hydrophobes : Il existe également des zéolithes synthétiques qui présentent des isothermes d'adsorption radicalement différentes de celle présentée ci-dessus, pour lesquelles l'adsorption d'eau se fait en phase liquide, c'est-à-dire à $P > P_{\text{sat}}(T)$. Le phénomène d'adsorption est alors appelé *intrusion* d'eau dans zéolithe (et la désorption devient l'*extrusion*). Nous qualifierons d'hydrophobes les matériaux présentant cette propriété, définissant ainsi l'hydrophobie et l'hydrophilie d'un matériau microporeux de manière thermodynamique : un matériau est hydrophile (resp. hydrophobe) si la pression d'adsorption de l'eau dans ce matériau est inférieure (resp. supérieure) à la pression de vapeur saturante de l'eau.

Les zéolithes hydrophobes, présentant une intrusion d'eau en phase liquide, ont pour point commun d'être toutes des zéolithes de très fort rapport Si/Al, donc présentant très peu d'atomes d'aluminium, et présentant très peu de défauts de structure. La synthèse de ces zéolithes très silicées ou purement silicées est un défi expérimental délicat à relever, et seules certaines structures ont été obtenues. La plus courante est la silicalite-1^[133, 134] (réseau de type MFI), mais on peut également citer la zéolithe β ^[135] (structure BEA), la ferriérite^[136] (FER) et plus récemment la LTA.^[127, 128] La figure 2.7 présente les isothermes expérimentales d'intrusion d'eau dans ces différentes zéolithes. Je me suis exclusivement intéressé à deux structures qui présentent de grands pores, la FAU et la LTA, pour lesquelles la quantité d'eau adsorbée dans les cavités est suffisante pour solvater un électron.

2.2 Simulations classiques d'eau confinée

2.2.1 Potentiels d'interaction avec la zéolithe

Afin d'effectuer des simulations classiques d'eau confinée dans différentes zéolithes, il est nécessaire d'utiliser des potentiels analytiques représentant bien l'interaction entre l'eau confinée et le matériau. Dans cette section, j'expliquerai quels sont les différents potentiels choisis pour modéliser les interactions entre l'eau et la charpente zéolithique, entre l'eau et les cations extra-charpente, ainsi qu'entre la charpente et les cations.

Description de la zéolithe : Le développement de modèles et de potentiels d'interaction décrivant de manière réaliste l'adsorption de différents fluides dans les matériaux zéolithiques est un domaine très actif.^[138] Dans le cadre de cette thèse, mon intérêt porte plus sur les propriétés du fluide confiné que sur le comportement de la zéolithe elle-même. J'ai donc utilisé un modèle simple pour représenter la zéolithe, basé sur les approximations suivantes :

- La charpente de la zéolithe est considérée rigide. Bien qu'il ait été montré que la prise en compte de la flexibilité de la zéolithe influe sur les propriétés de diffusion des espèces dont la taille approche celle des pores de la zéolithe,^[139, 140] nous considérons ici la dynamique de l'eau, qui est une petite molécule. De plus, les résultats de dynamique moléculaire *ab initio* confirment que le couplage des vibrations de la zéolithe avec les mouvements de l'eau est très faible (voir [section 2.3.7](#)).
- Les atomes d'aluminium et de silicium ne sont pas différenciés : tous les atomes T sont représentés par un type unique de centre de force. Il serait en effet très coûteux d'étudier toutes les répartitions possibles de atomes Si et Al pour ensuite effectuer une moyenne.
- Le paramètre de maille de la zéolithe et la position de ses atomes sont supposés indépendants du rapport Si/Al. Ceci nous permet d'étudier l'influence de l'interaction zéolithe/eau à effet de confinement fixé.

Enfin, il est à noter que nous prenons en compte la mobilité de cations extra-charpente, qui joue un rôle primordial dans l'adsorption d'eau dans les zéolithes hydrophiles.

Dans le cadre de ces approximations, il reste à choisir une structure pour chaque famille de zéolithe que nous souhaitons simuler. Les structures publiées dans la littérature présentent, pour une même famille, une gamme large de paramètres de maille et même des groupes de symétrie différents, selon le rapport Si/Al, la nature des cations et la présence de défauts dans la structure zéolithique. Pour les structures de type FAU, j'ai utilisé les coordonnées cristallographiques expérimentales issues des travaux expérimentaux de Fitch *et al.* sur une zéolithe Na₅₆Y.^[141] Elle est de symétrie Fd3m et possède un paramètre de maille $a = 24,8536 \text{ \AA}$. Pour la structure LTA, je me suis principalement intéressé à la zéolithe A purement silicée. J'ai donc choisi d'utiliser une structure et un paramètre de maille extrapolés au cas de la zéolithe silicée à partir des données expérimentales à différents rapports Si/Al.^[123]* Celle-ci présente une symétrie Pm3̄m et un paramètre de maille $a = 11,919 \text{ \AA}$.

*Les synthèses de la zéolithe A purement silicée par Patarin et coll.^[128] et Corma *et al.*^[127] sont intervenues après le début de mes travaux. Je présenterai à la [section 2.3.2](#) la différence entre la structure extrapolée et la

Interaction	Réf.	Paramètres
$O_{\text{zéol.}}-O_{\text{SPC(E)}}$	[142]	$\sigma = 3,083 \text{ \AA}$ $\varepsilon = 0,711 \text{ kJ.mol}^{-1}$
$O_{\text{zéol.}}-O_{\text{TIP4P}}$	[142]	$\sigma = 3,077 \text{ \AA}$ $\varepsilon = 0,710 \text{ kJ.mol}^{-1}$
$O_{\text{zéol.}}-\text{Na}^+$	[143]	$\alpha = 5,07 \cdot 10^5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $\beta = 4,05 \text{ \AA}^{-1}$ $\gamma = 6,362 \cdot 10^3 \text{ kJ.mol}^{-1} \cdot \text{\AA}^6$

Tableau 2.2 : Paramètres des potentiels de Lennard-Jones (σ et ε) et de Buckingham (α , β et γ) décrivant les interactions entre la charpente zéolithique et les espèces mobiles (eau et cation sodium).

Interaction eau/charpente : Pour décrire les interactions entre l'eau et la charpente zéolithique, les potentiels analytiques les plus simples suivent le modèle historiquement proposé par Kiselev, qui consiste en trois approximations. Premièrement, l'interaction est limitée à la répulsion et à la dispersion. L'énergie d'induction est prise en compte de manière effective, tandis que l'interaction électrostatique est négligée. Deuxièmement, les énergies de dispersion et de répulsion sont modélisées par un potentiel de Lennard-Jones. Troisièmement, les atomes T ne présentent ni dispersion ni répulsion. Ils sont en effet peu polarisables par rapport à l'oxygène et « enfouis » dans la charpente, ce qui les rend peu accessibles aux adsorbats. Ces approximations ont été largement utilisées jusqu'à aujourd'hui et la gamme de paramètres Lennard-Jones disponibles dans la littérature est très étendue.^[138] Au cours de ma thèse, j'ai utilisé les paramètres de Lennard-Jones développés au laboratoire par Pierre Pascual pour décrire l'adsorption d'alcane dans la silicalite-1.^[142] Ces paramètres sont croisés avec les paramètres des modèles d'eau SPC(E) et TIP4P à l'aide des règles de Lorentz-Berthelot (voir [section 1.3.3](#)); les paramètres obtenus sont présentés dans le [tableau 2.2](#). Ils se sont révélés bien adaptés à la description de l'adsorption d'eau dans des zéolithes hydrophobes^[117] comme hydrophiles.^[131]

Dans le cas où les molécules adsorbées sont polaires, il est nécessaire de prendre en compte explicitement l'interaction électrostatique. Dans le cadre le plus simple, que nous utiliserons ici, ceci se fait en plaçant sur chaque atome de la zéolithe une charge ponctuelle. La valeur exacte de ces charges peut soit provenir d'un calcul théorique, soit être optimisée de manière à reproduire des propriétés expérimentales. De plus, ces charges doivent dépendre du rapport Si/Al de la zéolithe. J'ai utilisé dans le cadre de ma thèse les charges proposées par Mortier^[144] et issues d'un calcul théorique utilisant une méthode d'égalisation d'électronégativité^[145] (ou EEM, *Electronegativity Equalization Method*). Les charges calculées par Mortier sont établies pour des rapports Si/Al = 1 et Si/Al = 3; nous procédons par interpolation linéaire entre ces deux valeurs. L'utilisation de ces charges a été validée pour l'adsorption d'eau dans des faujasites.^[116, 131] Pour le cas des zéolithes purement silicées (Si/Al = ∞), j'ai utilisé les charges proposées par Nicolas Desbiens^[146] et validées pour l'adsorption d'eau dans différentes zéolithes purement silicées.^[137, 117] Un récapitulatif des

structure expérimentale.

Zéolithe	Si/Al	Charges partielles
LTA silicée	$+\infty$	$q_T = +1,4$ $q_O = -0,7$
LTA, 9 Na ⁺	1,67	$q_T = +1,250$ $q_O = -0,813$ $q_{Na} = +1$
FAU silicée	$+\infty$	$q_T = +1,4$ $q_O = -0,7$
Na ₃₂ Y	5,00	$q_T = +1,461$ $q_O = -0,814$ $q_{Na} = +1$
Na ₅₂ Y	2,69	$q_T = +1,380$ $q_O = -0,825$ $q_{Na} = +1$

Tableau 2.3 : Charges partielles portées par les différents atomes de la zéolithe (atomes T et O) et le cation sodium, pour différents rapports Si/Al.

différentes charges utilisées pour chaque structure et rapport Si/Al est présenté dans le [tableau 2.3](#).

Interaction cations-charpente : Les cations extra-charpente étant mobiles, leur interaction avec la zéolithe doit être prise en compte. Elle est décomposée en un terme électrostatique et un terme de répulsion-dispersion. L'interaction électrostatique est intégralement déterminée par la charge du cation (dans notre cas, $q_{Na^+} = +e$) et par les charges partielles portées par les atomes de la zéolithe, dont nous avons donné les valeurs plus haut. Pour le terme de répulsion-dispersion, nous avons utilisé un potentiel de type Buckingham :

$$V_{Na^+/O_{zéo.}}(r) = \alpha_{NaO} e^{-\beta_{NaO} r} - \frac{\gamma_{NaO}}{r^6}$$

avec des coefficients α_{NaO} , β_{NaO} et γ_{NaO} établis par Jaramillo *et al.*^[143] La valeur de ces paramètres est donnée dans le [tableau 2.2](#).

Interaction eau-cation : En plus des potentiels d'interaction eau-zéolithe et cation-zéolithe, il est également nécessaire pour simuler l'adsorption d'eau dans les zéolithes hydrophiles de choisir un potentiel classique décrivant l'interaction entre l'eau et les cations extra-charpente. Nous nous sommes ici exclusivement intéressés au cas du cation sodium Na⁺. L'interaction électrostatique est, encore une fois, donnée par la charge du cation et les charges partielles portées par les atomes de la molécule d'eau. L'interaction de répulsion-dispersion est elle modélisée par un potentiel de Lennard-Jones. Nous avons cependant considéré deux jeux de paramètres différents pour ce dernier, issus des travaux de Åqvist^[147] et Dang.^[148] Ces deux jeux de paramètres sont présentés dans le [tableau 2.4](#). Ils ont été conçus pour des modèles d'eau différents (respectivement SPC et SPCE). Ils ont été optimisés de manière à reproduire des propriétés expérimentales connues du cation Na⁺ dans l'eau liquide : sa coordination, la position du premier pic de la fonction de

Interaction	Åqvist ^[147]	Dang ^[148]
Na-O _{SPC(E)}	$\sigma = 3,247 \text{ \AA}$ $\varepsilon = 0,0869 \text{ kJ.mol}^{-1}$	$\sigma = 2,875 \text{ \AA}$ $\varepsilon = 0,521 \text{ kJ.mol}^{-1}$
Na-O _{TIP4P}	$\sigma = 3,241 \text{ \AA}$ $\varepsilon = 0,0868 \text{ kJ.mol}^{-1}$	$\sigma = 2,869 \text{ \AA}$ $\varepsilon = 0,520 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Tableau 2.4 : Paramètres de Lennard-Jones pour l'interaction sodium-eau selon Åqvist^[147] et Dang.^[148]

distribution radiale $g_{\text{NaO}}(r)$, son enthalpie (ou son enthalpie libre) de solvation. Les paramètres d'interaction avec l'eau TIP4P sont calculés grâce à la règle de Lorentz-Berthelot. Une comparaison des résultats d'adsorption d'eau dans une zéolithe hydrophile pour chacun de ces deux jeux de paramètres sera présentée à la [section 2.2.2](#).

2.2.2 Thermodynamique de l'adsorption

Utilisation du Monte-Carlo pour calculer une isotherme d'adsorption : L'obtention par Monte-Carlo d'une isotherme $N(P)$ représentant le nombre de molécules d'eau adsorbées dans le matériau à une pression donnée se fait en deux temps. Tout d'abord, on effectue une série de simulations dans l'ensemble grand canonique, à différents potentiels chimiques μ imposés. On peut alors calculer le nombre moyen de molécules d'eau $N(\mu)$ par maille de zéolithe, pour chaque potentiel chimique imposé. Il est alors nécessaire pour pouvoir tracer une isotherme d'adsorption de disposer d'une relation entre le potentiel chimique μ de l'eau et sa pression. Pour des pressions $P < P_{\text{sat}}$, l'eau peut être approximativement traitée comme un gaz parfait et la relation entre le potentiel chimique et la pression est alors

$$\mu(P, T) = \mu_{\text{réf.}}(T) + RT \ln \left(\frac{P}{P_{\text{réf.}}} \right)$$

À l'inverse, pour des pressions supérieures à la pression de vapeur saturante de l'eau, il n'existe pas de relation simple entre le potentiel chimique et la pression. Celle-ci dépend du modèle d'eau utilisé, et doit être évaluée numériquement.

La détermination numérique de la relation μ/P de l'eau liquide est un problème complexe. Il est en principe possible de l'obtenir en effectuant une série de simulations de l'eau pure dans l'ensemble (μ, V, T) à différents potentiels chimiques et en déterminant pour chaque simulation la pression par le calcul du viriel. Il est également possible d'effectuer plusieurs simulations dans l'ensemble (N, P, T) et de déterminer pour chacune le potentiel chimique, par exemple par la méthode de Widom. Cependant, dans les deux cas la propriété à calculer fluctue beaucoup et la convergence des calculs est très lente. Nicolas Desbiens a développé au cours de sa thèse une stratégie en deux temps, reliant tout d'abord μ et ρ (la densité de l'eau) par des simulations dans l'ensemble grand canonique, puis P et ρ dans l'ensemble (N, P, T) .^[146] Étant donné le coût important de tous ces calculs, j'ai utilisé au cours de ma thèse les relations $\mu(P)$ qu'il a établies pour les modèle TIP4P

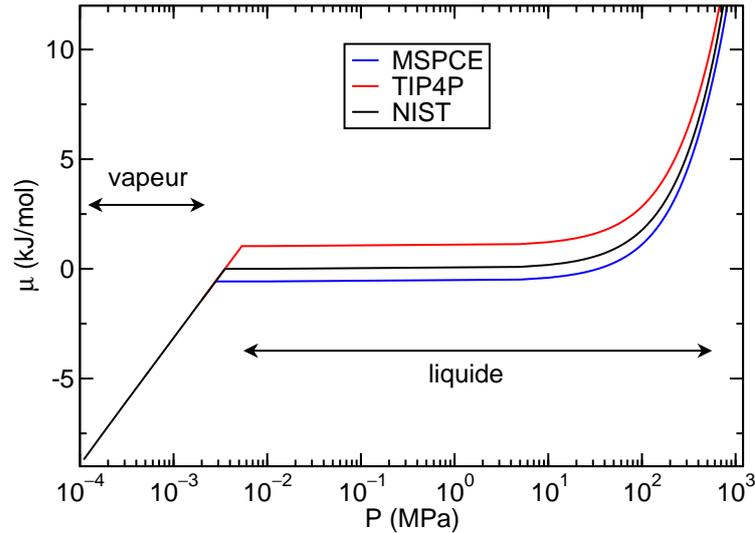


Figure 2.8 : Relations numériques entre le potentiel chimique μ et la pression P de l'eau, pour les modèles TIP4P (—) et MSPCE (—). Les résultats expérimentaux de la base de données du NIST^[149] sont également montrés (—) pour comparaison.

et MSPCE (voir [figure 2.8](#)); le modèle MSPCE est en effet peu différent des modèles d'eau SPC et SPCE.

Zéolithes purement silicées : Dans un premier temps, j'ai calculé les isothermes d'intrusion d'eau dans les zéolithes purement silicées de structure FAU et LTA, à la température de 300 K. Dans le cas de la structure FAU, la boîte de simulation correspond à une maille élémentaire (de taille $a \sim 25 \text{ \AA}$) tandis que pour la structure LTA, la maille étant plus petit ($a \sim 12 \text{ \AA}$), la boîte de simulation a été prise de taille double (*i.e.* contenant 8 mailles élémentaires). Les isothermes d'intrusion d'eau dans ces structures sont présentées sur la [figure 2.9](#). Elles ont été calculées à partir de simulations utilisant le modèle d'eau SPC, car c'est ce modèle que j'utiliserai par la suite dans mes simulations de dynamique mixte classique-quantique.

Pour les deux zéolithes, on peut voir que l'adsorption a lieu à une pression supérieure à la pression de vapeur saturante de l'eau (dont la valeur expérimentale est de 3,5 kPa à 300 K), c'est-à-dire qu'il s'agit bien d'une intrusion en phase liquide. Les pressions d'intrusion sont d'environ 70 MPa pour la faujasite et de 110 MPa pour la LTA purement silicée.* La pression d'intrusion dans la faujasite est en accord avec les simulations plus poussées effectuées par Nicolas Desbiens.^[117] On notera également que la pression d'intrusion augmente lorsque la taille des pores diminue : plus les pores sont petits, plus l'influence de l'interaction (répulsive) eau-zéolithe est grande et plus l'adsorption d'eau est difficile. Les deux isothermes présentent un plateau, dont la pente non nulle est due à la compressibilité de l'eau confinée. Le nombre maximal de molécules d'eau adsorbées par maille, dans le domaine de pression présenté, est de 22 pour la structure LTA. Il est d'environ

*Si l'on effectue la simulation sur une seule maille de zéolithe LTA silicée, la pression d'intrusion est alors de $\sim 75 \text{ MPa}$. Vu la très faible pente de la courbe $\mu(P)$, cette différence notable de pression correspond à une faible différence de potentiel chimique de l'eau liquide.

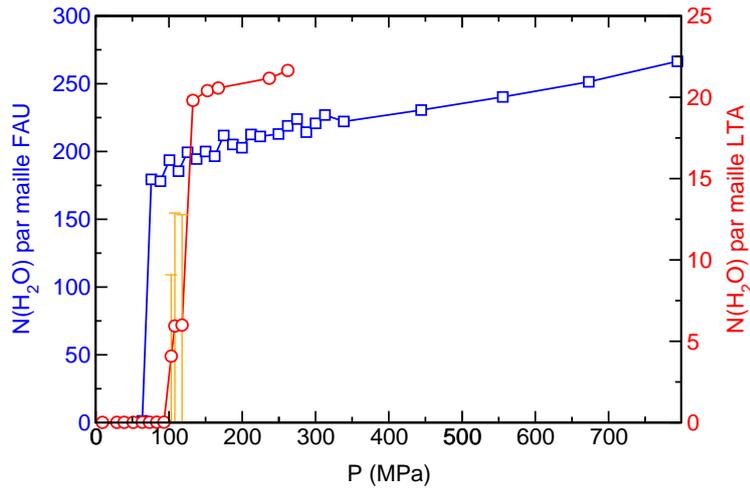


Figure 2.9 : Isothermes d'intrusion d'eau dans une faujasite (—) et dans une zéolithe A (—) purement silicées. La pression P est en MPa, et l'ordonnée représente le nombre moyen de molécules d'eau par maille de zéolithe. Lorsque les barres d'erreur ne sont pas visibles, elles sont plus petites que la taille des symboles.

270 pour la faujasite, ce qui est compatible avec les données expérimentales pour les zéolithes NaY et NaX,^[150, 151] qui placent le plateau aux alentours de 260 molécules. Enfin, il est à noter que l'eau adsorbée est très majoritairement présente dans les grandes cages des matériaux : supercages de la faujasite et cages α de la LTA. En l'absence de cations extra-charpente, l'eau ne s'adsorbe dans les sodalites qu'à saturation.^[146, 131]

Zéolithe A cationique : L'étude thermodynamique de l'adsorption d'eau dans les zéolithes cationiques permet de tracer les isothermes à 300 K, obtenues avec le même modèle d'eau et la même méthodologie que les isothermes précédentes. La [figure 2.10](#) présente les isothermes correspondant à la zéolithe A pour un rapport Si/Al = 1,67, soit une composition ($\text{Al}_9\text{Si}_{15}\text{O}_{48}, 9\text{Na}^+$). On notera cette zéolithe Na_9A . On peut y voir que la zéolithe est hydrophile, avec une adsorption d'eau dès les très faibles pressions : à une pression de 0,1 Pa, chaque maille de zéolithe contient déjà 5 molécules d'eau adsorbées, soit près de 20% de sa capacité totale. Afin d'étudier l'influence des approximations introduites, trois modélisations différentes ont été employées :

- une boîte de simulation contenant une seule maille élémentaire de zéolithe, où tous les atomes T présentent un charge partielle q_T identique ;
- une boîte de simulation de taille double, *i.e.* contenant 8 mailles élémentaires de zéolithe, toujours avec des atomes T moyens ;
- une boîte de simulation contenant une seule maille de zéolithe dont les atomes Si et Al présentent des charges différentes. Les charges sont choisies $q_{\text{Si}} = 1,335$ et $q_{\text{Al}} = 1,108$, en accord avec l'écart proposé par Mortier.^[144] Quant à la répartition des atomes d'aluminium parmi les positions des atomes T, nous verrons à la [section 2.4.1](#) qu'il existe deux configurations possibles : ces deux structures présentent des isothermes d'adsorption identiques aux incertitudes statistiques près.

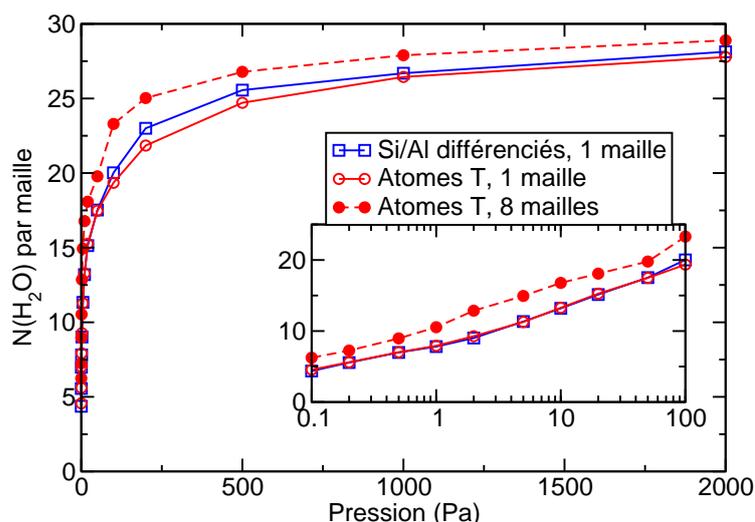


Figure 2.10 : Isothermes d'adsorption d'eau dans une zéolithe de structure LTA et de rapport Si/Al = 1,67 (Na_9A), selon différents modèles de la zéolithe. — : atomes Si et Al différenciés ; — : atomes T moyens ; - - : atomes T moyens et boîte de simulation contenant 8 mailles élémentaires.

La première chose que révèle la [figure 2.10](#), c'est que l'approximation des atomes T moyens est bien vérifiée, avec au maximum 5% d'écart relatif sur l'isotherme. C'est pour les valeurs intermédiaires de pression que cet écart est le plus important, ce qui indique qu'il est lié à des effets collectifs. La sensibilité des résultats due à la taille de la boîte de simulation est plus importante, représentant jusqu'à 15% d'écart relatif sur l'isotherme. La petite taille de la maille de structure LTA ($\sim 12 \text{ \AA}$) explique l'importance de ces effets, une maille unique de zéolithe comptant 9 cations pour moins d'une trentaine de molécules d'eau. La périodicité du champ créé par ces cations est donc importante lorsque la boîte de simulation ne contient qu'une maille élémentaire de zéolithe. J'aurai soin par la suite de présenter, tant que possible, des résultats obtenus sur un système de 8 mailles élémentaires de zéolithe LTA.

Faujasite Na_{52}Y : Nous avons également étudié les isothermes d'adsorption d'eau dans des faujasites cationiques de différents rapports Si/Al. Notre but dans cette étude est double. Tout d'abord, nous cherchons à caractériser la thermodynamique et les propriétés structurales de l'eau confinée dans cette zéolithe. En particulier, la distribution des cations extra-charpente entre les différents sites cristallographiques est une propriété qui n'est accessible que par des simulations de type Monte-Carlo, les barrières d'énergie libre entre les différentes distributions étant très élevées. En plus de l'étude et de la caractérisation de l'eau dans les faujasites cationiques, nous cherchons également à étudier la validité des potentiels d'interaction eau-zéolithe que nous utiliserons ensuite, notamment lors des simulations de dynamique mixte classique-quantique. En effet, les paramètres d'interaction eau-zéolithe et zéolithe-sodium que j'ai cités à la [section 2.2.1](#) ont été jusqu'ici validés avec le modèle d'eau TIP4P et une interaction eau-sodium utilisant les paramètres de Dang.^[148] Or les simulations mixtes classique-quantique que j'effectue utilisent de l'eau SPC et les paramètres eau-sodium d'Åqvist. Il est donc nécessaire d'étudier l'influence de ces paramètres sur les propriétés

de l'eau confinée dans la zéolithe.

La [figure 2.11](#) présente les isothermes d'adsorption de l'eau dans la zéolithe Na_{52}Y , soit un rapport $\text{Si}/\text{Al} \simeq 2,7$, calculées par simulation Monte-Carlo et comparées à l'isotherme expérimentale de Bellat et coll. ^[131] Les différentes isothermes issues de simulations correspondent à quatre combinaisons différentes de modèle d'eau (SPC ou TIP4P) et de paramètres d'interaction (Åqvist ou Dang). On peut tout d'abord voir que les isothermes calculées présentent peu de différence entre elles. Par ailleurs, leur accord avec l'isotherme expérimentale est relativement bon dans les zones correspondant aux faibles et fortes pressions, comme par exemple la prédiction de la valeur du plateau de l'isotherme. L'accord aux pressions intermédiaires n'est que qualitatif, la forme générale des isothermes calculées et expérimentale étant la même. Ces résultats sont néanmoins satisfaisants, car le jeu de paramètres d'interaction choisi a été transféré sans réajustement. De plus, l'isotherme expérimentale est très sensible aux défauts qui ne peuvent jamais être totalement éliminés, tandis que la structure zéolithique utilisée dans les simulations est parfaite, sans défauts.

L'influence des paramètres d'interaction et du modèle d'eau, nous l'avons dit, est faible. L'effet principal est dû au choix du modèle d'eau : l'eau SPC s'adsorbe légèrement plus facilement que l'eau TIP4P. Ce résultat peut s'expliquer par le dipôle de la molécule d'eau SPC ($\mu = 2,27$ D), qui est plus élevé que celui de l'eau TIP4P ($\mu = 2,18$ D). Par ailleurs, il est intéressant de noter que la grande différence entre les paramètres Lennard-Jones d'Åqvist et Dang (voir [tableau 2.4](#)) ne se traduit que par une faible différence sur l'isotherme d'adsorption. Cela est dû au fait que la partie attractive du potentiel de Lennard-Jones eau-sodium est négligeable devant l'attraction électrostatique et que seule la partie répulsive du potentiel est donc déterminante. Or celle-ci est relativement proche pour les deux jeux de paramètres (par compensation des valeurs de σ_{NaO} et ε_{NaO}), comme on peut le voir sur la courbe de la [figure 2.12](#).

2.2.3 Structure et dynamique de l'eau confinée dans une zéolithe hydrophobe

En plus de l'étude thermodynamique de l'adsorption d'eau dans la zéolithe, les simulations classiques permettent de mieux comprendre la structure et la dynamique aux temps longs de l'eau confinée. En effet, le coût de calcul relativement faible lié à la description du système par des potentiels d'interaction permet d'effectuer des simulations longues, en échantillonnant une grande partie de l'espace des phases. Ceci est nécessaire pour décrire de manière détaillée la structure de l'eau confinée ou sa dynamique aux temps longs. Dans cette partie, nous cherchons à décrire l'effet du confinement sur la structure et la dynamique de l'eau confinée dans une zéolithe à petits pores où l'effet de confinement devrait être relativement marqué. Je présente ici les résultats de simulations de dynamique moléculaire d'eau confinée dans une zéolithe LTA hydrophobe qui m'ont permis d'étudier la structure de l'eau ainsi que sa dynamique diffusionnelle et orientationnelle.

Paramètres des simulations : Afin d'étudier à la fois la structure et la dynamique de l'eau confinée dans la zéolithe LTA purement silicée, j'ai effectué des simulations de deux systèmes d'eau confinée

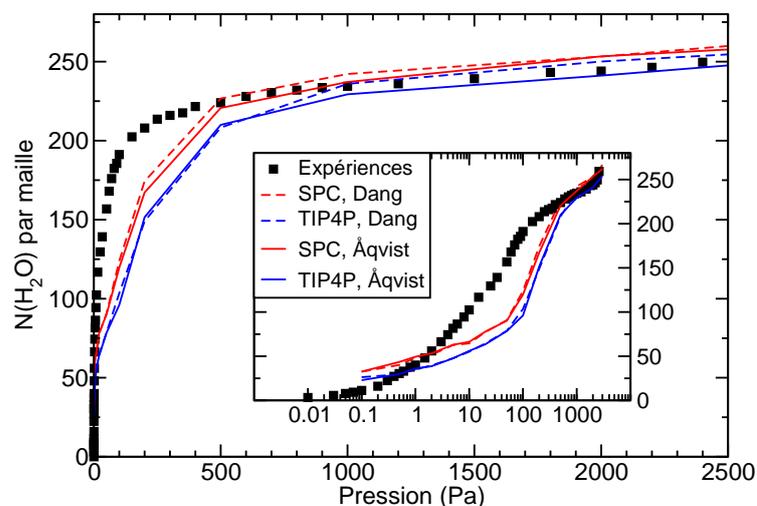


Figure 2.11 : Isothermes d'adsorption d'eau dans une zéolithe Na_{52}Y selon plusieurs modèles, comparées à l'isotherme expérimentale de Bellat et coll. [131] Modèles utilisés pour les courbes issues de simulations : SPC (—) et TIP4P (—), Åqvist (—) et Dang (— —). L'isotherme expérimentale correspond aux carrés noirs.

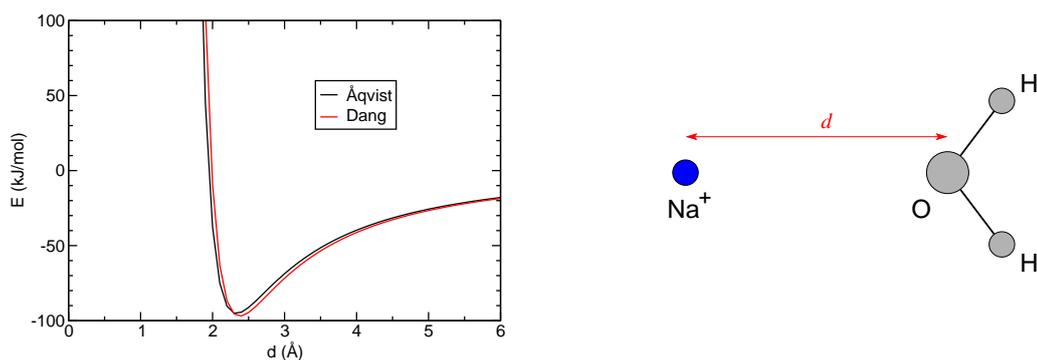


Figure 2.12 : Comparaison des potentiels d'interaction eau- Na_+ utilisant les paramètres d'Åqvist^[147] et ceux de Dang_{Dang} : l'énergie d'interaction d'une molécule d'eau avec le cation est tracée en fonction de la distance O- Na_+ , la molécule d'eau étant orientée comme présenté dans le schéma de droite.

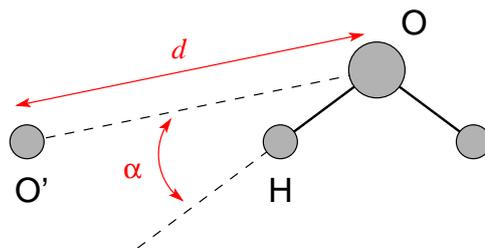


Figure 2.13 : Pour caractériser l'orientation d'un groupe OH par rapport à un atome d'oxygène O' , on définit une distance $d_{OO'}$ et un angle $\alpha = \widehat{HOO'}$

comprenant respectivement 15 et 20 molécules d'eau par maille de zéolithe.* Dans les deux cas, la boîte de simulation correspond à 8 mailles élémentaires de la zéolithe. J'ai également effectué, pour comparaison, une simulation de 160 molécules d'eau *bulk* à la densité $\rho = 0,8 \text{ g.cm}^{-3}$, qui correspond à la densité locale de 20 molécules d'eau dans les pores de zéolithe LTA purement silicée.† Toutes les dynamiques sont effectuées dans l'ensemble microcanonique (N, V, E) , précédées d'une dynamique dans l'ensemble canonique afin d'obtenir une température moyenne de 304 K (± 1 K). Le pas d'intégration des équations du mouvement est fixé à $\delta t = 0,5$ fs, et le temps totale de simulation de chaque dynamique est de 500 ps.

Les interactions eau-eau et eau-zéolithe sont décrites par les potentiels d'interaction exposés précédemment, à ceci près que le modèle d'eau utilisé ici est le modèle SPCE. En effet, celui-ci est connu pour bien décrire la dynamique locale des liaisons hydrogène.^[152] De plus, c'est le modèle utilisé par Laage et Hynes dans leur récente étude sur la dynamique de réorientation de l'eau *bulk*.^[153] En collaboration avec Damien Laage, du département de Chimie de l'École normale supérieure, nous avons appliqué la même méthode d'analyse à nos simulations d'eau confinée et le choix du même modèle d'eau nous permet de comparer nos résultats à leur étude.

Structure de l'eau confinée : Afin d'étudier la structure de l'eau confinée, il est nécessaire de la représenter sous forme de distributions radiales et angulaires mettant en évidence certaines caractéristiques, comme les liaisons hydrogène eau-eau et l'orientation des molécules d'eau par rapport à la charpente zéolithique. Pour ce faire, nous représentons l'orientation d'un groupe OH par rapport à un atome d'oxygène O' par la distance $d = d_{OO'}$ et l'angle $\alpha = \widehat{HOO'}$ (voir [figure 2.13](#); l'atome O' peut être un atome d'oxygène d'une autre molécule d'eau ou de la zéolithe).

À l'aide de la distance d et de l'angle α , on peut alors définir des fonctions de distribution $g_{O'}(d, \alpha)$ qui caractérisent l'orientation de l'eau autour d'un atome O' . La [figure 2.14](#) présente la distribution de l'eau autour d'un atome d'oxygène de l'eau, pour l'eau *bulk* et l'eau confinée. On peut tout d'abord voir que la différence de structure est faible. L'eau confinée présente, comme l'eau *bulk*, un taux important de liaisons hydrogène : le pic de la distribution $g(d, \alpha)$ aux alentours de $d \simeq 2,7 \text{ \AA}$

*Le plateau de l'isotherme d'intrusion d'eau dans la zéolithe LTA purement silicée correspond à environ 22 molécules d'eau par maille. Les systèmes à 15 et 20 molécules correspondent donc respectivement à 70% et 90% de la saturation.

†Le calcul de densité de l'eau repose sur l'estimation du volume poreux de la structure LTA effectuée par Nicolas Desbiens au cours de sa thèse.^[146]

et $\alpha \simeq 0^\circ$ en est une conséquence. Le pic plus faible, à même distance et à $\alpha \simeq 120^\circ$ est également lié à la présence de liaisons hydrogène (il s'agit, pour une liaison hydrogène OH-O', de l'autre atome d'hydrogène lié à l'atome O). On notera enfin que, bien que l'eau confinée semble légèrement plus structurée (distribution moins plate que l'eau *bulk* pour $3 \text{ \AA} \leq d \leq 5 \text{ \AA}$), il est difficile de quantifier cet effet en évaluant totalement l'effet de volume exclu dû à la zéolithe.* Il est cependant possible de comparer les distributions correspondant à 15 et 20 molécules d'eau confinée par maille élémentaire de zéolithe, car l'effet de volume exclu est le même dans les deux cas. La différence entre les deux distributions,

$$\Delta g(d, \alpha) = g_{20 \text{ H}_2\text{O}}(d, \alpha) - g_{15 \text{ H}_2\text{O}}(d, \alpha)$$

est présentée à la [figure 2.15](#). On peut y voir que la différence est faible ($|\Delta g| \leq 0,06$) et qu'elle se fait principalement sur la distance $d_{\text{OO}'}$ entre molécules voisines. Cette distance est plus faible dans le cas de 20 molécules d'eau, ce qui peut être attribué à un simple effet de densité. Aucune autre caractéristique structurale ne semble être modifiée entre les systèmes à 15 et 20 molécules d'eau confinées.

Il est également possible de caractériser à l'aide des mêmes paramètres d et α l'organisation de l'eau autour d'un atome d'oxygène de la zéolithe. En effet, dans la structure zéolithique, les atomes d'oxygène sont en surface, tapissent les pores de la zéolithe, tandis que les atomes tétraédriques (ici, les atomes de silicium) ne sont pas accessibles aux molécules adsorbées. La [figure 2.16](#) présente la distribution de l'eau autour des atomes d'oxygène de la zéolithe. On peut y voir que l'interaction eau-zéolithe est majoritairement adirectionnelle : le maximum de $g(d, \alpha)$ est atteint pour un large plateau correspondant aux distances d supérieures à 3 \AA et aux angles α supérieurs à 25° . Il semble préférable pour l'eau de ne pas orienter un groupe OH vers la zéolithe. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'une telle orientation empêche ce groupe OH de former une liaison hydrogène eau-eau et déstabilise le réseau de liaisons hydrogène de la nanogoutte d'eau confinée. On peut cependant voir, dans la distribution de l'eau, la signature faible d'une possible liaison hydrogène eau-zéolithe. Celle-ci est géométriquement légèrement différente de la liaison hydrogène eau-eau, puisque le maximum local de $g(d, \alpha)$ associé correspond à $d \simeq 3,0 \text{ \AA}$ au lieu de $2,7 \text{ \AA}$. Cette analyse structurale suggère donc l'existence d'une liaison hydrogène faible entre l'eau et la zéolithe. Nous reviendrons en détail sur cette interaction dans la [section 2.3.6](#) où nous utiliserons la dynamique moléculaire *ab initio* pour étudier ses caractéristiques.

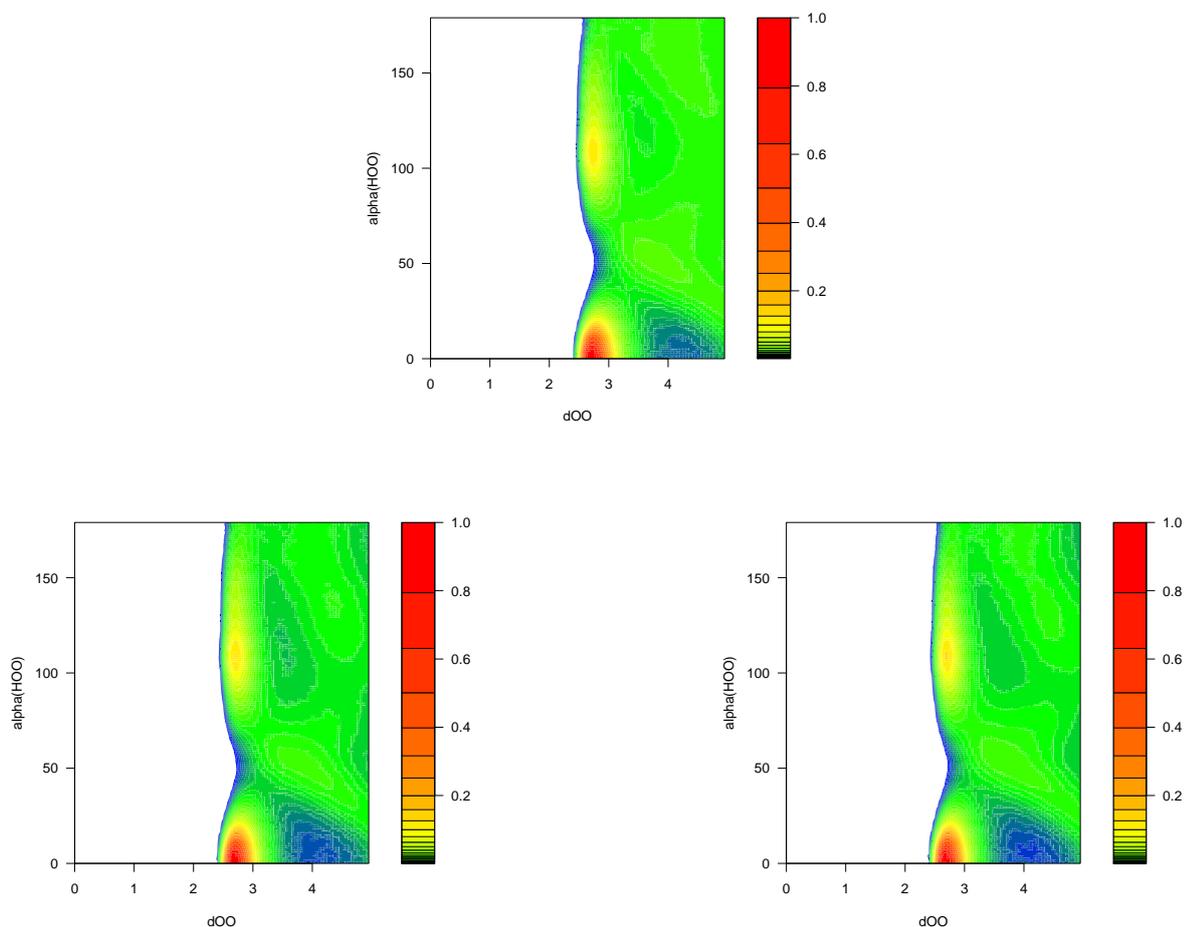
Diffusion de l'eau confinée : La compréhension du comportement de l'eau confinée passe également par l'étude de sa dynamique, et notamment de sa diffusion. La diffusion de l'eau dans les pores de zéolithes a été caractérisée par le déplacement carré moyen des molécules d'eau (*mean square displacement* ou MSD), qui est présenté sur la [figure 2.17](#) :

$$\text{MSD}(t) = \left\langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2 \right\rangle$$

On peut y voir que la diffusion de l'eau confinée est notablement plus lente que celle de l'eau *bulk*. On note également que la diffusion de l'eau confinée est plus rapide en présence de 15 molécules

*C'est pour cette raison que les distributions sont normalisées indépendamment, de telle manière que leur maximum vaille 1.

$g(d, \alpha)$ dans l'eau *bulk*, $\rho = 0,8 \text{ g.cm}^{-3}$



$g(d, \alpha)$ pour l'eau confinée, 15 H_2O

$g(d, \alpha)$ pour l'eau confinée, 20 H_2O

Figure 2.14 : Fonction de distribution radiale et angulaire $g(d, \alpha)$ de l'eau autour d'un atome d'oxygène de l'eau, pour l'eau *bulk* (en haut) et l'eau confinée (en bas). Pour chaque graphique, l'abscisse est la distance d en ångströms tandis que l'ordonnée est l'angle α en degrés. L'échelle de couleur représente la valeur de $g(d, \alpha)$ en échelle logarithmique, normalisée pour chaque graphique de manière à ce que $g_{\max}(d, \alpha)$ soit égal à l'unité.

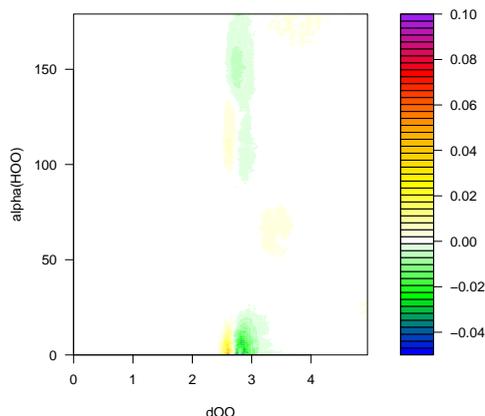
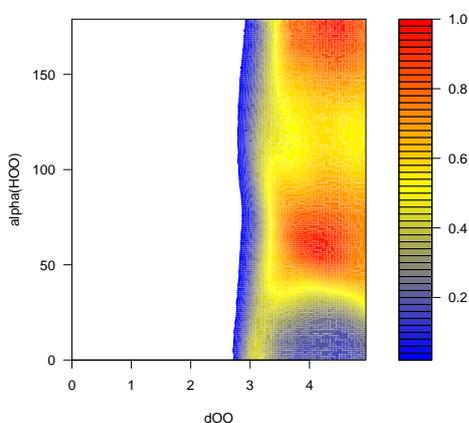
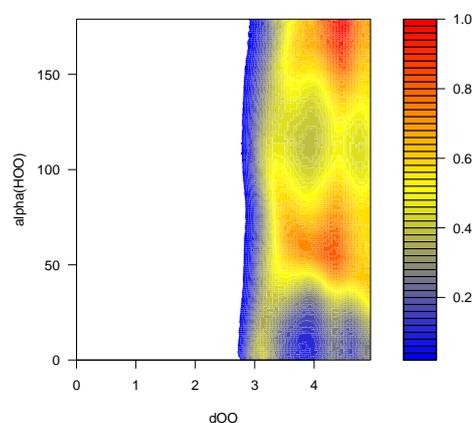


Figure 2.15 : Différence $\Delta g(d, \alpha)$ entre les distributions correspondant à 20 et 15 molécules d'eau confinées. L'échelle de couleur représente la valeur de $\Delta g(d, \alpha)$ en échelle linéaire ; l'abscisse est la distance d en ångströms tandis que l'ordonnée est l'angle α en degrés.



$g_{O_{zéo}}(d, \alpha)$ pour 15 H₂O confinées



$g_{O_{zéo}}(d, \alpha)$ pour 20 H₂O confinées

Figure 2.16 : Fonction de distribution radiale et angulaire $g(d, \alpha)$ de l'eau autour d'un atome d'oxygène de la zéolithe, pour 15 molécules (à gauche) et 20 molécules (à droite) d'eau adsorbées. Pour chaque graphique, l'abscisse est la distance d en ångströms tandis que l'ordonnée est l'angle α en degrés. L'échelle de couleur représente la valeur de $g(d, \alpha)$ en échelle linéaire, normalisée pour chaque graphique de manière à ce que $g_{\max}(d, \alpha)$ soit égal à l'unité.

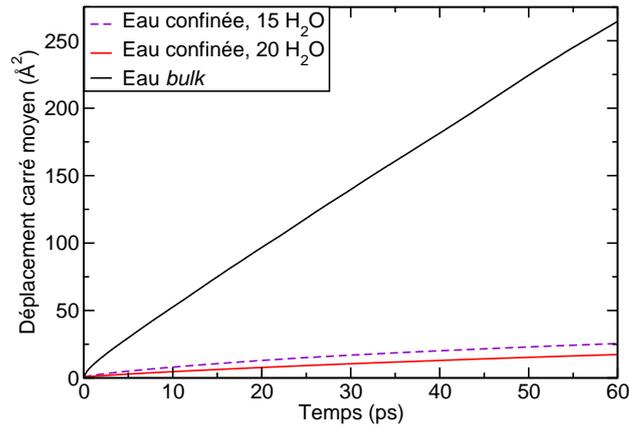


Figure 2.17 : Déplacement carré moyen des molécules d'eau en fonction du temps, pour l'eau liquide *bulk* (—) et l'eau confinée dans les pores de la zéolithe hydrophobe (15 H₂O par maille : - - - ; 20 H₂O par maille : —).

d'eau par maille de zéolithe que lorsqu'il y a en a 20. Cette augmentation du coefficient de diffusion lorsque la densité diminue est similaire à celle qui a déjà été observée dans l'eau *bulk* par simulation moléculaire.^[154] Les auteurs rapportèrent une augmentation de 10% du coefficient de l'eau lorsque la densité passe de 1 g.cm⁻³ à 0,85 g.cm⁻³.

Au-delà de ces conclusions qualitatives, il est délicat d'interpréter quantitativement le comportement diffusif de l'eau confinée dans de si petits pores. Si l'eau *bulk* présente un comportement brownien ($\text{MSD}(t) \propto t$) dès les temps t de l'ordre d'une centaine de picosecondes, le comportement diffusif de l'eau confinée est moins bien tranché. Dans la gamme de temps étudiée ici, l'eau confinée présente une diffusion anormale,* suivant une loi de puissance : $\text{MSD}(t) \propto t^\alpha$ où $\alpha < 1$, due à la topologie de la matrice confinante et à son interaction avec l'eau.^[156] De plus, la diffusion relativement lente de l'eau confinée dans les petits pores de la structure LTA rend la dynamique de l'eau assez difficile à mesurer aux temps longs. Dans la gamme de temps observée avec une statistique suffisante (de 20 ps à 100 ps), l'exposant α de la loi de puissance vaut 0,74 pour le système comprenant 20 molécules d'eau par maille de zéolithe et 0,64 pour le système comportant 15 molécules d'eau. Le comportement de l'eau, dans cette gamme de temps, est donc un cas intermédiaire entre la diffusion brownienne et la diffusion *single file* (ou diffusion en file indienne) pour laquelle $\alpha = 1/2$.

Dynamique orientationnelle de l'eau confinée : La dynamique orientationnelle de l'eau tient une place importante dans la compréhension de la dynamique du réseau de liaisons hydrogène de l'eau, qui lui confère une grande part de ses propriétés spécifiques. Afin d'étudier l'effet du confinement sur la dynamique de réorientation des molécules d'eau et les mécanismes de rupture des liaisons hydrogène eau-eau et eau-zéolithe, nous avons appliqué, en collaboration avec Damien Laage, la méthode d'analyse qu'il a récemment publiée et appliquée à l'eau liquide^[153] au cas de l'eau confinée dans une zéolithe hydrophobe. Plus précisément, nous cherchons à voir si le

*Pour une revue assez générale de la diffusion anormale, on pourra se reporter à la référence [155].

modèle de réorientation de l'eau par saut d'une liaison hydrogène vers un partenaire disponible est également applicable à l'eau confinée, ou si sa réorientation suit un schéma différent. Dans les paragraphes qui suivent, je décrirai les premiers résultats issus de ce travail qui est encore en cours.

La description de la dynamique de formation et de rupture des liaisons hydrogène de l'eau au cours de la dynamique nécessite de posséder un critère simple pour déterminer la présence ou l'absence de liaison hydrogène entre un groupe donneur potentiel OH et un accepteur potentiel O'. Parmi les nombreux critères disponibles, nous avons choisi un critère géométrique basé sur les travaux de Luzar et Chandler.^[157, 158] Selon ce critère, une liaison hydrogène existe si et seulement si $d_{OO'} \leq 3,5 \text{ \AA}$ et $\widehat{HOO'} \leq 30^\circ$. On peut voir que les valeurs limites de ce critère, qui sont définies à partir de la distribution $g(d, \alpha)$ de l'eau comme les positions des premiers minima de g , sont également adaptées à la description de la liaison hydrogène eau-zéolithe (voir [figure 2.16](#)).

L'un des outils permettant l'analyse de la dynamique orientationnelle de l'eau est la fonction d'autocorrélation (d'ordre 2) de l'orientation d'une molécule d'eau, $C_2(t)$. Si $\mathbf{u}(t)$ est le vecteur normé décrivant à un instant t l'orientation d'un groupe OH, la fonction $C_2(t)$ est définie par

$$C_2(t) = \langle \mathcal{L}_2(\mathbf{u}(t) \cdot \mathbf{u}(0)) \rangle$$

où \mathcal{L}_2 est le polynôme de Legendre de degré 2 : $\mathcal{L}_2(x) = (3x^2 - 1)/2$. Celle-ci décrit l'évolution temporelle d'une molécule ayant une orientation donnée à l'instant $t = 0$. Considérer $C_2(t)$ plutôt que $C_1(t)$ permet de relier plus directement les résultats obtenus à l'expérience : le temps de décroissance τ_2 de cette fonction peut être obtenu par différentes techniques expérimentales, dont la RMN. La [figure 2.18](#) présente la fonction $C_2(t)$ dans l'eau *bulk* et pour différentes populations de molécules d'eau dans l'eau confinée : les molécules initialement liées par liaison hydrogène à la zéolithe ou à une autre molécule d'eau. On peut voir que, pour les liaisons hydrogène avec l'eau, la réorientation librationnelle ($t \leq 500 \text{ fs}$) n'est que peu affectée. Les temps de réorientation τ_2 pour chacun des cas, évalués dans la zone 2 ps–10 ps, sont présentés dans le [tableau 2.5](#). Les résultats observés montrent une tendance similaire à celle de la dynamique diffusionnelle. L'eau confinée a une dynamique plus lente que l'eau *bulk*, et l'augmentation du nombre de molécules d'eau confinées conduit à un ralentissement de la dynamique. Dans le cas de l'eau présentant une liaison hydrogène avec la zéolithe, on observe un comportement biexponentiel de $C_2(t)$ mettant en évidence une particularité de l'interaction avec la zéolithe.

Enfin, nous avons appliqué la méthode d'analyse de Damien Laage afin de déterminer le mécanisme par lequel un groupe OH impliqué dans une liaison hydrogène change de partenaire, passant d'un accepteur A à un accepteur A'. Pour cela, on suit l'évolution au cours de chaque événement de différentes grandeurs comme les distances d_{OA} , $d_{OA'}$ et $d_{AA'}$ ainsi que l'angle θ entre la projection du vecteur OH dans le plan OAA' (le plan contenant les trois atomes d'oxygène) et la bissectrice de l'angle AOA'.^[153] L'évolution de ces différentes grandeurs, moyennées sur tous les changements de partenaire observés, est présentée dans la [figure 2.19](#) pour l'eau *bulk* et 20 molécules d'eau confinées. On peut observer que le mécanisme de changement de partenaire est similaire dans les deux cas : le basculement est régi par l'approche d'un partenaire sous-coordonné et l'éloignement

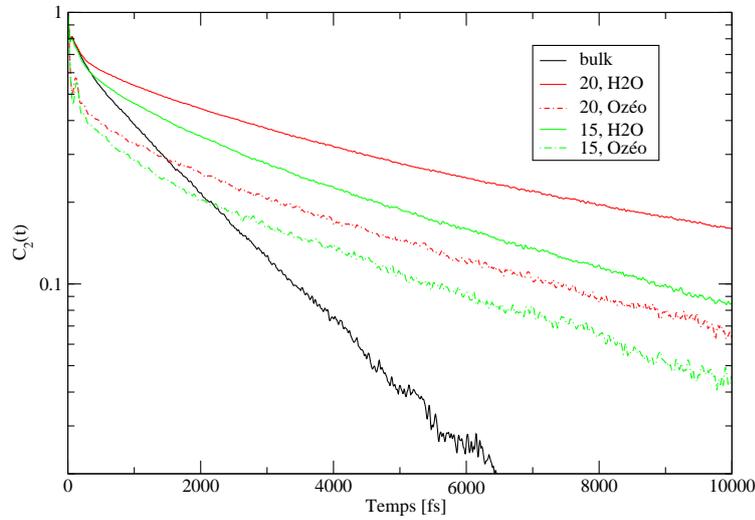


Figure 2.18 : Fonction d'autocorrélation d'ordre 2 de l'orientation d'une molécule d'eau, $C_2(t)$, pour l'eau *bulk*, 15 molécules et 20 molécules d'eau confinées. Pour l'eau confinée, deux fonctions sont présentées, selon que la molécule d'eau est initialement en liaison hydrogène avec une autre molécule d'eau ou avec la zéolithe. [figure D. Laage]

	OH lié à une molécule d'eau	OH lié à la zéolithe
eau <i>bulk</i>	1,8 ps	—
eau confinée, 15 H ₂ O	5,5 ps	5,2 ps
eau confinée, 20 H ₂ O	7,6 ps	5,8 ps

Tableau 2.5 : Temps τ_2 de réorientation d'un groupe OH d'une molécule d'eau dans l'eau *bulk* ou confinée, extrait par ajustement d'une fonction exponentielle sur les fonctions $C_2(t)$ correspondantes dans la région 2 ps–10 ps. Pour l'eau confinée, deux temps de réorientation sont présentés, selon que le groupe OH est initialement lié (par liaison hydrogène) à la zéolithe ou à une autre molécule d'eau.

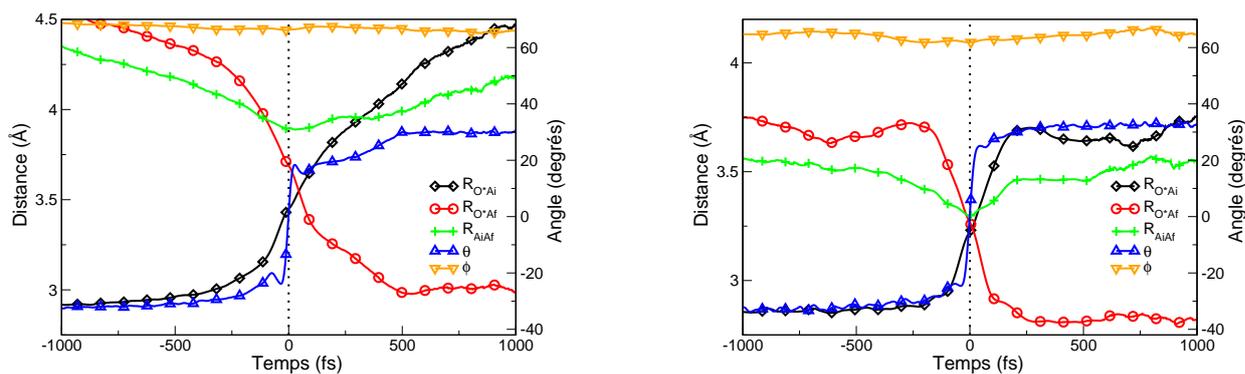


Figure 2.19 : Évolution des distances d_{OA} , $d_{OA'}$ et $d_{AA'}$ ainsi que l'angle θ (voir la définition dans le texte) lorsque le groupe OH, initialement lié à l'accepteur A, change de partenaire et établit une liaison hydrogène avec l'accepteur A'. À gauche : dans l'eau *bulk* ; à droite : pour 20 molécules d'eau confinées dans la zéolithe LTA purement silicée. [figures D. Laage]

du partenaire actuel, tandis que le saut angulaire se fait très rapidement. Les mouvements rapides de réorientation du groupe OH ne sont dans aucun des deux cas la force motrice du changement de partenaire.

2.3 Dynamique *ab initio* d'eau confinée dans une zéolithe hydrophobe

Les simulations de dynamique moléculaire et Monte-Carlo décrivant le système à l'aide de modèles et de potentiels d'interaction classiques nous permettent de comprendre de nombreuses propriétés de l'eau confinée dans des zéolithes hydrophobes et hydrophiles. Elles sont particulièrement utiles pour décrire la thermodynamique du système ainsi que la dynamique aux temps longs des molécules d'eau, comme les dynamiques diffusionnelle et orientationnelle. Néanmoins, un certain nombre de propriétés de l'eau confinée et du matériau confinant ne sauraient être étudiées sans une description quantique des électrons du système rendue nécessaire par le caractère quantique des phénomènes mis en jeu, comme les liaisons chimiques et les transferts électroniques. À cette fin, j'ai effectué au cours de ma thèse une étude détaillée des propriétés de l'eau liquide confinée dans les nanopores de zéolithes hydrophobes et hydrophiles, en utilisant la dynamique moléculaire *ab initio* de type Car-Parrinello/DFT décrite précédemment (section 1.2). J'ai pu, entre autres, étudier l'influence du confinement sur le dipôle des molécules d'eau adsorbées ainsi que sur la dynamique intramoléculaire de l'eau. Nous verrons notamment qu'il a été possible de calculer le spectre infrarouge de l'eau confinée. Enfin, j'ai également utilisé la dynamique *ab initio* pour sonder le réseau de liaisons hydrogène de l'eau confinée, ainsi que l'existence de liaisons hydrogène entre l'eau et la zéolithe.

2.3.1 Choix du système et des paramètres de la dynamique *ab initio*

Choix du matériau confinant : Les simulations de dynamique moléculaire *ab initio* ont été largement employées au cours des dernières années pour décrire l'eau liquide,^[45, 29] le comportement de solutés dans l'eau^[159, 160, 161] et les caractéristiques de l'eau proche d'une interface.^[162] Il existe également dans la littérature un certain nombre d'études de molécules adsorbées dans des nanopores de zéolithes basées sur des calculs DFT. Néanmoins, le coût de calcul des méthodes DFT fait que les simulations publiées à ce jour concernent toutes soit des calculs de structure d'énergie minimale pour une ou quelques molécules adsorbées, soit des dynamiques moléculaires d'eau confinée dans des structures hydrophiles de petite taille.^[118, 119] Les matériaux confinants présentent dans ce cas des pores cylindriques de faible diamètre et non connectés entre eux. L'eau y est présente sous forme de chaînes monodimensionnelles ou d'hélices, et ses propriétés sont très différentes de celles de l'eau liquide *bulk*.

L'objectif de ma thèse est d'étudier les propriétés de l'eau liquide confinée, j'ai cherché à étudier une zéolithe présentant au contraire des pores interconnectés et suffisamment larges pour que l'eau présente les caractéristiques du liquide. La structure LTA répond à ces critères et son paramètre de maille est suffisamment faible pour que la dynamique moléculaire *ab initio* soit réalisable avec les moyens accessibles. J'ai donc étudié par dynamique Car-Parrinello le comportement de l'eau confinée dans une zéolithe LTA, selon que celle-ci est purement silicée ou cationique. Cette étude^[163] est, à ma connaissance, la première dynamique moléculaire *ab initio* d'eau liquide confinée dans

des nanopores de zéolithe.

Paramètres de la dynamique *ab initio* : Les simulations de dynamique moléculaire *ab initio* que je présenterai sont des dynamiques de type Car-Parrinello utilisant pour décrire le système la théorie de la fonctionnelle de la densité et une base d'ondes planes. Le code de simulation utilisé est le code CPMD.^[34] La fonctionnelle d'échange-corrélation employée est la fonctionnelle *gradient-corrected* BLYP,^[27, 28] décrite à la [section 1.2.4](#). L'énergie de coupure E_{cutoff} de la base d'ondes planes utilisée est choisie à 70 rydbergs. Seuls les électrons de valence sont pris en compte dans le calcul, l'effet des électrons de cœur étant modélisé par des pseudopotentiels de type Martins-Troullier.^[37] Afin de ralentir la dynamique du système et de permettre d'utiliser un pas de temps d'intégration des équations du mouvement plus grand, les systèmes simulés sont deutérés : les atomes d'hydrogène H des molécules d'eau sont remplacés par des atomes de deutérium, ^2H . Le pas de temps utilisé est $\delta t = 7$ u.a. (soit 0,17 fs) et la masse fictive des électrons est fixée à $\mu = 1\,000$ u.a. Ces paramètres ont été validés en effectuant sur l'un des systèmes une seconde simulation avec des paramètres plus faibles : $\delta t = 4$ u.a. et $\mu = 700$ u.a. Une dynamique d'une durée de 1,5 ps avec ces paramètres n'a pas révélé de différence appréciable.

Les simulations de dynamique *ab initio* ont été menées à volume constant, sur une seule maille élémentaire de zéolithe LTA ($a \sim 12$ Å). Des conditions périodiques aux limites sont appliquées. À partir d'une configuration initiale issue de simulations classiques, une simulation permettant de thermaliser le système est d'abord effectuée; sa durée varie selon les systèmes entre 1,2 et 1,5 ps. Pour que cette thermalisation soit efficace malgré sa courte durée, elle est effectuée à l'aide d'une chaîne de thermostats de Nosé-Hoover^[63, 64, 65, 66] massifs, *i.e.* présentant un thermostat par degré de liberté du système. Chaque chaîne est de longueur $n = 4$ et la fréquence des thermostats est choisie égale à $3\,800$ cm^{-1} . Après la thermalisation, la dynamique du système se fait dans l'ensemble microcanonique (N, V, E) . Selon la rapidité de convergence des propriétés calculées et la taille des systèmes, ces simulations de production durent de 5 ps à 7 ps. Ce sont de ces dynamiques microcanoniques que sont extraits les propriétés et les résultats présentés dans ce manuscrit.

2.3.2 Propriétés de la zéolithe anhydre

Structure de la zéolithe : Bien que notre intérêt ait trait principalement à l'effet du confinement sur l'eau et à l'interaction eau-zéolithe, nous avons dans un premier temps effectué une simulation de la zéolithe anhydre. Celle-ci nous servira plus tard de référence à laquelle comparer les données obtenues lorsque de l'eau est présente dans le matériau. La structure initiale choisie pour la zéolithe est une structure hypothétique,^[123] obtenue par extrapolation de données expérimentales correspondant à différents rapports Si/Al. Elle possède une symétrie $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ et un paramètre de maille $a = 11,919$ Å. Ce dernier est comparable aux paramètres de maille des zéolithes synthétisées par Fyfe^[126] et Corma.^[127] De plus, les principales caractéristiques de cette structure hypothétique sont proches des données expérimentales de la zéolithe très récemment synthétisée par Patarin (communication privée).^[128] Le [tableau 2.6](#) présente les paramètres de maille, distances moyennes

	Patarin	Fyfe	Corma	atlas (hyp.)	CPMD
paramètre de maille	11,87 Å	11,84 Å	11,87 Å	11,92 Å	11,92 Å
d_{SiO_1}	1,612 Å	—	—	1,609 Å	1,686 Å
d_{SiO_2}	1,606 Å	—	—	1,610 Å	1,714 Å
d_{SiO_3}	1,568 Å	—	—	1,609 Å	1,687 Å
$\widehat{\text{SiO}_1\text{Si}}$	151,7°	—	—	154,4°	154,1°
$\widehat{\text{SiO}_2\text{Si}}$	149,6°	—	—	145,2°	128,3°
$\widehat{\text{SiO}_3\text{Si}}$	158,5°	—	—	154,2°	131,2°

Tableau 2.6 : Caractéristiques structurales des différentes structures de LTA purement silicée : zéolithe expérimentale de Patarin^[128] et structure hypothétique^[123] utilisée comme point de départ pour nos simulations. La structure moyenne issue du calcul de dynamique moléculaire *ab initio* à 300 K est également présentée pour comparaison. Les paramètres de maille des structures de Fyfe^[126] et Corma^[127] sont également présentés.

SiO et angles $\widehat{\text{SiOSi}}$ de chacune de ces structures.

À partir de la structure hypothétique de la zéolithe A, j'ai procédé à une dynamique moléculaire thermalisée à 300 K puis à une simulation microcanonique de 5 ps. On observe au cours de la dynamique un déplacement assez rapide de la structure hypothétique vers une structure moyenne plutôt proche de la structure d'énergie minimale. Les caractéristiques de la structure moyenne sont décrites dans le [tableau 2.6](#) et les deux structures (hypothétique et moyenne) sont superposées sur la [figure 2.20](#). Afin de mesurer pour chaque atome l'écart entre la position dans la structure de référence et sa position au cours de la dynamique, on définit le déplacement carré moyen σ_i d'un atome i selon :

$$\sigma_i^2 = \left\langle \left(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_i^{\text{réf.}} \right)^2 \right\rangle$$

Les déplacements carrés moyens de chaque type cristallographique sont présentés dans le [tableau 2.7](#). On peut voir que les atomes de silicium, qui sont tétracoordinés, sont peu déplacés. Les atomes d'oxygène de type 2 (voir [figure 2.5](#)), quant à eux, sont les plus déplacés. En effet, ces atomes font partie de deux fenêtres à 4 et 6 oxygènes, tandis que les atomes de type 1 (respectivement, de type 3) font partie de deux fenêtres à 4 et 8 oxygènes (respectivement, à 6 et 8 oxygènes). La zéolithe n'étant pas à son paramètre de maille relaxé pour la DFT, les fenêtres de petite taille subissent des forces de contrainte importantes qui expliquent le plus grand déplacement des atomes d'oxygène de type 2. Ceci a pu être vérifié par une optimisation combinée de la structure et du paramètre de maille de la zéolithe, qui montre également un fort déplacement de ces atomes. Le paramètre de maille optimal en DFT est de 0,33 Å inférieur à la structure hypothétique. De plus, la structure d'énergie minimale présente des variations des angles $\widehat{\text{SiOSi}}$, qui passent de 150° à 135° en moyenne.

Spectre infrarouge : Parmi les propriétés qu'il est possible de calculer pour la zéolithe anhydre, le spectre infrarouge est intéressant à plusieurs titres. Tout d'abord, le spectre infrarouge est l'un des

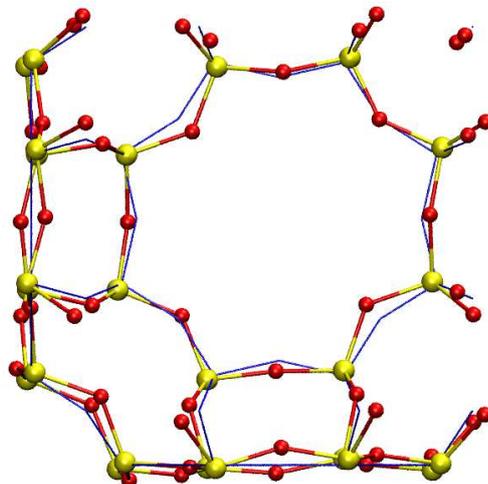


Figure 2.20 : Position moyenne (représentée en rouge et jaune) des atomes de la zéolithe LTA purement silicée anhydre au cours de la dynamique moléculaire *ab initio* à 300 K. La structure cristallographique hypothétique utilisée comme référence est présentée en traits bleus.

i	Si	O ₁	O ₂	O ₃
σ_i	0,23 Å	0,46 Å	0,52 Å	0,43 Å

Tableau 2.7 : Déplacement carré moyen entre la position d'un atome i et sa position cristallographique dans la structure hypothétique, pour les différents types d'atomes.

moyens utilisés expérimentalement pour caractériser l'eau aux interfaces. Dans ce cadre, il nous est nécessaire de calculer le spectre infrarouge de la zéolithe anhydre comme point de référence. De plus, ce spectre est comparable à des résultats expérimentaux. Le spectre infrarouge calculé par nos simulations est présenté sur la [figure 2.21](#) où il est comparé au spectre expérimental de la zéolithe de Fyfe *et al.*^[164]* On peut voir que l'accord avec le spectre IR de la zéolithe de Fyfe est qualitatif. La forme générale du spectre est similaire et les cinq pics principaux sont bien présents, mais leurs positions et leurs largeurs sont assez décalées : la bande principale, expérimentalement à 1100 cm^{-1} , est ici décalée de 200 cm^{-1} . Pour expliquer cette différence, nous pouvons avancer plusieurs raisons :

- Le paramètre de maille de la simulation n'étant pas le paramètre de maille optimal pour la DFT (*i.e.* correspondant à l'énergie DFT minimale), le système présente en permanence des contraintes, ce qui peut influencer notablement ses modes de vibration.
- La zéolithe de Fyfe est synthétisée par désalumination thermique, une procédure connue pour le grand nombre de défauts de structure qu'elle génère.
- Enfin, les paramètres choisis pour la dynamique Car-Parrinello ($\delta t = 7 \text{ u.a.}$ et $\mu = 1000 \text{ u.a.}$) sont plutôt élevés et peuvent être responsables d'un transfert d'énergie cinétique des noyaux vers les électrons, ce qui ralentirait les mouvements des premiers et diminuerait les fréquences de vibration du système.

Notre but principal étant de déterminer la dynamique de l'eau confinée, et non du matériau, nous n'avons pas poussé cette analyse plus loin.

Modes normaux effectifs de vibration :

Au-delà du spectre infrarouge, nous nous sommes intéressés à la description des différents modes de vibration, en décomposant le spectre d'autocorrélation des vitesses en modes normaux effectifs, selon la méthodologie établie très récemment par Martinez *et al.*^[166] et que je résumerai brièvement ici. Cette méthode consiste à extraire, à partir de la dynamique d'un système à température T , des modes normaux de vibration qui sont les vecteurs propres de la matrice hessienne moyenne à la température T . Il s'agit d'une extension du calcul des modes normaux de vibration d'une structure. Martinez *et al.* ont montré qu'il n'est pas nécessaire pour calculer les modes normaux d'effectuer explicitement la moyenne de la matrice hessienne \mathbf{K} , ce qui serait très coûteux. Il est en effet possible de l'exprimer en fonction des forces exercées sur chaque atome : $kT \mathbf{K}_{ij} = \langle F_i F_j \rangle$. Les modes normaux effectifs sont alors définis, de manière similaire aux modes normaux, comme une transformation unitaire des coordonnées cartésiennes pondérées par leur masse ; cette transformation unitaire est représentée par sa matrice \mathbf{Z} . Les modes normaux et leurs fréquences Ω_i sont alors solutions du problème aux valeurs propres généralisé suivant : $\mathbf{KZ} = \Omega \mathbf{MZ}$, dans lequel \mathbf{M} est une matrice diagonale dont les éléments sont les masses des différents atomes.

Une fois déterminés les modes normaux effectifs de vibration du système, il est possible de tracer pour chaque mode son spectre vibrationnel, *i.e.* la transformée de Fourier de la fonction d'au-

*Les spectres infrarouges expérimentaux sont des spectres de l'absorption $\alpha(\omega)$ de l'échantillon, tandis que ce que nous pouvons calculer est le produit $\alpha(\omega)n(\omega)$, où $n(\omega)$ est l'indice de réfraction du milieu. La variation de ce dernier ne peut être négligée : dans l'eau, il varie d'un facteur 7 entre $0,1 \text{ cm}^{-1}$ et 1000 cm^{-1} .^[165]

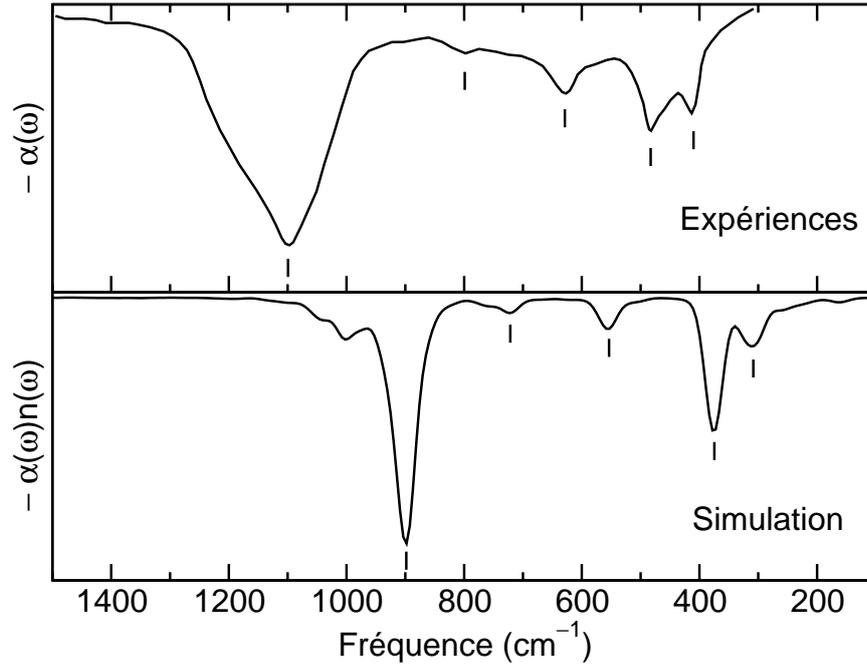


Figure 2.21 : Spectre infrarouge obtenu par simulation dynamique *ab initio* à température ambiante d'une zéolithe LTA purement silicée (panneau inférieur), comparé au spectre IR expérimental d'une zéolithe A synthétisée en 1984 par Fyfe et réputée purement silicée.^[126, 164]

tocorrélation des vitesses de ce mode. On obtient pour chaque mode un spectre de puissance présentant un pic très fin centré sur la fréquence Ω_i associée à ce mode. Des contributions à différentes fréquences peuvent également être présentes, qui sont dues à l'anharmonicité du système et au couplage entre les modes moyens. La [figure 2.22](#) présente les spectres des différents modes effectifs de vibration ainsi que le spectre de puissance complet de l'autocorrélation des vitesses du système en coordonnées cartésiennes :

$$P(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \langle \mathbf{R}(0)\mathbf{R}(t) \rangle$$

Ce spectre total d'autocorrélation des vitesses est la somme des spectres de chaque mode normal élémentaire. On notera que ce spectre est très différent du spectre infrarouge de la zéolithe (voir la comparaison sur la [figure 2.23](#)). En particulier, il ne prend pas en compte l'activité IR de chacun des différents modes de vibration : les modes de vibration de la zéolithe entre 600 cm^{-1} et 700 cm^{-1} , par exemple, sont complètement inactifs en infrarouge, et les modes autour de 750 cm^{-1} sont très peu actifs. Cette comparaison souligne donc l'importance, pour pouvoir se comparer aux spectres vibrationnels expérimentaux de systèmes complexes, d'aller plus loin qu'un simple calcul d'autocorrélation des vitesses.

Enfin, pour étudier la contribution des différents modes normaux de vibration au spectre infrarouge de la zéolithe, il est possible d'attribuer à chaque mode une activité infrarouge en utilisant pour ce faire les tenseurs de polarisabilité atomique de chaque atome (moyennés sur la simulation). Nous avons préféré ici une approche plus intuitive et avons étudié visuellement les modes qui

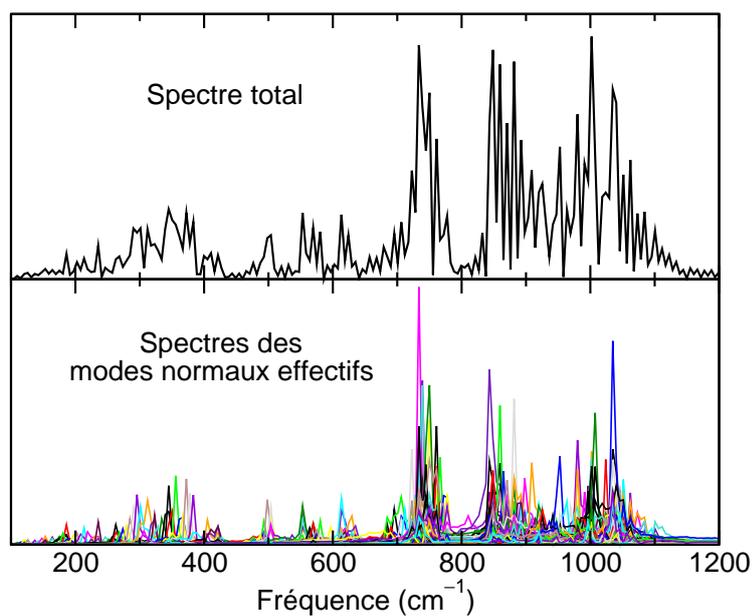


Figure 2.22 : Spectre de la fonction d'autocorrélation des vitesses des atomes de la zéolithe (panneau supérieur) et sa décomposition en modes normaux effectifs (panneau inférieur).

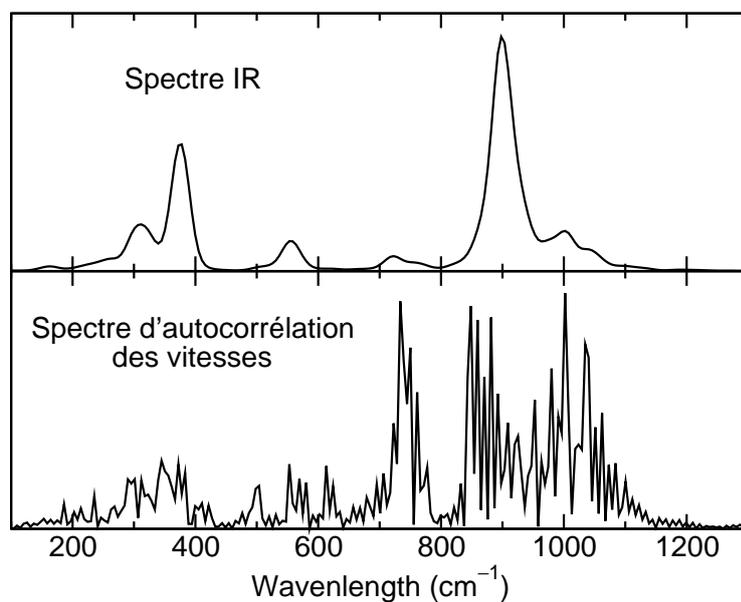


Figure 2.23 : Comparaison entre le spectre infrarouge de la zéolithe (en haut, lissé) et le spectre d'autocorrélation des vitesses (en bas).

contribuent au massif d'absorption infrarouge à 900 cm^{-1} . Ils correspondent à des vibrations SiO de types d'oxygène différents, mettant en jeu une ou plusieurs fenêtres de la structure zéolithique. Un exemple d'un tel mode de vibration est donné sur la [figure 2.24](#).

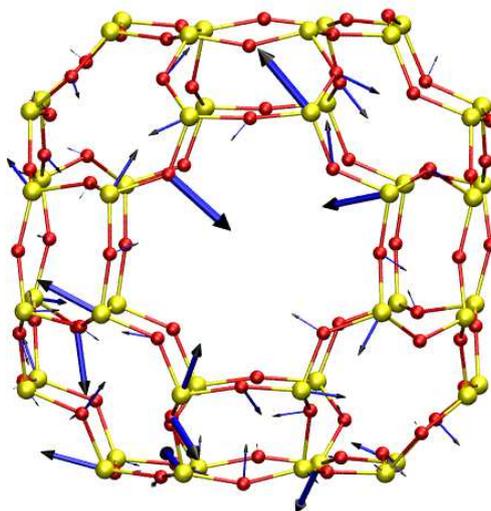


Figure 2.24 : Exemple de mode normal effectif de vibration de la zéolithe anhydre, correspondant à une fréquence $\nu_{151} = 897\text{ cm}^{-1}$. La structure de la zéolithe est la structure moyenne au cours de la simulation. Pour chaque atome, une flèche indique la direction du déplacement de cet atome dans le mode de vibration illustré.

2.3.3 Influence de l'eau sur la zéolithe

Ayant précédemment caractérisé la thermodynamique de l'intrusion d'eau dans la zéolithe LTA purement silicée grâce aux simulations Monte-Carlo dans l'ensemble grand canonique, nous nous intéressons maintenant à la structure et à la dynamique locale de l'eau confinée, ainsi qu'aux détails de son interaction avec la zéolithe. Le plateau de l'isotherme d'intrusion d'eau commençant pour cette zéolithe à 20 molécules d'eau par maille, nous avons étudié deux systèmes comportant respectivement 15 et 20 molécules d'eau, afin d'évaluer l'effet de la quantité d'eau adsorbée sur les propriétés calculées. La [figure 2.25](#) présente une configuration instantanée de chacun de ces systèmes. On notera la présence, dans le système à 20 H₂O, d'une molécule d'eau dans la cage sodalite tandis que les 19 autres sont dans la cage α . Pour le système à 15 H₂O, toutes les molécules sont dans la cage α .

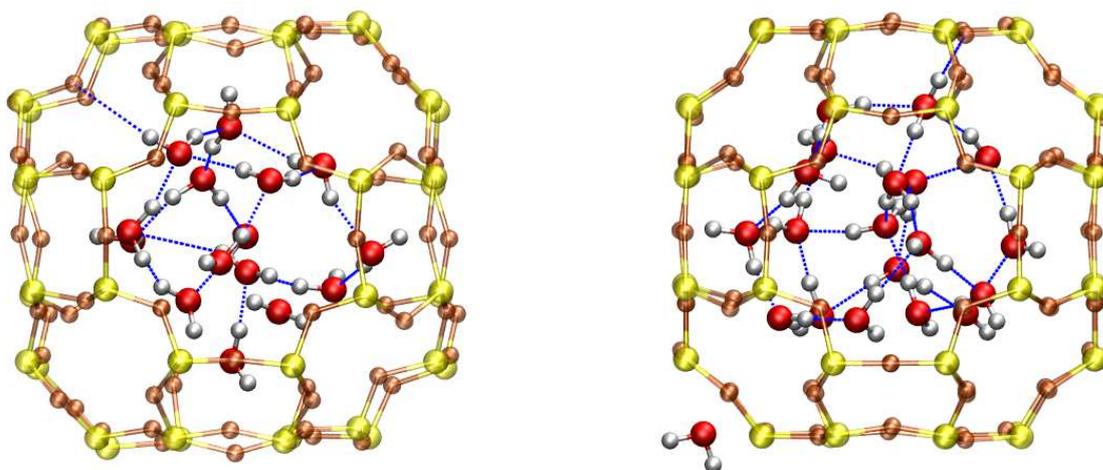


Figure 2.25 : Configurations instantanées extraites de la dynamique moléculaire *ab initio* d'une zéolithe LTA purement silicée comportant 15 molécules d'eau (à gauche) et 20 molécules d'eau (à droite). Les liaisons hydrogène, définies selon un critère géométrique (voir [figure 2.2.3](#)), sont tracées en bleu.

Plusieurs facteurs peuvent nous permettre de mesurer l'influence de l'eau adsorbée sur la structure de la zéolithe. La [figure 2.26](#) présente la distribution des atomes de la zéolithe, projetée sur le plan (xy) , pour les zéolithes anhydre et hydratée. On peut y voir que le déplacement des atomes par rapport à la structure cristalline de référence (en noir) sont similaires et que la charpente zéolithique n'est que peu affectée par l'intrusion d'eau. De même, le [tableau 2.8](#) présente le déplacement carré moyen des atomes dans la zéolithe par rapport à leur position dans la structure de référence et le [tableau 2.9](#) présente le volume poreux de la zéolithe (ainsi que le volume effectivement accessible aux molécules d'eau).* Ces deux données permettent de confirmer que, bien que la structure change très peu lors de l'intrusion d'eau, la mobilité des atomes est réduite. Cet effet

*La définition du volume poreux d'une zéolithe est loin d'être facile. Dans ce qui suit, je suivrai la méthodologie proposée par Nicolas Desbiens au cours de sa thèse^[146] et j'utiliserai deux grandeurs différentes pour caractériser le volume interne de la zéolithe : le volume de Connolly^[167] et le volume accessible au centre de masse de la molécule d'eau (ou volume accessible).

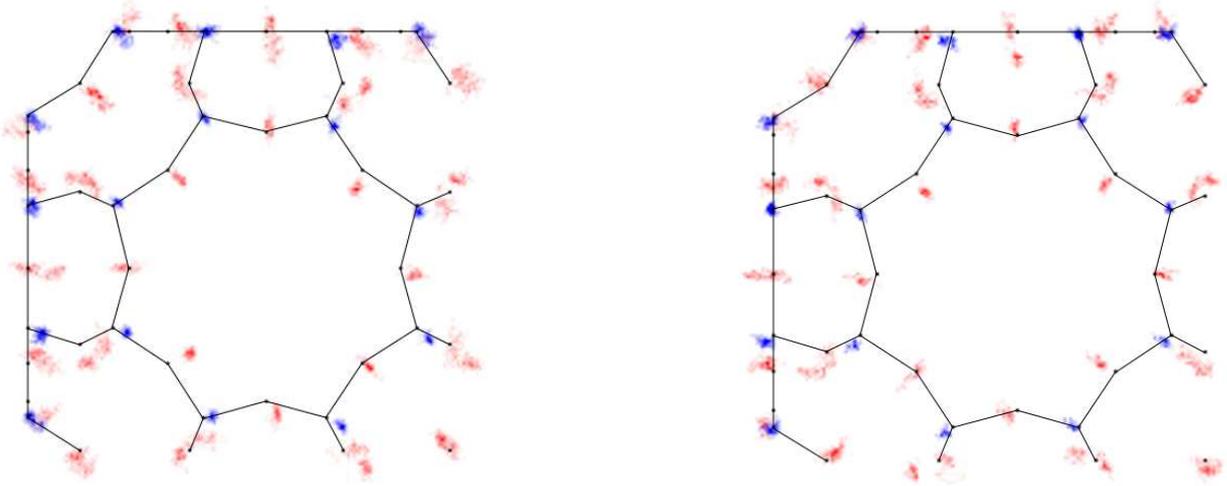


Figure 2.26 : Distribution des atomes d'oxygène (en rouge) et de silicium (en bleu) de la zéolithe LTA, projetée sur le plan (xy) . À droite : distribution dans la zéolithe vide. À gauche : distribution dans la zéolithe contenant 20 molécules d'eau. La structure de référence de la zéolithe est tracée en noir.

type d'atome	zéolithe anhydre	15 H ₂ O	20 H ₂ O
Si	0,23 Å	0,23 Å	0,18 Å
O ₁	0,46 Å	0,48 Å	0,47 Å
O ₂	0,52 Å	0,52 Å	0,48 Å
O ₃	0,43 Å	0,44 Å	0,38 Å

Tableau 2.8 : Déplacement carré moyen, $\sigma = \langle r^2 \rangle^{1/2}$, des différents types d'atomes de la zéolithe au cours de la dynamique moléculaire *ab initio*, par rapport à leur position moyenne au cours de la dynamique, pour la zéolithe anhydre, ainsi que les zéolithes contenant 15 et 20 molécules d'eau.

est particulièrement notable pour les atomes d'oxygène O₃, qui tapissent la surface interne de la zéolithe et sont membres de fenêtres à 6 et 8 atomes d'oxygène.

2.3.4 Structure de l'eau confinée

Après avoir caractérisé l'influence de l'eau sur la zéolithe, nous nous intéressons maintenant aux propriétés de l'eau confinée. Dans un premier temps, nous cherchons à caractériser ses propriétés structurales et sa dynamique. Nous avons tout d'abord effectué une inspection visuelle des configurations d'eau, ainsi que des positions moyennes de l'eau sur différents intervalles de temps. Nous avons particulièrement cherché à voir si les positions des atomes d'oxygène formaient une structure géométrique particulière ou si les molécules d'eau présentaient une ressemblance avec les structures connues pour les agrégats d'eau en phase gazeuse.^[168, 169, 170] Ces rapprochements ont été infructueux dans les deux cas. Nous avons donc ensuite caractérisé la structure de l'eau

structure	volume accessible	volume de Connolly
structure cristalline	221 Å ³	729 Å ³
LTA anhydre	175 Å ³	642 Å ³
LTA + 20 H ₂ O	170 Å ³	634 Å ³

Tableau 2.9 : Volumes poreux des zéolithes anhydre et hydratée (20 molécules d'eau) au cours de la dynamique moléculaire *ab initio*. Les valeurs correspondant à la structure cristalline hypothétique^[123] sont également présentées pour comparaison. Deux volumes différents sont indiqués : le volume accessible au centre de masse d'une molécule d'eau,^[146] ainsi que le volume de Connolly.^[167]

confinée en calculant les fonctions de distribution radiales des paires OO et OH et en les comparant à celles de l'eau *bulk* (voir figure 2.27).^{*} On peut voir que la structure de l'eau confinée est relativement proche de celle de l'eau *bulk*, au moins en ce qui concerne la première couche de solvation. La plus faible intensité des pics des fonctions de distribution radiale s'explique à la fois par un effet de volume exclu dû à la présence de la zéolithe et par un effet de densité. En effet, la densité locale de l'eau dans la zéolithe est de l'ordre de 0,8 g.cm⁻³ tandis que les simulations d'eau *bulk* présentées sont correspondent à $\rho = 1$ g.cm⁻³. L'effet de densité est également notable sur la figure comparant les systèmes à 15 et 20 molécules d'eau confinées (figure 2.27, en bas). Dans les deux cas, la structure de solvation de l'eau confinée est cependant très similaire à celle de l'eau *bulk* : l'eau confinée dans le pore de zéolithe LTA hydrophobe peut être décrite de ce point de vue comme une nanogoutte d'eau.

2.3.5 Moment dipolaire de l'eau et propriétés électroniques

Moment dipolaire des molécules d'eau : Si les propriétés dynamiques de l'eau aux temps longs sont difficilement accessibles, l'une des forces de la dynamique moléculaire *ab initio* est de donner accès aux informations de structure électronique du système. Dans le cas de l'eau, nous nous sommes tout particulièrement intéressés à l'évolution du dipôle porté par les molécules d'eau lorsqu'elles sont confinées. La figure 2.28 présente la distribution du dipôle de l'eau dans la zéolithe pour les deux remplissages en eau. Le dipôle de l'eau en phase gaz et la distribution dans l'eau liquide, calculés avec la même méthodologie, y sont également donnés.[†] On peut voir que la distribution pour 20 molécules d'eau confinée présente un maximum à 2,9 D, proche du maximum dans l'eau *bulk* qui est à 3,1 D, ainsi qu'une faible bande aux alentours de 2 D. Cette bande correspond à la molécule d'eau isolée dans la cage sodalite et son dipôle est proche de la valeur en phase gazeuse (1,8 D). Ceci nous indique que la polarisation due au champ électrique permanent

^{*}Les données présentées pour l'eau *bulk* sont issues d'une simulation *ab initio* de 32 molécules d'eau dans une boîte cubique, de taille telle que la densité du système soit de $\rho = 1$ g.cm⁻³. La température est de 300 K et l'ensemble des paramètres DFT et de la dynamique Car-Parrinello sont identiques à ceux utilisés pour les simulations d'eau dans la zéolithe. Par ailleurs, les résultats obtenus sur l'eau *bulk* sont compatibles avec ceux publiés par Silvestrelli *et al.*^[45]

[†]La méthode utilisée pour attribuer un moment dipolaire à chaque molécule d'eau est décrite à la section 1.2.5.

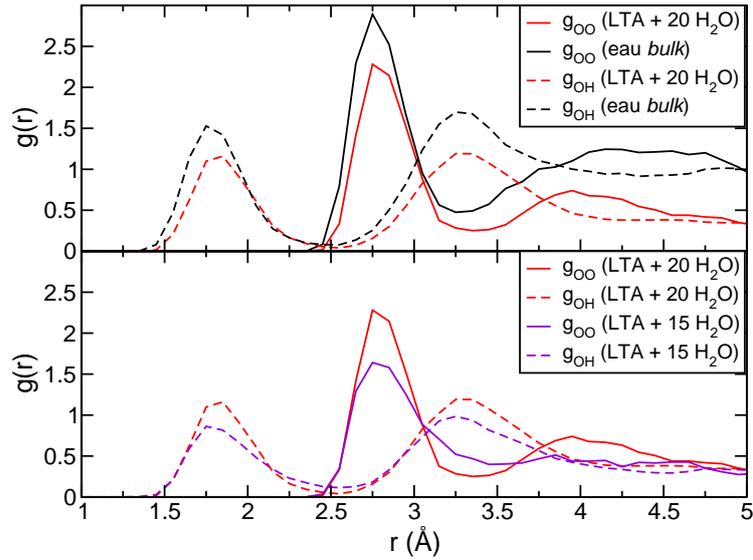


Figure 2.27 : Fonctions de distribution radiale $g_{OO}(r)$ et $g_{OH}(r)$ des atomes d'eau. Le panneau supérieur compare l'eau *bulk* (—) et 20 molécules confinées dans la LTA (—); le panneau inférieur compare les systèmes à 20 (—) et 15 molécules (—) d'eau confinées.

de la charpente zéolithique est bien plus faible que la polarisation des molécules d'eau entre elles, et ce malgré le fort caractère ionique de la liaison Si—O. Ce dernier fait peut s'expliquer par la grande symétrie du système, qui fait que le champ créé par la zéolithe reste faible en tout point du volume poreux. Ce résultat est en bon accord avec les résultats de Smirnov et Bougeard.^[114] Ces derniers ont étudié le comportement de l'eau confinée dans les très petits pores d'une autre zéolithe purement silicée, la silicalite, par dynamique moléculaire classique utilisant un modèle d'eau polarisable. Ils ont montré que l'eau confinée dans la silicalite forme des petits agrégats et que le dipôle de ces molécules d'eau est proche de sa valeur en phase gazeuse.

On peut cependant observer que, si l'influence du champ de la zéolithe sur le dipôle total des molécules d'eau est faible, on en voit la trace dans l'orientation du dipôle de l'eau. La [figure 2.29](#) présente la fraction du dipôle des molécules d'eau qui se situe hors du plan :

$$\mathcal{F} = \frac{\mu_{\text{hors plan}}}{\mu_{\text{total}}} = \frac{\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{n}}{\|\boldsymbol{\mu}\|}$$

où \mathbf{n} est un vecteur normé orthogonal au plan de la molécule. On peut voir que le confinement induit une plus grande liberté d'orientation du dipôle par rapport à l'eau *bulk*, que l'on peut relier à la perturbation introduite par le champ de la zéolithe.

Le caractère monomodal de la distribution des moments dipolaires de l'eau dans la LTA silicée (exception faite de la molécule d'eau dans la sodalite) conforte l'image d'une nanogoutte d'eau enserrée par zéolithe et présentant un caractère continu. On peut noter que ce caractère monomodal contraste avec les distributions de dipôles observées dans la silicalite. Ces dernières présentent plusieurs pics,^[114] qui sont attribués par Smirnov *et al.* à des agrégats d'une, deux ou trois molécules d'eau. Le caractère monomodal de la distribution de moments dipolaires a également été

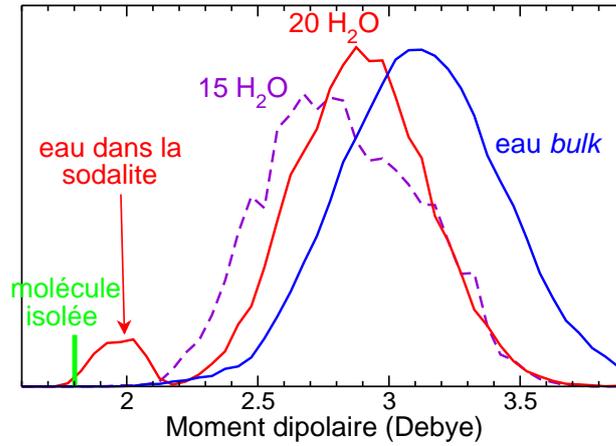


Figure 2.28 : Distribution du moment dipolaire μ (en debyes) des molécules d'eau confinées dans une zéolithe LTA purement silicée, pour 20 molécules (—; $\mu_{\max} = 2,9$ D) et 15 molécules d'eau (---; $\mu_{\max} = 2,7$ D) adsorbées. La distribution dans l'eau *bulk* est également présentée pour comparaison (—; $\mu_{\max} = 3,1$ D), ainsi que la valeur du dipôle d'une molécule d'eau isolée ($\mu = 1,8$ D).

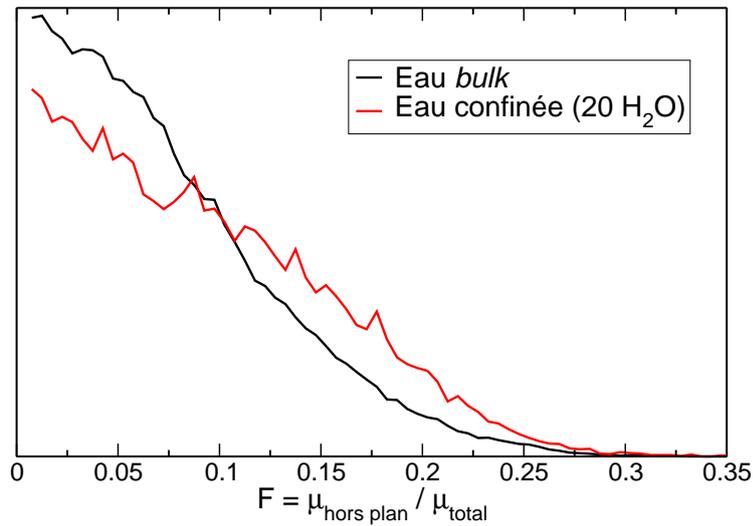


Figure 2.29 : Histogramme de la fraction \mathcal{F} du dipôle des molécules d'eau située hors du plan de la molécule, pour l'eau massique (—) et l'eau confinée dans la LTA silicée (—).

observé dans la zéolithe hydrophile Na-LSX par Shirono et Daiguji^[171] au cours de simulations de dynamique moléculaire classique utilisant un modèle d'eau polarisable. Ce caractère monomodal a été attribué par les auteurs à l'hydrophilie de la zéolithe Na-LSX, par opposition à la silicalite qui est hydrophobe. Nos résultats indiquent que le caractère multimodal correspond plutôt à l'existence de sites d'absorption multiples, non équivalents et d'affinité pour l'eau comparable. En effet, la silicalite présente des pores de très petite taille, répartis en canaux et intersections, dans lesquels l'environnement des molécules adsorbées est très différent. La sodalite de la structure LTA correspond également à un site d'adsorption bien distinct de la cage α . À l'inverse, les structures plus ouvertes que sont les pores de zéolithe LSX et la cage α de la LTA correspondent à des bandes larges dans la distribution des dipôles des molécules adsorbées.

Il est également intéressant de regarder l'évolution du dipôle des molécules d'eau en fonction du nombre de molécules d'eau et de comparer cette évolution avec celle observée dans d'autres structures zéolithiques. Le passage de 15 à 19 molécules d'eau confinées dans la cage α de la zéolithe entraîne une augmentation de 0,2 D du dipôle de l'eau. Cette différence, qui correspond à 0,05 D par molécule, est vingt fois plus grande que l'évolution observée dans la zéolithe hydrophile Na-LSX.^[171] Cette observation est cohérente avec le fait que les premières molécules adsorbées dans une zéolithe hydrophile se placent préférentiellement près des cations extra-charpente (ou de défauts hydrophiles de la structure) et que le champ électrostatique créé par le matériau est plus grand. Une molécule d'eau supplémentaire a alors moins d'effet sur la polarisation des molécules déjà présentes. Nous aurons l'occasion de compléter cette analyse lors de l'étude *ab initio* de zéolithes cationiques, à la [section 2.4](#).

Charges partielles atomiques : Lorsque nous effectuons des simulations classiques d'eau confinée dans la zéolithe, celles-ci reposent en partie sur des charges partielles affectées aux atomes de la zéolithe et de l'eau. Les charges de l'eau étant optimisées pour décrire le comportement de l'eau liquide, il est pertinent de se demander si la dynamique *ab initio* peut nous apporter des informations sur la manière dont varient ces charges lorsque l'eau est confinée. Nous nous sommes donc penchés sur ces variations et avons utilisé trois méthodes différentes pour extraire de la dynamique des charges partielles atomiques : l'analyse de population de Mulliken,^[172] la méthode d'Hirshfeld^[173] et le calcul des charges de Born. Les deux premières consistent à utiliser les orbitales atomiques pour estimer les charges partielles. La charge de Born d'un atome i , quant à elle, est la trace du tenseur de polarisabilité atomique M_i correspondant : $q_{\text{Born}} = \frac{1}{3} \text{Tr } M_i$. Les figures [2.30](#) et [2.31](#) présentent les distributions des charges partielles de l'eau pour les différentes méthodes. On peut y voir que les charges partielles obtenues par les méthodes d'analyse de population (Mulliken et Hirshfeld) varient dans le même sens, la valeur absolue des charges diminuant lorsque l'on passe de la molécule isolée à l'eau confinée, et de l'eau confinée à l'eau *bulk*. Cette observation ne semble pas en accord avec l'augmentation du dipôle de l'eau dans les mêmes conditions. Elle semble pointer la faible capacité de ces deux méthodes d'analyse de charge à prendre en compte la plus grande délocalisation de la densité électronique pour l'eau liquide.* Cette explication est

* Cette faiblesse est probablement d'autant plus marquée que nous utilisons ici une base d'ondes planes pour représenter la densité électronique. En effet, la base d'orbitales atomiques utilisée pour l'analyse de population ne sous-tend pas (ou « n'engendre pas », au sens mathématique) l'espace dans lequel la densité est représentée.

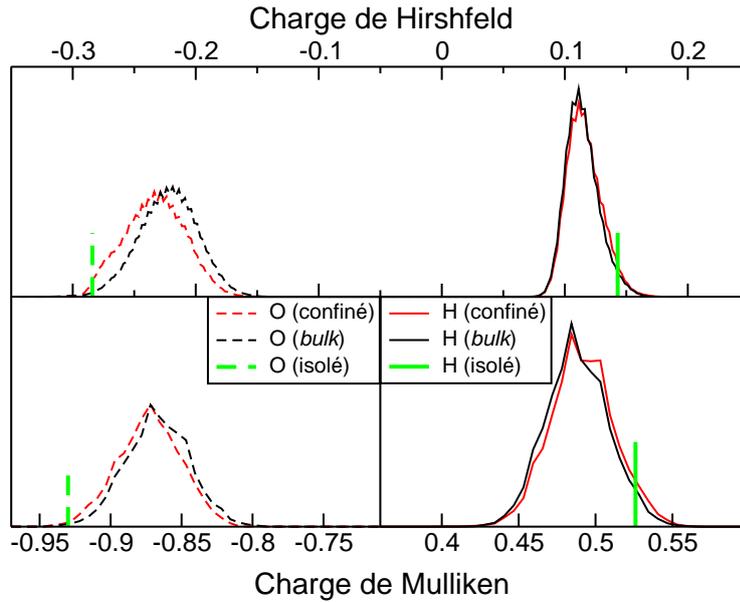


Figure 2.30 : Charges partielles de Hirshfeld (en haut) et de Mulliken (en bas) des atomes O et H pour la molécule d'eau isolée (—), l'eau *bulk* (—) et l'eau confinée (—).

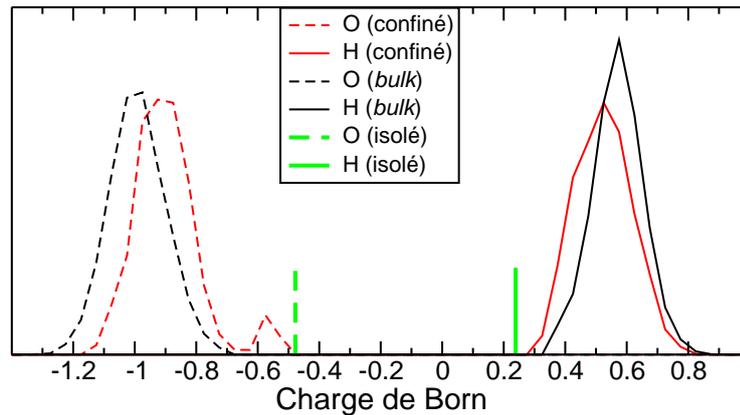


Figure 2.31 : Charges partielles de Born des atomes O et H pour la molécule d'eau isolée (—), l'eau *bulk* (—) et l'eau confinée (—).

corroborée par la proportion de la densité électronique non attribuée : celle-ci est nettement plus grande dans le cas de l'eau liquide que pour la molécule d'eau isolée.

Les charges de Born sont elles issues d'une analyse complètement différente : elles représentent la variation de polarisation du système suite à un déplacement de l'atome. S'il est connu qu'elles ne prennent pas suffisamment en compte les électrons de valence (*i.e.* que leur valeur est trop proche de la charge du seul noyau atomique), elles ne font pas appel aux orbitales atomiques. Par conséquent, elles varient dans le sens attendu, augmentant (en valeur absolue) lorsque le système se rapproche de l'état *bulk*. Elles nous permettent ainsi d'estimer la variation de la charge partielle de l'oxygène entre l'eau liquide et l'eau confinée à $0,1 e$ (pour 20 molécules d'eau confinées). On

	liaisons H eau-eau		liaisons H eau-LTA	
	total	par molécule	total	par molécule
LTA + 19 H ₂ O	30,8	1,54	4,1	0,21
LTA + 15 H ₂ O	21,2	1,41	4,1	0,27
eau <i>bulk</i> , 32 H ₂ O	59,7	1,86	—	—

Tableau 2.10 : Nombre de liaisons hydrogène eau-eau et eau-zéolithe pour 19 et 15 molécules d'eau confinées dans la cage α de la zéolithe LTA purement silicée, comptées selon un critère géométrique. Pour chaque type de liaison hydrogène, le nombre moyen de liaisons observées est présenté, ainsi que le nombre de liaisons par molécule d'eau. Les données correspondant à 32 molécules d'eau liquide *bulk* sont également présentées à titre de comparaison.

remarquera également que la somme $q_O + 2q_H$ n'est pas nulle à cause du transfert de charge dû à la présence de liaisons hydrogène.

2.3.6 Liaisons hydrogène

Liaisons hydrogène eau-eau et eau-zéolithe : Nous avons montré que l'eau confinée dans le nanopore de zéolithe hydrophobe présente une structure similaire à l'eau liquide, une dynamique fortement ralentie mais de même nature (notamment en ce qui concerne le mécanisme de rupture et de formation des liaisons hydrogène) et un moment dipolaire finalement assez proche de l'eau *bulk*. Ayant également étudié par des simulations classiques la dynamique du réseau de liaisons hydrogène de l'eau, il est intéressant d'effectuer une comparaison avec les informations que rend disponibles la dynamique *ab initio*. Tout d'abord, nous pouvons décompter les liaisons hydrogène présentes dans le système en utilisant le critère géométrique déjà explicité (voir [figure 2.2.3](#)). Le [tableau 2.10](#) présente le nombre de liaisons hydrogène eau-eau et eau-zéolithe dans l'eau confinée ainsi que dans l'eau *bulk*. On observe très peu de liaisons eau-zéolithe, tandis que le nombre de liaisons eau-eau par molécule est peu différent dans l'eau confinée par rapport à l'eau *bulk* ($\sim 0,3$). Cette faible différence, malgré le fait que la plupart des molécules d'eau soient proches de la surface interne de la zéolithe (environ 85% des molécules sont à moins de 5 Å d'un atome de zéolithe), confirme l'idée que la nanogoutte d'eau confinée s'auto-organise en « refermant » son réseau de liaisons hydrogène sur elle-même de manière à augmenter son énergie de cohésion. Ces résultats sont en accord avec les simulations effectuées par Ohba *et al.* sur l'eau confinée dans des nanopores hydrophobes de carbone, avec un modèle classique d'eau (TIP5P).^[110] En effet, Ohba *et al.* ont montré l'existence, à l'intérieur des pores de graphite, d'agrégats d'environ 10 Å dont l'énergie de cohésion est importante. Ces agrégats ont des caractéristiques semblables à celles de la nanogoutte d'eau confinée que nous observons dans la zéolithe hydrophobe.

La faible quantité de liaisons hydrogène eau-zéolithe observées nous a amené à étudier plus en détail la nature de cette interaction. Nous avons notamment cherché à estimer la durée de vie de ces alignements $O_{\text{eau}}HO_{\text{zéol}}$ et des liaisons hydrogène $O_{\text{eau}}HO_{\text{eau}}$. Pour cela, nous avons calculé

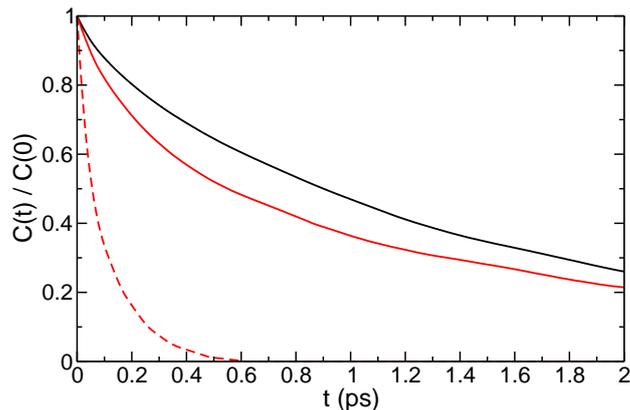


Figure 2.32 : Fonctions d'autocorrélation $C(t)$ de l'existence d'une liaison hydrogène donnée en fonction du temps (*i.e.* probabilité qu'une liaison hydrogène qui existait au temps t_0 existe encore au temps $t_0 + t$). Les courbes présentées sont celles des liaisons hydrogène eau-eau (— : pour l'eau *bulk* ; — : pour l'eau confinée) et eau-zéolithe (- - - : pour l'eau confinée).

la fonction d'autocorrélation $C_{\alpha\beta}(t)$ de l'existence d'une liaison hydrogène entre O_α et O_β . Cette fonction est définie par

$$C_{\alpha\beta}(t) = \langle \chi_{\alpha\beta}(0)\chi_{\alpha\beta}(t) \rangle$$

où $\chi_{\alpha\beta}(t)$ est la fonction caractéristique d'existence d'une liaison hydrogène $O_\alpha O_\beta$. Les fonctions d'autocorrélation $C_{O_{\text{eau}}O_{\text{eau}}}(t)$ et $C_{O_{\text{eau}}O_{\text{zéo}}}(t)$ sont présentées sur la [figure 2.32](#). On peut voir que la durée de vie des liaisons H eau-eau est similaire dans l'eau *bulk* et dans l'eau confinée. Quantitativement, on montre que, bien qu'ayant des déclin initiaux différents, la durée de vie des liaisons hydrogène est proche dans les deux cas : 1,5 ps ($\pm 0,2$ ps). Bien que ce ne soit pas directement comparable aux résultats de réorientation de l'eau présentés précédemment ([section 2.2.3](#)), on peut noter que ces durées de vie semblent en désaccord avec les résultats des analyses plus complètes effectuées sur les simulations classiques d'eau confinée. Une statistique plus étendue serait nécessaire pour pouvoir mener ici l'analyse complète et calculer les contributions de réorientation locale et de changement de partenaire sur la durée de vie de la liaison hydrogène.

Caractérisation de la liaison eau-zéolithe : La durée de vie de la liaison hydrogène eau-zéolithe, quant à elle, est nettement plus brève : elle est de l'ordre de 120 fs. Cette faible durée de vie, couplée au petit nombre de liaisons observées avec notre critère géométrique, nous conduit à proposer que cette liaison hydrogène eau-zéolithe soit très faible. Les alignements $O_{\text{eau}}HO_{\text{zéo}}$ peuvent alors être vus comme l'orientation occasionnelle et éphémère d'une molécule d'eau vers la zéolithe, dans une configuration qui n'est que très peu stabilisée. Pour confirmer cette observation, nous avons étudié trois grandeurs permettant de caractériser la force d'une liaison hydrogène : l'élongation de la liaison OH de l'eau, la fréquence de vibration de cette liaison ainsi que le tenseur de polarisabilité atomique de l'atome d'hydrogène impliqué. Je vais maintenant présenter ces analyses.

Dans un premier temps, nous nous intéressons donc à l'élongation de la liaison OH des molécules d'eau liées (selon notre critère géométrique) à la zéolithe. J'ai pour cela calculé la longueur des

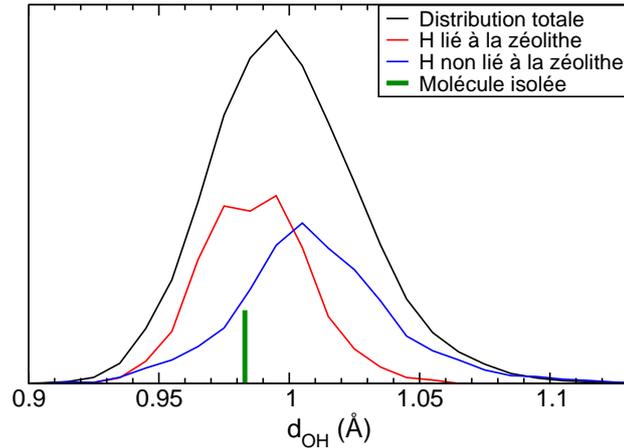


Figure 2.33 : Distribution des longueurs de liaison OH des molécules d'eau confinée liées à la zéolithe. Les contributions dues aux H liés à la zéolithe (—) et non liés à la zéolithe (—) sont séparées. La distribution totale (—) et la longueur de liaison OH de la molécule isolée (—) sont également présentées.

liaisons OH des molécules d'eau liées à la zéolithe. Leur distribution est présentée à la [figure 2.33](#), en séparant les longueurs des liaisons selon qu'il s'agit de l'hydrogène lié à la zéolithe (noté H') ou non. On peut voir que ces deux distributions sont bien distinctes, la liaison OH' étant plus courte que les autres liaisons OH, impliquées dans une liaison hydrogène eau-eau. On voit même que la longueur de la liaison OH' est sensiblement la même que celle de la liaison OH d'une molécule d'eau isolée.

Pour compléter cette analyse, nous avons étudié une propriété plus sensible que la longueur de la liaison OH, dont la variation est assez faible. J'ai ainsi étudié la fréquence ν_{OH} de la vibration d'élongation de la liaison OH.* J'ai mesuré la corrélation entre la fréquence de vibration ν_{OH} de chaque liaison OH et le temps pendant lequel l'atome H est impliqué dans des liaisons hydrogène avec la zéolithe ou une autre molécule d'eau. La [figure 2.34](#) présente le résultat de cette analyse, effectuée sur les 19 molécules d'eau confinée dans la cage α de zéolithe. On peut observer que la corrélation entre la fréquence ν_{OH} et l'implication du groupe OH dans des liaisons hydrogène est très importante. Plus l'hydrogène est impliqué dans des liaisons H eau-eau, plus la fréquence de vibration est faible, la liaison H eau-eau affaiblissant la liaison OH. Par ailleurs, et c'est le point qui nous intéresse le plus, les groupes OH impliqués dans des liaisons hydrogène avec la zéolithe présentent tous des fréquences de vibration élevées, au-delà de 2350 cm^{-1} .

Enfin, en plus des raisons liées à la dynamique du système, il existe un moyen direct de sonder la force d'une liaison hydrogène en se basant sur une propriété électronique : le tenseur de polarisabilité atomique de l'atome d'hydrogène, déjà présenté à la [section 1.2.5](#). Celui-ci correspond à la variation de la polarisation du système lorsque l'on déplace l'atome d'hydrogène, et sa structure

*Celle-ci peut être obtenue à partir de la dynamique *ab initio* pour chacune des liaisons OH en calculant la transformée de Fourier de la distance OH : $F(\omega) = \int dt \exp(i\omega t) d_{\text{OH}}(t)$. La fréquence de vibration ν_{OH} de la liaison OH considérée correspond alors à la pulsation ω_{max} pour laquelle $F(\omega)$ est maximale.

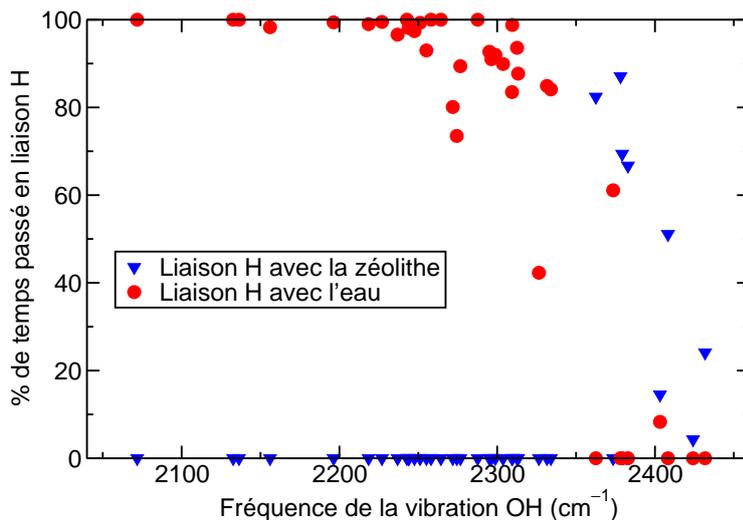


Figure 2.34 : Corrélation entre la fréquence de vibration des liaisons OH et leur implication dans des liaisons hydrogène eau-eau (cercles rouges) et eau-zéolithe (triangles bleus). L'implication d'un groupe OH dans des liaisons hydrogène est mesurée par la fraction du temps de simulation pendant lequel ce groupe OH participe aux dites liaisons H.

est fortement liée à l'existence de transferts de charge. Dans le cas d'une liaison hydrogène, le transfert de charge est directionnel et entraîne une forte anisotropie du tenseur de polarisabilité. Cette anisotropie peut être caractérisée en construisant, à partir du tenseur de polarisabilité \mathbf{M} , un autre tenseur \mathbf{K} qui est symétrique et peut être représenté graphiquement :

$$\mathbf{K}_{\alpha\beta} = \sum_k \mathbf{M}_{\alpha k} \mathbf{M}_{\beta k} = \sum_k \left(\frac{\partial M_k}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \right) \left(\frac{\partial M_k}{\partial \mathbf{R}_\beta} \right)$$

où $\mathbf{M} = (M_k)_{1 \leq k \leq 3}$ est la polarisation totale du système. La [figure 2.35](#) représente le tenseur \mathbf{K} de chacun des atomes d'un dimère d'eau, en présentant chaque tenseur \mathbf{K} comme un ellipsoïde formé par ses vecteurs propres et valeurs propres. Les tenseurs de polarisabilité atomique des atomes d'hydrogène ont été calculés pour une cinquantaine de configurations extraites de la dynamique moléculaire de l'eau confinée et de l'eau *bulk*, et les caractéristiques des tenseurs \mathbf{K} qui en dérivent sont présentées dans le [tableau 2.11](#). On peut voir que l'anisotropie due aux liaisons H est bien présente dans le cas de l'eau *bulk* mais également dans l'eau confinée pour les liaisons eau-eau (toujours définies selon notre critère géométrique). Dans le cas de la « liaison hydrogène » eau-zéolithe, l'anisotropie est beaucoup plus faible. De même, l'angle que fait l'axe principal du tenseur \mathbf{K} avec l'axe HO (non présenté ici) est en moyenne nettement plus grand pour la liaison eau-zéolithe, ce qui souligne la moindre directivité du tenseur dans ce cas.

Tous ces éléments nous poussent à conclure que les alignements $\text{O}_{\text{eau}}\text{HO}_{\text{zéolithe}}$ qui se produisent lorsque de l'eau est présente dans une zéolithe hydrophobe ne correspondent pas à une liaison hydrogène au sens où l'entend le chimiste. Ceci est en bon accord avec les mesures expérimentales de DRIFT (*diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy*), qui soulignent que l'interaction entre l'eau confinée et les atomes d'oxygène de la charpente zéolithique est faible pour

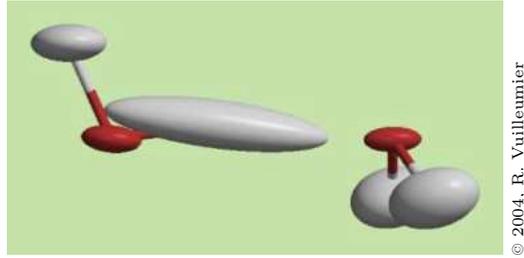


Figure 2.35 : Représentation graphique des tenseurs de polarisabilité atomique des atomes d'un dimère d'eau.

	P_1	P_2	P_3	$\eta = \frac{2 P_1}{P_2 + P_3}$
eau <i>bulk</i> , tous atomes	1,04	0,32	0,24	3,71
eau confinée, liaisons eau-eau	0,97	0,35	0,23	3,29
eau confinée, liaisons eau-zéolithe	0,59	0,37	0,26	1,86

Tableau 2.11 : Valeurs propres moyennes des tenseurs K (dérivés des tenseurs de polarisabilité atomique) pour les atomes d'hydrogène dans différentes situations : eau *bulk*, liaisons hydrogène eau-eau dans l'eau confinée et liaisons hydrogène eau-zéolithe. Le facteur d'anisotropie η est également présenté pour chaque cas.

les zéolithes à fort rapport Si/Al.^[174]

2.3.7 Spectre infrarouge

La dernière propriété de l'eau confinée à laquelle nous nous sommes intéressés est son spectre infrarouge. Le spectre infrarouge du système est obtenu à partir de la fonction d'autocorrélation de la polarisation $\mathbf{M}(t)$ du système. Afin de pouvoir comprendre l'importance des contributions au spectre dues à l'eau et à la zéolithe, nous avons également calculé les spectres infrarouges partiels de ces deux sous-systèmes, à partir de la fonction d'autocorrélation de leurs polarisations respectives $\mathbf{M}_{\text{eau}} = \sum \mu_i^{(\text{H}_2\text{O})}$ et $\mathbf{M}_{\text{zéol}} = \mathbf{M} - \mathbf{M}_{\text{eau}}$. La [figure 2.36](#) présente le spectre infrarouge total, ainsi que les spectres de l'eau et de la zéolithe. On peut remarquer tout d'abord que les deux sous-systèmes (eau et zéolithe) sont très bien décorrélés aux fréquences supérieures à 300 cm^{-1} : le spectre total du système est égal à la somme des deux contributions, *i.e.* les corrélations croisées sont nulles : $\langle \mathbf{M}_{\text{eau}}(0) \cdot \mathbf{M}_{\text{zéol}}(t) \rangle \simeq 0$. Cela signifie que l'influence des mouvements de l'eau sur les modes de vibration de la zéolithe est négligeable.

À l'aide de ce spectre infrarouge, on peut également chercher à étudier l'influence du confinement sur le spectre de l'eau. La [figure 2.37](#) présente le spectre infrarouge de la bande ν_{OH} correspond à la vibration d'élongation OH des molécules d'eau. On peut voir que, par opposition à la bande large et sans structure présente dans l'eau *bulk*, le spectre de l'eau confinée présente un pic marqué aux hautes fréquences, dominant une bande large à plus basses fréquences. Le pic aux grandes

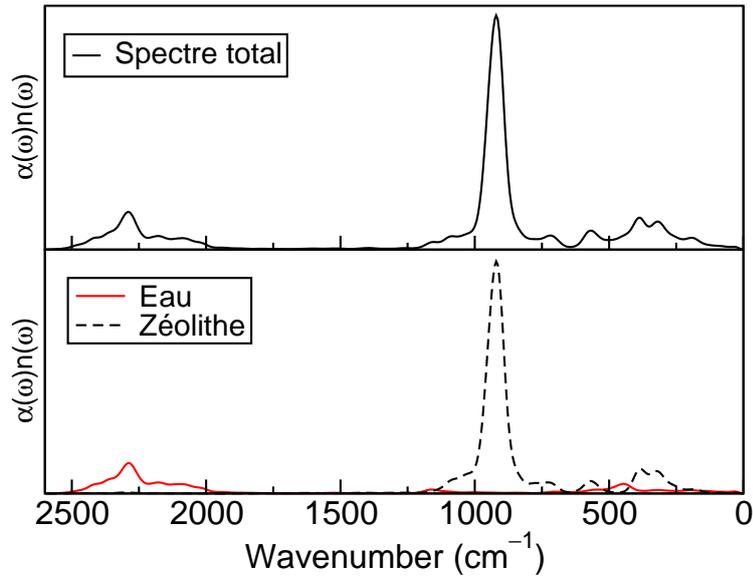


Figure 2.36 : Spectre infrarouge de la zéolithe hydratée. En haut : spectre total. En bas : contributions au spectre de l'eau confinée (—) et de la zéolithe (---).

fréquences est attribué au mouvement de vibration des groupes OH non liés par liaison hydrogène, c'est-à-dire orientés vers la charpente zéolithique, ce qui est cohérent avec les résultats présentés précédemment. Il existe des preuves expérimentales de l'existence de ce pic aux hautes fréquences dans la bande ν_{OH} . La spectroscopie SFG (génération de somme de fréquence, ou *sum-frequency generation*), par exemple, est une technique de spectroscopie vibrationnelle sondant très spécifiquement les interfaces. Elle est donc bien adaptée à l'étude de l'interaction d'un fluide avec une surface et a été utilisée par Miranda et Shen pour sonder l'interface entre l'eau et différentes surfaces, hydrophiles et hydrophobes.^[175] Parmi les interfaces hydrophobes qu'ils ont étudiées, on peut citer l'interface eau/hexane, l'interface eau/huile, une surface de quartz recouverte d'une monocouche de surfactant ou encore l'interface eau/air. Cette étude systématique des interfaces hydrophobes a permis de mettre en évidence, dans la région de la vibration d'élongation HO des spectres SFG, la présence d'un pic singulier aux hautes fréquences. Ce pic a été attribué par les auteurs à des groupes OH pendants (*dangling OH groups*), *i.e.* ne participant pas au réseau de liaisons hydrogène. Ces résultats coïncident avec les conclusions de nos simulations. Nos observations théoriques comme les résultats expérimentaux suggèrent que ce pic est particulièrement important pour les molécules d'eau à proximité de surfaces hydrophobes. On peut donc suggérer son utilisation comme une signature de l'hydrophobie.

De nombreuses autres caractéristiques de spectres infrarouges de l'eau confinée seraient intéressantes à étudier, notamment les modes de vibration aux basses fréquences. Néanmoins, le calcul de spectres infrarouges demande une grande statistique et des dynamiques très longues, et le coût de calcul de telles simulations *ab initio* est prohibitif. Enfin, notons que le comportement exact des modes de très faible fréquence (en-deçà de 100 cm^{-1}) dans l'eau *bulk* et sa relation avec la structure et la dynamique du réseau de liaisons hydrogène est encore un sujet de débat aujourd'hui.

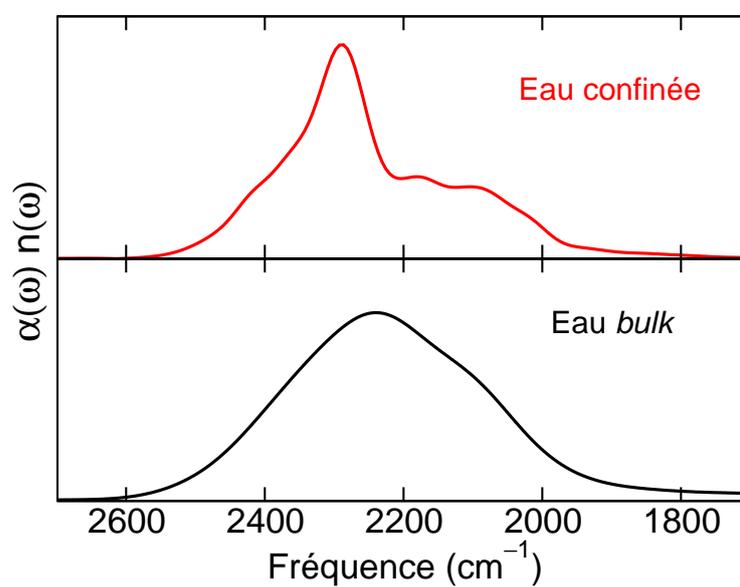


Figure 2.37 : Bande d'élongation ν_{OH} du spectre infrarouge de l'eau : eau liquide *bulk* (en bas) et eau confinée dans la cage α d'une zéolithe LTA purement silicée (en haut).

2.4 Dynamique *ab initio* de l'eau confinée dans des zéolithes hydrophiles

L'eau confinée dans une zéolithe hydrophobe est un bon système pour l'étude de l'effet de confinement d'un fluide polaire dans des pores de dimension moléculaire. Nos simulations de dynamique moléculaire *ab initio* sur l'eau confinée dans la zéolithe LTA purement silicée nous ont permis de mettre en évidence un certain nombre de comportements induits par ce confinement, dont la modification du dipôle de l'eau et de son spectre infrarouge. Nous nous sommes par la suite intéressés à l'eau confinée dans des zéolithes cationiques de même structure, afin de déterminer l'influence des interactions entre la zéolithe et l'eau sur les propriétés de cette dernière. Je commencerai par présenter les zéolithes étudiées, puis détaillerai quelques résultats obtenus sur ces systèmes.

2.4.1 Choix de zéolithes cationiques

Afin d'étudier l'effet sur l'eau confinée de son interaction avec une zéolithe cationique, il nous est nécessaire de comparer les propriétés calculées aux résultats présentés précédemment pour la zéolithe silicée. Nous avons donc cherché à simuler le confinement de l'eau dans une zéolithe cationique de structure LTA et de formule $\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{24-n}\text{O}_{48}$. Le cation extra-charpente choisi est le cation sodium car c'est le cation le plus courant dans les zéolithes et en particulier dans les zéolithes de type A (avec le cation calcium). Cependant, pour un nombre d'atomes d'aluminium n donné (*i.e.* un rapport Si/Al fixé), il existe plusieurs répartitions possibles des atomes Al parmi les atomes T, qui correspondent à autant de structures possibles pour la zéolithe. La seule contrainte est la règle de Loewenstein, selon laquelle des atomes d'aluminium ne peuvent pas être directement liés par un atome d'oxygène.^[124] À cause de cette contrainte, la zéolithe NaA ($n = 12$, $\text{Si}/\text{Al} = 1$) possède une maille élémentaire dont la taille est le double de celle de la structure LTA. Nous ne pouvons donc pas effectuer de dynamique *ab initio* de cette zéolithe, bien qu'elle soit la zéolithe de type A la plus courante.

Afin de rendre notre analyse plus simple et de pouvoir étudier la variation des propriétés de l'eau en fonction du nombre n de cations, nous avons utilisé deux zéolithes cationiques différentes, correspondant à deux rapports Si/Al différents. Or, pour un nombre n donné d'atomes d'Al, il existe différentes répartitions (non cristallographiquement équivalentes) des atomes d'aluminium qui devraient toutes être prises en compte. Le coût de calcul des simulations *ab initio* nous empêche cependant de simuler plusieurs répartitions des atomes d'aluminium, et nous avons donc choisi des rapports Si/Al pour lesquels le nombre de distributions des atomes Al est minimal. La plus simple de ces zéolithes est celle qui possède un seul aluminium et un seul cation ($n = 1$, $\text{Si}/\text{Al} = 23$). Dans ce cas, toutes les positions de l'atome d'aluminium (*i.e.* tous les atomes T de la structure LTA) sont cristallographiquement équivalentes. Cette structure, cation compris, est représentée à la [figure 2.38](#). Par analogie avec la nomenclature des faujasites, je noterai par la suite cette zéolithe Na_1A .

Pour le second rapport Si/Al étudié, nous avons choisi une zéolithe à plus grand nombre de ca-

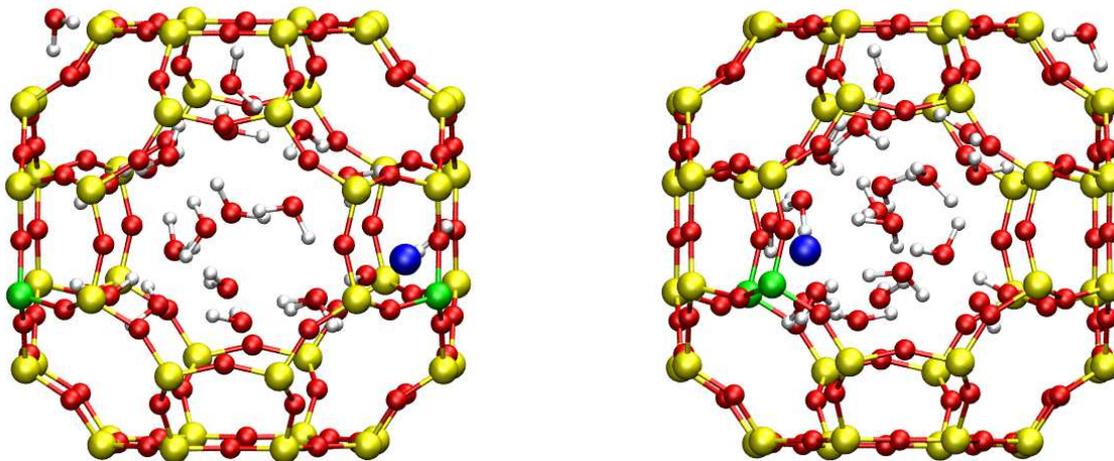


Figure 2.38 : Configuration de la zéolithe LTA à un cation ($\text{NaAlSi}_{23}\text{O}_{48}$) choisie comme configuration initiale de la dynamique moléculaire *ab initio*, vue sous deux angles différentes. La position du cation Na^+ est issue d'une simulation utilisant des potentiels classiques. Le cation sodium est représenté en bleu et l'atome d'aluminium en vert. Le deuxième atome d'aluminium est l'image périodique du premier : la figure présente une cage α complète et donc légèrement plus d'une maille élémentaire.

tions. J'ai donc effectué une exploration combinatoire systématique des répartitions possibles de n atomes Al sur les 24 sites des atomes T vérifiant les contraintes imposées par la règle de Loewenstein. Cette exploration a été faite à l'aide d'un code écrit pour l'occasion, qui explore de manière récursive les répartitions possibles pour un nombre croissant d'atomes, en éliminant au fur et à mesure les distributions violant la règle de Loewenstein ou équivalentes par symétrie à une distribution déjà explorée. Il résulte de cette étude que le nombre maximal d'atomes d'aluminium compatible avec la règle de Loewenstein dans une maille simple (*i.e.* identique à la maille de la structure LTA) est $n = 9$. Ceci correspond à un rapport $\text{Si}/\text{Al} = 1,67$. L'analyse combinatoire révèle également qu'il n'existe que deux répartitions non équivalentes des 9 atomes d'aluminium. Ces deux distributions sont présentées sur la [figure 2.39](#). Bien que n'étant pas cristallographiquement équivalentes, elles ne diffèrent que par la position d'un seul atome d'aluminium (entouré sur la [figure 2.39](#)). Ces deux structures étant très similaires, nous n'en avons par la suite étudié qu'une. Je la noterai sous le nom de Na_9A .

2.4.2 Localisation des cations extra-charpente

Pour comparer ces systèmes à l'eau confinée dans la zéolithe hydrophobe, j'ai étudié le comportement de 20 molécules d'eau adsorbées dans chacune des zéolithes. La localisation des cations Na^+ a été établie par des simulations Monte-Carlo dans l'ensemble canonique. Dans le cas de la zéolithe à un seul cation, le cation se positionne à proximité de l'atome d'aluminium et légèrement décalé par rapport au plan de la fenêtre octogonale. On peut observer sa position sur la [figure 2.38](#). Ce

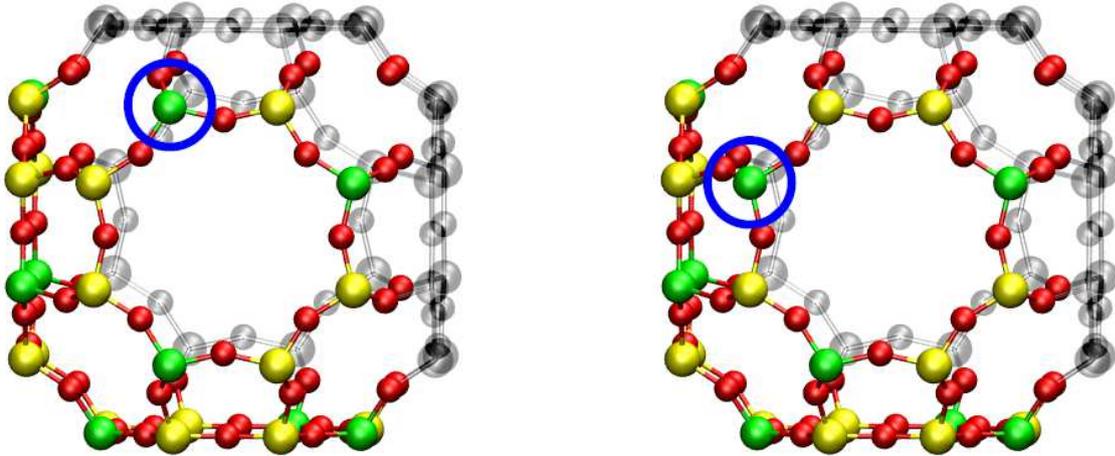


Figure 2.39 : Schéma des deux structures possibles pour la zéolithe $\text{Al}_9\text{Si}_{15}\text{O}_{48}$ de structure LTA. Les deux structures ne diffèrent que par la position d'un atome d'aluminium, entouré en bleu sur la figure. Pour chaque structure, une cage α complète est présentée : seuls les atomes en couleur appartiennent à la maille élémentaire de la structure. Les atomes d'aluminium sont représentés en vert.

site cristallographique a été observé expérimentalement et est connu sous le nom de site $\text{Na}(3)$.^[176] Dans le cas de la zéolithe Na_9A , un seul cation est observé dans ce site $\text{Na}(3)$, comme le montre la figure 2.40. Les huit autres cations sont situés à proximité du centre d'une fenêtre hexagonale, dans un site appelé $\text{Na}(1)$.^[176] Ces cations sont, au cours de la dynamique très peu mobiles.

2.4.3 Interaction de l'eau avec la zéolithe

J'ai utilisé la dynamique moléculaire *ab initio* pour obtenir des informations sur l'interaction entre l'eau confinée et les zéolithes hydrophiles. Je me suis tout particulièrement intéressé aux liaisons hydrogène pouvant exister entre l'eau et la zéolithe, dont nous avons vu précédemment qu'elles sont extrêmement faibles pour les zéolithes hydrophobes. Le tableau 2.12 présente le nombre moyen par molécule d'eau de liaisons hydrogène eau-eau et eau-zéolithe observées au cours de la dynamique *ab initio*. La présence d'une liaison hydrogène est définie selon le même critère géométrique que celui employé pour la zéolithe hydrophobe (voir figure 2.2.3). On peut voir que le nombre de liaisons hydrogène entre l'eau et la zéolithe augmente avec le nombre de cations. Il atteint la valeur 0,74 pour pour la zéolithe Na_9A , soit trois molécules d'eau sur quatre ayant une liaison hydrogène avec la zéolithe.* On notera également que bien que le nombre de liaisons hydrogène eau-eau diminue lorsque l'on passe d'une zéolithe silicée à une zéolithe cationique, le nombre total de liaisons hydrogène établies par chaque molécule d'eau augmente et se rapproche de 2.

Nous avons par ailleurs étudié la stabilité des liaisons hydrogène eau-zéolithe et trouvons que celle-

*On n'observe quasiment pas de molécules d'eau présentant deux liaisons hydrogène avec la zéolithe.

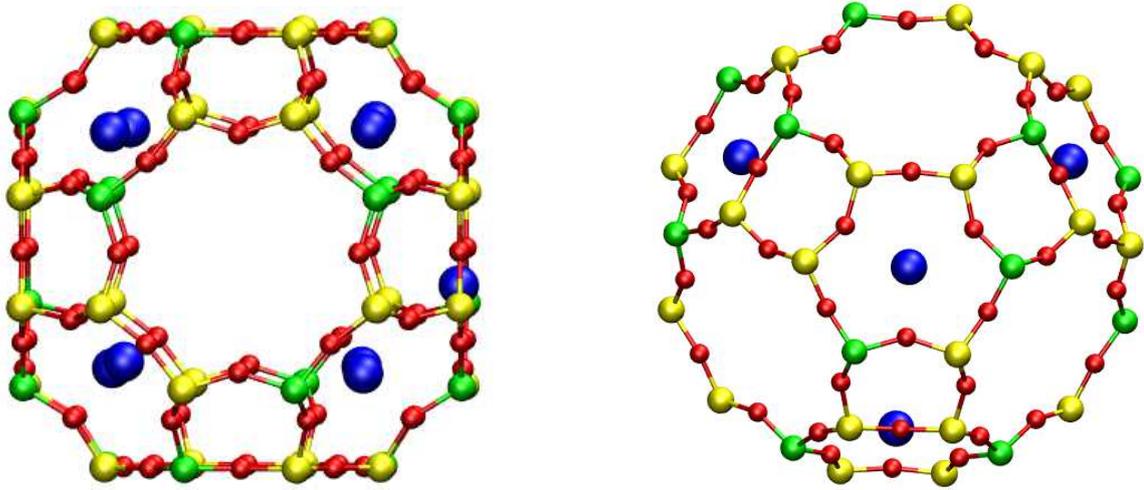


Figure 2.40 : Position des cations Na^+ , représentés en bleu, dans la zéolithe Na_9A hydratée (les molécules d'eau ne sont pas représentées, afin d'alléger la figure). La vue de gauche correspond à une cage α avec 8 cations en site $\text{Na}(1)$ et un cation en site $\text{Na}(3)$ (à droite de la figure). La vue de droite correspond à la moitié d'une cage α vue selon l'axe 111, qui est l'axe qui joint les centres de deux fenêtres hexagonales. On peut observer quatre cations entre site $\text{Na}(1)$, proches du centre des fenêtres hexagonales.

ci augmente avec le nombre de cations (et donc l'affinité pour l'eau) de la zéolithe. La [figure 2.41](#) présente les fonctions $C(t)$ d'autocorrélation de l'existence d'une liaison hydrogène eau-zéolithe pour les différentes zéolithes LTA étudiées. La durée de vie τ des liaisons hydrogène est obtenue à partir de ces courbes en modélisant $C(t)$ comme un déclin exponentiel. La durée de vie de la liaison eau-zéolithe passe de 125 fs pour la zéolithe hydrophobe à 160 fs et 520 fs pour les zéolithes Na_1A et Na_9A , se rapprochant de la durée de vie de la liaison hydrogène eau-eau ($\simeq 1,5$ ps). Cette augmentation de durée de vie traduit le fait que la liaison hydrogène eau-zéolithe devient plus forte lorsque le nombre d'atomes d'aluminium dans la zéolithe augmente. Cette évolution graduelle de l'affinité de l'eau pour la zéolithe lorsque le rapport Si/Al est diminuée peut être expliquée par la modification de la densité électronique entourant les atomes d'oxygène de la zéolithe : plus il y a d'atomes de silicium substitués par des atomes d'aluminium, plus celle-ci est forte. Une analyse plus poussée de la liaison hydrogène eau-zéolithe Na_9A , reposant sur le calcul du tenseur de polarisabilité atomique moyen de l'hydrogène (voir [figure 2.2.3](#)) est en cours.

2.4.4 Dipôle de l'eau

La dynamique moléculaire *ab initio* permet de décrire l'évolution du dipôle de l'eau confinée en fonction du nombre de cations de la zéolithe. La [figure 2.42](#) présente la distribution du moment dipolaire de l'eau confinée dans les cages α des différentes zéolithes étudiées. On peut voir que le dipôle de l'eau confinée est faiblement modifié par la présence d'aluminium dans la structure zéolithique et de cations extra-charpente. Lorsque le nombre de cations présents augmente, la

zéolithe	liaisons H eau-eau		liaisons H eau-zéolithe		toutes liaisons H par H ₂ O
	total	par H ₂ O	total	par H ₂ O	
silicée	30,8	1,54	4,1	0,21	1,75
Na ₁ A	27,2	1,43	7,1	0,37	1,80
Na ₉ A	22,9	1,21	14,0	0,74	1,95

Tableau 2.12 : Nombre de liaisons hydrogène eau-eau et eau-zéolithe pour 19 molécules d'eau confinées dans la cage α de zéolithes LTA de différents rapports Si/Al. Pour chaque type de liaison hydrogène, le nombre moyen de liaisons observées est présenté, ainsi que le nombre de liaisons par molécule d'eau.

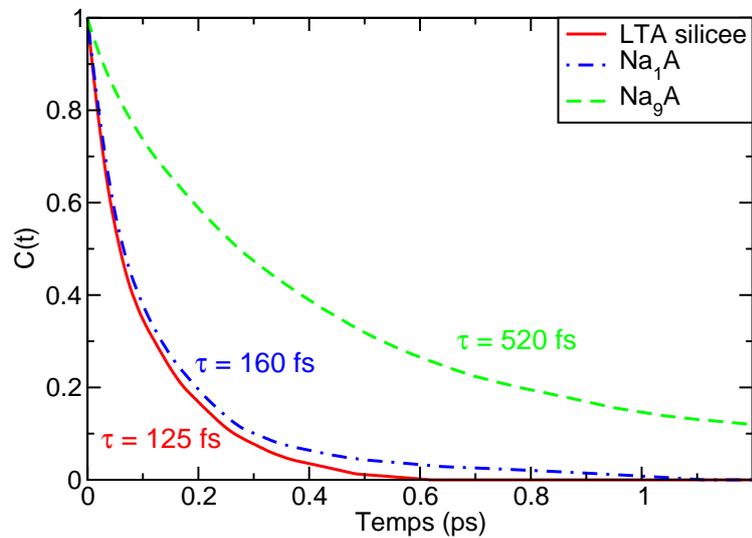


Figure 2.41 : Fonction d'autocorrélation $C(t)$ de l'existence d'une liaison hydrogène eau-zéolithe (voir la définition à la section 2.3.6), pour l'eau confinée dans les différentes zéolithes de structure LTA. Les temps τ indiqués sur la figure sont les durées de vie des liaisons eau-zéolithe pour chaque zéolithe, extrait par ajustement de $C(t)$ à une fonction exponentielle.

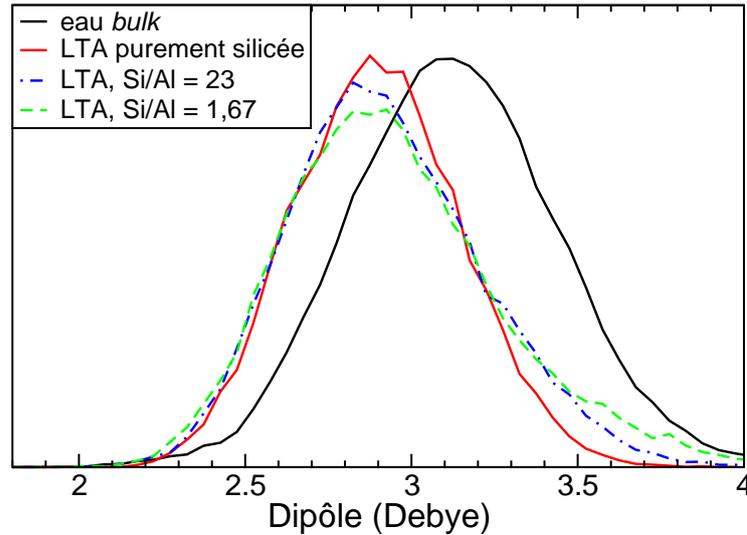


Figure 2.42 : Distribution du dipôle de l'eau confinée dans les cages α des zéolithes de structure LTA et de rapport Si/Al différents : Si/Al = ∞ (—), Si/Al = 23 (Na_1A , ···) et Si/Al = 1,67 (Na_9A , - - -). La distribution du dipôle de l'eau *bulk* est également présentée (—).

distribution s'élargit légèrement pour les grandes valeurs de $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ et le dipôle moyen augmente donc un peu. Il passe de 2,90 D pour l'eau confinée dans la LTA purement silicée à 2,94 D pour la Na_9A . Ces résultats peuvent être comparés aux simulations effectuées par Shirono *et al.* [171] Ceux-ci étudient l'adsorption d'eau dans la zéolithe Na-LSX, qui est une zéolithe de structure FAU et de rapport Si/Al égal à 1, par des simulations de dynamique moléculaire classique utilisant un modèle d'eau polarisable. Ils observent que le dipôle moyen des molécules d'eau peut atteindre, voire dépasser le dipôle de l'eau *bulk* décrite par ce même modèle (2,83 D). Bien que nous observions comme Shirono *et al.* une augmentation du dipôle de l'eau en fonction du nombre de molécules adsorbées (comme décrit à la section 2.3.5), le dipôle de l'eau confinée n'atteint pas dans nos simulations *ab initio* la valeur de l'eau *bulk*, même lorsque de nombreux cations extra-charpente sont présents. L'augmentation du dipôle de l'eau semble donc très largement due à la polarisation des molécules d'eau par leurs voisines. Dans une zéolithe dont les pores sont plus grands que la LTA, comme les faujasites Na-LSX, le dipôle de l'eau confinée sera plus élevé (à condition que le nombre de molécules d'eau soit suffisant). La polarisation due au champ créé par la zéolithe et les cations extra-charpente semble au final assez faible.

Chapitre 3

L'électron hydraté en milieu confiné

Dans l'objectif d'aider, par la simulation moléculaire, à la compréhension des phénomènes liés à la radiolyse en milieu confiné, il est important d'étudier le comportement de l'électron hydraté. Celui-ci est en effet l'une des espèces primaires de la radiolyse et ses propriétés et sa réactivité en milieu confiné sont encore peu connues. J'ai présenté, au chapitre précédent, mes travaux sur l'effet du confinement sur l'eau dans différentes zéolithes de structure et d'affinité pour l'eau différentes. En utilisant les mêmes matériaux confinants, je présente ici les résultats des simulations de dynamique mixte classique-quantique effectuées afin de décrire l'effet du confinement sur l'électron hydraté. Je commencerai par quelques généralités sur l'électron hydraté et la radiolyse en milieu confiné, avant d'exposer mes résultats concernant les zéolithes silicées puis cationiques. Je conclurai en décrivant le travail actuellement en cours et les perspectives à court terme.

3.1 L'électron hydraté dans l'eau liquide et l'eau confinée

3.1.1 Présentation de l'électron hydraté

Introduction et historique : L'électron solvaté est une espèce élémentaire transitoire des plus singulières. On peut le voir en première approximation comme une charge élémentaire négative localisée dans une cavité formée par des molécules de solvant. Il peut être présenté comme le plus simple des anions (et des radicaux) et possède une grande réactivité, étant un réducteur puissant. Il présente cependant des propriétés structurales et dynamiques assez différentes des anions monoatomiques car il est constitué d'une charge négative diffuse et ne possède pas de noyau. Présent dans une grande variété de phénomènes chimiques ou biologiques, l'électron solvaté a suscité beaucoup d'intérêt et fait l'objet de nombreuses études, générant parfois de vives controverses. De nombreux aspects de ses propriétés physico-chimiques sont encore mal compris.

L'existence d'un électron excédentaire, entouré de molécules de solvant et se comportant comme un anion, a été suggérée pour la première fois par Kraus en 1904 afin d'expliquer le comportement

des solutions de métaux alcalins dans l'ammoniac liquide. Davy et Weyl avaient observé (respectivement en 1808 et 1864) que ces solutions avaient une couleur bleue très intense et des propriétés réductrices. Kraus montra que la conductivité de ces solutions était due à une charge négative de mobilité plus grande que celle des anions, qu'il attribua à un électron solvaté. L'existence d'un électron solvaté dans l'eau (que l'on appelle alors « électron hydraté ») fut ensuite proposée par Stein en 1952 pour expliquer le blanchissement de solutions aqueuses de bleu de méthylène irradiées en présence de CO_2 . En 1962, Hart et Boag mesurèrent le spectre d'absorption de l'électron solvaté dans l'eau et différentes solutions aqueuses^[177] par radiolyse impulsionnelle microseconde. Dans l'eau pure, le spectre UV-visible de l'électron est une bande large et sans structure centrée autour de 720 nm. L'électron hydraté a depuis fait l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques, concernant notamment ses propriétés physico-chimiques dans différents solvants, l'évolution de ses caractéristiques en fonction de la température, de la pression, du pH ou de la force ionique de la solution, ou encore sa réactivité face à de nombreuses autres espèces.

Je présenterai dans les paragraphes suivants les techniques expérimentales de génération de l'électron solvaté ainsi que ses principales caractéristiques physico-chimiques. Pour une introduction générale sur l'électron solvaté plus détaillée que ces quelques paragraphes, on pourra se reporter à la référence [178] et aux articles qui y sont cités.

Génération expérimentale de l'électron hydraté : Il existe plusieurs moyens de former l'électron hydraté, dont les deux plus importants sont la radiolyse et la photolyse. La radiolyse consiste à déposer dans le système de l'énergie sous forme d'un rayonnement ionisant, afin d'arracher des électrons aux molécules présentes. Le rayonnement ionisant peut être constitué de rayons X ou γ , ou encore de particules accélérées. Lorsqu'il interagit avec une solution aqueuse, il provoque une excitation ou une ionisation des molécules d'eau : $\text{H}_2\text{O} \rightsquigarrow \text{H}_2\text{O}^*$, $\text{H}_2\text{O}^{+\bullet} + \text{e}^-$. L'électron éjecté lorsqu'une molécule d'eau est ionisée va ensuite exciter et ioniser à son tour d'autres molécules d'eau, en perdant de l'énergie. On observera donc autour de la trajectoire des particules ionisantes des grappes formées par les ionisations en cascade. Les électrons éjectés avec une énergie inférieure à l'énergie d'ionisation de l'eau vont eux se recombiner avec les cations de leur voisinage ou, s'il n'y a pas de cation dans leur proche voisinage, se solvater en orientant les molécules de solvant autour d'eux, formant ainsi l'électron hydraté. Le processus de cette solvation est complexe mais on sait que la solvation d'un électron thermalisé (*i.e.* d'énergie insuffisante pour exciter une molécule d'eau) prend moins d'une picoseconde. Parallèlement à la formation de l'électron solvaté, la radiolyse de l'eau produit de nombreuses espèces transitoires parmi lesquelles on citera H^\bullet , HO^\bullet et H_2O_2 .

La photolyse est une autre méthode permettant de former l'électron solvaté, qui repose sur l'utilisation d'un faisceau intense de lumière pour éjecter les électrons des molécules du milieu. Les sources lumineuses utilisées à cette fin sont les lampes à décharge (on parle alors de photolyse éclair) et les lasers (photolyse laser). Les photons de l'impulsion lumineuse doivent avoir une énergie suffisante pour détacher l'électron de la molécule choisie, par exemple un anion comme les anions bromure ou iodure. Il est également possible de générer l'électron hydraté par ionisation multiphotonique de l'eau elle-même, ce qui nécessite des impulsions laser de grande intensité.

Dans la photolyse, et par opposition à la radiolyse, le dépôt d'énergie et la distribution des espèces transitoires créées sont homogènes. Enfin, notons que le développement, depuis les années 1980, de chaînes laser femtoseconde a permis d'obtenir des spectres d'absorption résolus en temps et d'étudier la dynamique de solvatation et la cinétique d'évolution de l'électron hydraté dans différents systèmes (conditions thermodynamique, présence de solutés et effets de concentration, etc.).

Principales propriétés physico-chimiques : La première des propriétés physico-chimiques de l'électron solvaté, historiquement comme par son rôle clé dans les études expérimentales, est son spectre d'absorption optique. Il est caractéristique de cette espèce et est la principale source d'information expérimentale sur l'électron solvaté. La position de son maximum et sa largeur dépendent fortement du solvant, et en particulier de la nature de celui-ci (polaire, associé, apolaire, etc.), allant du bleu visible au proche infrarouge. Dans l'eau pure et aux conditions ambiantes, le spectre d'absorption de l'électron solvaté se présente comme une bande large et sans structure interne, centrée sur 720 nm (soit 1,7 eV ; voir [figure 3.1](#)). Il est aujourd'hui couramment admis que ce spectre résulte de transitions entre l'état électronique fondamental de l'électron solvaté (état de symétrie sphérique s) et les trois premiers états excités, également localisés dans la cavité de solvant, qui sont de symétrie p . Le spectre de l'électron solvaté dépend des conditions thermodynamiques du système (température et pression) ainsi que de la présence de solutés dans l'eau. J'ai étudié ces variations au cours de ma thèse, et elles sont présentées en détail dans [l'annexe A](#).

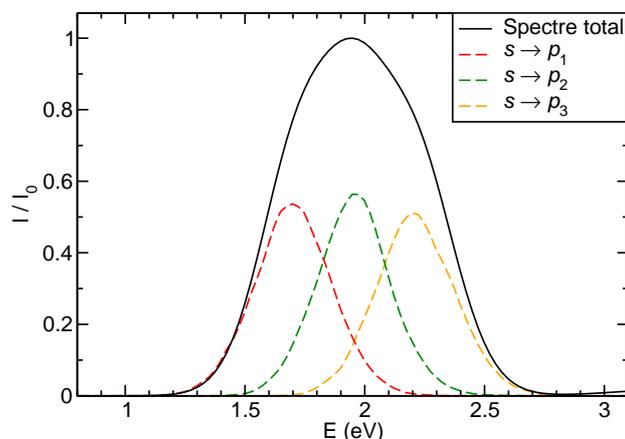
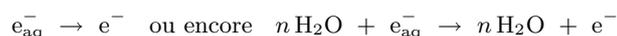


Figure 3.1 : Spectre d'absorption UV-visible de l'électron solvaté dans l'eau liquide, issu d'une simulation QCMD et normalisé. Les trois composantes de la bande d'absorption, qui correspondent aux transitions de l'état fondamental vers les trois premiers états excités (de symétrie p), sont présentées en pointillés.

L'électron hydraté est une espèce transitoire très réactive, principalement impliquée dans des réactions de réduction. Son efficacité en tant que réducteur peut être mesurée par son potentiel standard d'oxydoréduction, $E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{e}_{\text{aq}}^-) \simeq -2,87 \text{ V}$ par rapport à l'électrode à hydrogène.* De

*Le couple dans lequel est impliqué l'électron hydraté e_{aq}^- est pour le moins original. Il a en effet pour demi-équation :



très nombreuses réactions de réduction par l'électron solvaté de composés neutres ou radicalaires ont été étudiées. La plupart des cations métalliques sont réduits par l'électron hydraté, à l'exception notable des alcalins, alcalino-terreux et de quelques lanthanides. La réduction d'un cation par l'électron solvaté a été effectuée dès 1955 par radiolyse d'une solution aqueuse de sulfate d'argent.^[179] Dans certains cas, comme pour le cation Ag^+ , la réduction formant l'atome neutre de métal peut être suivie d'une coalescence, formant alors des agrégats Ag_m^{n+} .

Une troisième propriété d'intérêt concerne la mobilité de l'électron solvaté. Il a été montré que celle-ci, accessible expérimentalement par des mesures de conductivité résolues en temps, est corrélée à la viscosité du solvant. Cette dépendance à la viscosité du solvant indique que le déplacement de l'électron solvaté dans la solution se fait par un processus de diffusion, et non pas sauts ou par effet tunnel. Le coefficient de diffusion de l'électron hydraté dans l'eau, aux conditions ambiantes, est de $4,9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Il est environ deux fois plus élevé que le coefficient de diffusion de l'eau ($D(\text{H}_2\text{O}) \simeq 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Enfin, il existe de nombreuses propriétés de l'électron solvaté pour lesquelles il n'existe ni détermination expérimentale directe ni consensus entre les différents modèles théoriques et méthodes de simulation. Le processus de solvatation de l'électron thermalisé est un exemple de sujet encore débattu. La structure de solvatation de l'électron hydraté elle-même est encore mal connue. Différentes analyses de résultats expérimentaux sur des systèmes proches donnent des valeurs différentes pour le nombre de molécules d'eau entrant dans la couche de solvatation de l'électron ou pour le rayon de la cavité dans laquelle l'électron est localisé.

3.1.2 L'électron solvaté en milieu confiné

Radiolyse en milieu confiné : L'action des rayonnements ionisants sur les espèces moléculaires confinées dans un matériau poreux varie selon le matériau considéré, le taux de remplissage de ses pores et la nature des rayonnements. Le comportement sous irradiation de nombreux matériaux a été étudié expérimentalement, et notamment de matrices silicées présentant différentes géométries et fonctionnalisations.^[180] L'ionisation de la silice par éjection d'un électron produit un trou positif. Selon la distance à laquelle l'électron est éjecté, la paire électron-trou peut se recombiner ou les deux espèces peuvent migrer vers la surface du matériau ou ses défauts de structure. Il a été montré que l'irradiation de la silice induit une production de dihydrogène,^[181, 182] issu de la rupture de liaisons OH des groupes silanols pour laquelle plusieurs mécanismes ont été proposés.^[183, 184]

Les conséquences des rayonnements ionisants ont également été étudiées expérimentalement dans le cas de molécules adsorbées ou greffées à la surface des pores. S'il existe une importante littérature concernant les molécules, notamment organiques, adsorbées en faibles quantités (de quelques molécules à une couche simple) sur la surface interne des pores, les publications portant sur les phases liquides confinées sont moins nombreuses. Dans ce dernier cas, le rayonnement interagit avec le matériau et avec le liquide, et le dépôt d'énergie dans le système est complexe. Plusieurs

modèles ont été proposés pour expliquer le transfert d'énergie du matériau vers le liquide. Dans le cas de l'eau confinée dans les pores d'un matériau, les modèles et les résultats expérimentaux montrent que l'énergie est principalement déposée dans l'eau et que, de plus, le transfert énergétique du matériau vers l'eau est très efficace.^[185, 186] Ce résultat, important dans la perspective de l'entreposage des déchets radioactifs dans des matrices cimentaires, a fait l'objet d'études récentes par Rotureau *et al.* dans des verres de type Vycor et des silices mésoporeuses.^[186, 185, 187] Celles-ci ont permis de mettre en évidence un transfert de charge de la silice vers l'eau confinée, cause des rendements radiolytiques élevés observés pour les radicaux hydroxyle, l'électron solvaté et le dihydrogène. Enfin, il a été montré que les cinétiques de réaction de l'électron hydraté dans ces mésopores sont peu modifiées par rapport à l'eau *bulk*.^[186]

Radiolyse de l'eau confinée dans des zéolithes : L'étude du comportement des zéolithes sous irradiation commence en 1965, lorsque Kasai montre que l'irradiation γ de la zéolithe NaY donne à celle-ci une coloration rose, attribuée à des électrons piégés par des agrégats de cations sodium.^[188] Il faut néanmoins attendre les années 1990 pour que le développement des techniques de radiolyse pulsée permette d'observer plus en détail le comportement des zéolithes sous irradiation. Nakashima *et al.* étudièrent la production radiolytique de dihydrogène gazeux dans les zéolithes de type A et les faujasites NaY hydratées.^[189, 190] Ils montrèrent que celle-ci est modifiée par la présence de la zéolithe et que le rendement radiolytique du dihydrogène est plus élevé que dans l'eau liquide *bulk*.

Le comportement de l'électron hydraté dans l'eau confinée dans des pores de zéolithes a été peu étudié expérimentalement. La mesure des spectres d'absorption optique de ces systèmes hétérogènes est en effet difficile, la zéolithe étant un matériau opaque aux rayonnements du domaine visible. Deux groupes ont sondé expérimentalement les caractéristiques de l'électron hydraté dans ces conditions ; je présente ici brièvement leurs observations. J. K. Thomas et coll. (University of Notre-Dame, Indiana) publièrent entre 1995 et 1998 plusieurs études sur le comportement de l'électron créé par ionisation des différentes zéolithes.^[191, 192, 193] L'électron est alors caractérisé par son spectre d'absorption UV-visible, obtenu sur un disque mince de poudre compactée, ainsi que par spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (ou RPE). Thomas et coll. ont étudié l'effet des rayonnements ionisants sur des zéolithes hydratées de structure faujasite (NaX et NaY), pour des rapports Si/Al allant de 2,5 à 1 et pour différents remplissages des pores. Ils observent l'existence de deux types d'électrons, qu'ils nomment « électron solvaté par un agrégat d'eau » et « électron piégé par un agrégat de cations ». L'électron solvaté par l'eau présente des caractéristiques spectrales similaires à l'électron hydraté dans l'eau *bulk*, tandis que l'électron piégé par les cations correspond à des agrégats de formule Na_4^{3+} et Na_3^{2+} . Pour les forts remplissages en eau, seul l'électron solvaté par l'eau est observé, tandis qu'aux faibles remplissages (et pour la zéolithe anhydre) l'électron est exclusivement piégé par les cations sodium. Enfin, ils ont étudié la réactivité de ces deux types d'électrons et analysé ces valeurs pour proposer un coefficient de diffusion de l'électron solvaté par l'eau dans les pores de la zéolithe.

Enfin, pour conclure cette présentation des résultats expérimentaux de radiolyse de l'eau confinée dans des pores de zéolithe, citons les travaux plus récents de V. de Waele (du Laboratoire de

chimie physique). De Waele *et al.* ont étudié le processus de réduction radiolytique du cuivre présent comme cation extra-charpente de zéolithes FAU et LTL.* Cette réaction conduit à des agrégats nanométriques Cu_m^{n+} dont la taille et la charge dépend de la zéolithe étudiée.^[194] Dans ces travaux, le spectre de l'électron hydraté dans les pores de zéolithe est obtenu grâce à l'utilisation de suspensions colloïdales de nanocristaux de zéolithe, rendant ainsi la solution transparente dans le domaine UV-visible.

3.2 Modélisation de l'électron hydraté confiné

3.2.1 Pourquoi la dynamique mixte classique-quantique pour simuler l'électron solvaté ?

L'électron solvaté est une espèce qui, de part sa nature même, nécessite un traitement quantique. Il est certes possible d'imaginer un modèle classique permettant de décrire certaines propriétés de l'électron solvaté, comme la structure de solvation et sa dynamique diffusionnelle, dans un ensemble restreint de conditions thermodynamiques.[†] Néanmoins, le calcul de propriétés touchant à sa structure électronique dans l'état fondamental et les états excités, comme son spectre d'absorption UV-visible ou sa réactivité face à d'autres espèces chimiques, ainsi que la compréhension microscopique de son comportement nécessitent eux un calcul au moins partiellement quantique. Alors que ces dernières années ont montré un réel engouement de la communauté pour les méthodes de dynamique moléculaire *ab initio*, il me semble bon de reprendre ici les points qui font, à mon avis, de la simulation mixte classique-quantique une technique aujourd'hui sans alternative pour étudier l'électron solvaté, en m'appuyant sur les résultats de la littérature ou sur de courtes simulations que j'ai effectuées.

Calculs quantiques sur une structure figée : Tout d'abord, partons des simulations déjà publiées dans la littérature. Des nombreux points de vue avec lesquels la simulation numérique de l'électron solvaté dans l'eau a été abordée, celui qui utilise la description la plus poussée de la structure électronique du système consiste à étudier les agrégats neutres et anioniques de molécules d'eau. Un certain nombre de calculs poussés de chimie quantique ont été publiés sur ce sujet (voir les réf. [195], [196], [197] et les articles cités dans la réf. [198]) variant par le nombre de molécules d'eau considérées, la qualité du traitement quantique et la forme des agrégats choisis. Il a été mis en évidence que, dans ces agrégats, l'électron excédentaire peut être délocalisé sur la surface de l'agrégat (*surface-bound state*) ou être piégé à l'intérieur (*interior-bound state*). L'énergie relative de ces deux types d'état dépend du nombre de molécules d'eau et de la configuration de l'agrégat. L'état où l'électron excédentaire est piégé à l'intérieur de l'agrégat est considéré comme un précurseur de l'électron hydraté. Néanmoins, ces simulations sont d'une utilité limitée pour décrire les propriétés de l'électron solvaté en phase condensée et à température non nulle.

*La structure LTL est formée de pores cylindriques non connectés entre eux.

[†]Un exemple simple d'un tel modèle pourrait, par exemple, être constitué d'un centre de force Lennard-Jones possédant une charge négative gaussienne relativement étendue, et d'une masse faible ajustée de manière à reproduire la diffusion de l'électron.

Un des moyens de remédier à ce problème consiste à effectuer une simulation moléculaire de l'électron hydraté, en utilisant un modèle classique^[199] ou mixte classique-quantique,^[101] pour générer un ensemble de configurations représentatives du solvant entourant l'électron. On peut alors effectuer sur ces configurations figées des calculs *ab initio* et moyenner les propriétés calculées pour chacune des configurations. Cette méthode permet, sur le principe, d'allier l'exploration de l'espace des phases du système avec une description quantique de l'interaction de l'électron avec les molécules de solvant qui l'entourent. Elle permet effectivement de calculer des grandeurs qui ne sont pas accessibles par un simple traitement mixte à un électron actif (spectroscopie vibrationnelle des molécules solvantant l'électron, spectroscopie de résonance paramagnétique électronique, ...) et de prendre en compte explicitement les effets multiélectroniques qui ne sont traités qu'implicitement par la dynamique QCMD. Malgré ces avantages, il convient de ne pas oublier que ces propriétés sont calculées sur les configurations issues d'une description différente du système, et sont différentes de celles que l'on obtiendrait si le système était intégralement décrit par des calculs quantiques. De plus, cette méthode de simulation ne permet pas d'étudier les propriétés structurales ou dynamiques du système.

Difficultés de la dynamique moléculaire *ab initio* de l'électron solvatoé : Bien que la dynamique moléculaire *ab initio* soit désormais une méthode de simulation moléculaire très utilisée, le seul article de dynamique *ab initio* de l'électron hydraté publié à ce jour est à ma connaissance une étude de Boero *et al.* en 2003.^[200] Dans cette étude, Boero rapporte les résultats d'une dynamique moléculaire Car-Parrinello de l'électron solvatoé dans l'eau (dans les conditions standard et dans de l'eau supercritique). Le système est décrit en utilisant la DFT dans une base d'ondes planes, avec la fonctionnelle d'échange-corrélation BLYP. Bien qu'il y ait un accord qualitatif entre la densité d'états du système simulé et le spectre d'absorption expérimental, les propriétés de solvation calculées sont assez différentes de l'image habituelle de l'électron solvatoé. Par exemple, la durée de vie des cavités qui le solvatoent est de l'ordre ~ 50 fs, ce qui correspond à l'ordre de grandeur des temps de réorientation moléculaire des molécules d'eau et indique une interaction très faible entre l'électron et les molécules d'eau. Ces résultats semblent peu compatibles avec les données expérimentales de spectroscopie Raman de l'eau entourant l'électron hydraté,^[99, 100] qui montrent que l'électron a un fort effet sur les modes de vibration et de pliage des molécules d'eau qui l'entourent. L'article d'origine ne donnant aucun détail sur la diffusion de l'électron au cours de la simulation, j'ai effectué une simulation dans des conditions strictement identiques. Il apparaît que l'électron se déplace très rapidement dans le système. Il est impossible, au vu du court temps total de simulation, de définir un coefficient de diffusion. Cependant, la distance carré moyenne parcourue par l'électron dans cette simulation est beaucoup plus grande que ce que l'on peut obtenir par une simulation mixte classique-quantique, connue pour donner un coefficient de diffusion de l'électron solvatoé en bon accord avec la valeur expérimentale.^[89, 201]

La dynamique Car-Parrinello/DFT en ondes planes donne donc des résultats peu satisfaisants, tandis que des calculs statiques utilisant la DFT sur une base atomique étendue peuvent décrire raisonnablement un certain nombre de propriétés de l'électron solvatoé. Parmi les raisons pouvant être avancées pour expliquer cela, des simulations supplémentaires ont permis de mettre hors de cause les facteurs suivants :

- Une première raison serait le rôle de l'approximation de Born-Oppenheimer et l'insuffisance d'une dynamique adiabatique. Cependant, plusieurs études (y compris celles effectuées au laboratoire) ont montré que la dynamique Born-Oppenheimer adiabatique de l'électron solvaté permet d'en décrire les caractéristiques principales de manière satisfaisante.*
- La mauvaise description du système pourrait également être due à la technique de la dynamique Car-Parrinello, qui communiquerait une énergie cinétique trop grande aux électrons de masse fictive μ . Deux arguments permettent d'écarter cette hypothèse. Tout d'abord, une simulation de dynamique Car-Parrinello dans laquelle le système électronique est thermostaté (*i.e.* que son énergie cinétique excédentaire lui est régulièrement ôtée) présente quand même une trop grande mobilité de l'électron. Par ailleurs, une dynamique Born-Oppenheimer (tous les autres paramètres étant identiques par ailleurs) présente également ce défaut.
- Enfin, la mauvaise description de l'électron peut venir de l'utilisation d'une base d'ondes planes, qui peut avoir tendance à favoriser les états électroniques très délocalisés. De nouvelles simulations avec une énergie de cutoff passée de 70 Ry à 90 Ry n'ont pas amélioré la situation, ce qui tend à contredire cette hypothèse. Par ailleurs, des simulations de DFT en base atomique sont prévues afin d'exclure définitivement ce facteur.

Une fois toutes ces facteurs exclus, il devient clair que la cause de la mauvaise description de l'électron solvaté dans les tentatives de dynamique *ab initio* effectuées jusqu'à présent est probablement la mauvaise description du système par la fonctionnelle BLYP. Il est connu que les fonctionnelles hybrides, qui incluent un terme d'échange Hartree-Fock (voir [section 1.2.4](#)) décrivent mieux l'eau liquide aux conditions ambiantes que les fonctionnelles à correction de gradient, dont fait partie BLYP.^[31] Néanmoins, les fonctionnelles hybrides présentent des coûts de calculs très importants.[†] De plus, l'électron hydraté est un système à couche ouverte, nécessitant l'utilisation du traitement *spin-unrestricted* de la DFT, qui est à peu près deux fois plus coûteux en mémoire et temps de calcul qu'un traitement ne prenant pas en compte le spin. Il n'est donc pas possible aujourd'hui, avec les ressources dont nous disposons, de confirmer qu'une dynamique *ab initio* utilisant une fonctionnelle hybride comme B3LYP décrirait correctement l'électron. Tout au plus pouvons-nous constater que, sur une configuration figée, la fonctionnelle B3LYP améliore la localisation de l'électron solvaté.

La force de la dynamique mixte classique-quantique : La nécessité d'un traitement quantique de l'électron solvaté, les limites des calculs sur des structures figées et l'impossibilité actuelle d'effectuer une dynamique moléculaire *ab initio* de l'électron solvaté confortent l'intérêt de la dynamique mixte classique-quantique pour l'étude de ce système. De par la nature du système étudié, elle a le plus souvent été utilisée avec un seul électron actif (ou deux, lorsque Schartz et coll. s'intéressent au diélectron solvaté^[202]). La taille réduite de ce cœur quantique permet une description très efficace du système. Ceci permet à son tour une très grande statistique dans

*Ceci est vrai pour la dynamique de l'état fondamental de l'électron, mais pas pour les phénomènes faisant intervenir explicitement la dynamique dans des états excités, comme la génération de l'électron solvaté par photo-éjection.

[†]D'après Mundy *et al.*,^[31] une picoseconde de dynamique Car-Parrinello de 32 molécules d'eau utilisant une fonctionnelle hybride nécessite 80 heures de calcul sur 36 processeurs et un réseau de communication très rapide, lorsque l'on utilise une version du code CPMD^[34] spécialement optimisée à cette occasion par les auteurs.

l'exploration de l'espace des phases, qui est critique pour comprendre certaines propriétés de l'électron solvaté. La dynamique mixte classique-quantique a ainsi montré sa capacité à décrire, en plus de la structure et du spectre d'absorption de l'électron solvaté,^[89] de nombreux phénomènes comme sa réactivité face à différents cations,^[203, 204, 205] l'évolution de ses caractéristiques dans des conditions thermodynamiques variées^[86, 206, 207] et sa photo-excitation et la relaxation du solvant qui s'ensuit.^[208]

Enfin, j'aimerais conclure cette section sur une perspective. Malgré l'essor actuel des approches QM/MM utilisant la DFT pour décrire le cœur quantique, cette technique n'a pas encore été employée (à ma connaissance) pour étudier l'électron solvaté. Au vu de l'importance du recouvrement de l'orbitale de l'électron excédentaire avec les orbitales des molécules d'eau qui l'entoure, je pense qu'il y aurait beaucoup à apprendre de la simulation d'un cœur quantique comprenant quelques molécules d'eau autour de l'électron hydraté, décrit par des fonctionnelles hybrides et entouré de molécules d'eau traitées classiquement. Une telle méthode de simulation, plus coûteuse que la dynamique mixte à un électron actif, permettrait néanmoins d'augmenter le champ des propriétés physiques accessibles.

3.2.2 Dynamique QCMD en milieu confiné

Au cours de ma thèse, j'ai adapté la méthode de simulation QCMD et étendu le code initialement développé par Cédric Nicolas pour lui permettre de traiter le cas d'un électron hydraté présent dans les pores d'une zéolithe. Je décrirai rapidement dans cette partie les modifications qui ont été apportées, tant en termes de modèle et de paramètres d'interaction qu'en termes d'implémentation, afin d'expliquer brièvement les modifications qui ont rendu possible l'utilisation de la méthode sur ces systèmes complexes.

Description des interactions du système : La simulation par dynamique moléculaire mixte classique-quantique de l'électron hydraté confiné dans la zéolithe nécessite la prise en compte des nombreuses interactions qui décrivent le système. Nous combinons pour ce faire les modèles et potentiels d'interaction simples ayant déjà fait leurs preuves sur des systèmes proches. Nous utilisons autant que possible des potentiels aisément transférables à d'autres systèmes, suivant ainsi la même philosophie que la méthode de simulation QCMD elle-même : utiliser le niveau de description le moins complexe possible qui soit compatible avec les phénomènes physico-chimiques dominant le comportement du système. La description de la zéolithe et des espèces classiques adsorbées (eau et cations) est la même que celle utilisée au chapitre précédent pour les simulations d'eau classique (section 2.2.1). L'interaction entre l'électron solvaté et les molécules adsorbées est décrite de la même manière que dans l'eau *bulk*. L'interaction électron-eau est décrite par un pseudopotentiel local développé par Turi et Borgis^[98] (voir la section 1.4.3). Les pseudopotentiels d'interaction électron-cation ont été eux réoptimisés au cours de ma thèse, comme expliqué dans l'annexe (section A.1).

Deux points nécessitent néanmoins une attention particulière. Le premier concerne l'interaction de l'électron excédentaire avec la zéolithe. Il est nécessaire de décrire celle-ci pour pouvoir effectuer

une dynamique QCMD de l'électron hydraté confiné. La prise en compte de cette interaction, *a priori* complexe, est ici grandement simplifiée par le fait que nous nous intéressons à l'électron solvaté par l'eau confinée : nous ne nous attachons pas à décrire le transfert d'énergie de la zéolithe vers l'eau adsorbée, ni à étudier l'électron localisé sur la charpente zéolithique. De plus, l'électron interagit principalement avec les atomes d'oxygène de la zéolithe (qui en tapissent la surface), et cette interaction est donc principalement répulsive. Pour ces raisons, nous avons pris pour hypothèse que les termes non locaux de l'interaction électron-zéolithe sont faibles et nous avons utilisé le potentiel d'interaction électron-zéolithe le plus simple qui soit : un potentiel électrostatique. L'électron interagit donc avec la zéolithe comme si celle-ci était un ensemble de charges ponctuelles placées sur chaque atome de la structure. La valeur de ces charges a été prise égale à celles utilisées pour décrire l'interaction eau-zéolithe, qui ont été validées sur une large gamme de phénomènes physiques.^[137, 117, 116, 131]

Enfin, le second point délicat est la description des interactions électron-cation dans les zéolithes cationiques. En effet, les zéolithes étudiées expérimentalement et celles que nous étudierons en simulation (telles que les faujasites Na_{32}Y et Na_{52}Y) présentent un nombre important de cations par maille. Il est alors nécessaire de décrire l'interaction de l'électron excédentaire avec plusieurs cations proches, ce qui n'était pas le cas dans l'eau *bulk* où un seul cation était considéré. Ce problème à plus de deux corps est loin d'être simple à résoudre. Nous avons choisi d'évaluer, au cours de ma thèse, les résultats donnés par le choix d'un simple pseudopotentiel additif. L'interaction de l'électron avec k cations de position $\{\mathbf{R}_i\}_{1 \leq i \leq k}$ est alors décrite par un pseudopotentiel

$$\hat{V}_{\text{cations}}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_k) = \sum_{1 \leq i \leq k} \hat{V}_{\text{e}^-/\text{cat}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$$

où $\hat{V}_{\text{e}^-/\text{cat}}$ est le pseudopotentiel représentant l'interaction de l'électron avec un seul cation, optimisé comme décrit dans la [section A.1](#). Cette approximation n'est pas anodine et nous verrons qu'elle montre ses limites dans certains des systèmes étudiés. Elle nous permet néanmoins d'obtenir un point de départ et de diagnostiquer les situations dans lesquelles une amélioration est nécessaire.

Implémentation — utilisation de grilles : Afin de diminuer le temps de calcul des simulations utilisant une zéolithe rigide comme matériau confinant, on peut améliorer l'efficacité du calcul des interactions avec la zéolithe. En effet, il est possible pour cela de pré-calculer, en un certain nombre de points de l'espace, l'interaction de chacun des types de centre de force avec la zéolithe. Ce calcul s'effectue une fois pour chaque type de zéolithe et pour chaque type de molécule adsorbée. Les points sont choisis de manière à former une grille régulière. Ensuite, au cours de la simulation, l'interaction de chaque centre de force avec la zéolithe se fait par interpolation entre les valeurs connues pour les points de la grille les plus proches. Cette technique est notamment employée dans le code de Monte-Carlo développé au laboratoire.

Lorsque j'ai étendu le code de dynamique moléculaire mixte classique-quantique utilisé au laboratoire pour traiter le cas de systèmes confinés, j'ai adapté cette technique afin de calculer par interpolation non seulement les potentiels d'interaction des molécules classiques (eau et cations) avec la zéolithe, mais également les gradients de ces potentiels. Ceux-ci sont en effet nécessaire en

dynamique moléculaire afin de calculer la force exercée par la zéolithe sur chacune des molécules confinées. L'interpolation se fait, comme pour le potentiel, de façon linéaire en utilisant les 8 points de la grille les plus proches. Cette technique permet au système d'évoluer sur une surface d'énergie potentielle strictement équivalente à celle utilisée pour les simulations Monte-Carlo. Elle présente l'inconvénient d'entraîner une discontinuité spatiale des forces.

Enfin, j'ai utilisé la même technique de pré-calcul pour l'évaluation des interactions entre l'électron et la zéolithe. En effet, la résolution de l'équation de Schrödinger nécessite le calcul de termes

$$V_{ij}^{(\text{zéolithe})} = \langle \varphi_i | \hat{V}_{e^-/\text{zéolithe}} | \varphi_j \rangle$$

où φ_i et φ_j sont des fonctions de la base flottante de gaussiennes sur laquelle est décomposée la fonction d'onde de l'électron. Toutes les fonctions $\varphi_i(\mathbf{r}) = \exp\left(-\|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i\|^2 / 2\alpha_g^2\right)$ étant identiques à leur origine \mathbf{r}_i près, et le potentiel $\hat{V}_{e^-/\text{zéolithe}}$ étant local, le terme $V_{ij}^{(\text{zéolithe})}$ peut se mettre sous la forme :

$$\begin{aligned} V_{ij}^{(\text{zéolithe})} &= \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle \times \int V_{e^-/\text{zéolithe}}(\mathbf{r}) \times \left(\frac{2\alpha_g}{\pi}\right)^{3/2} \exp\left(-2\alpha_g \|\mathbf{r} - \boldsymbol{\rho}\|^2\right) d^3\mathbf{r} \\ &= \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle \times V'(\boldsymbol{\rho}) \end{aligned}$$

où $\boldsymbol{\rho} = \frac{\mathbf{r}_i + \mathbf{r}_j}{2}$ est le milieu du segment joignant les centres des deux fonctions de base φ_i et φ_j . Le terme $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = S_{ij}$ est un élément de la matrice de recouvrement S qui est facile à calculer. Le terme $V'(\boldsymbol{\rho})$, lui, est plus difficile à calculer car il s'agit d'une somme sur tous les atomes de la zéolithe, en prenant en compte les conditions périodiques aux limites.* Il peut cependant être pré-calculé pour les points d'une grille et interpolé au cours de la simulation pour chaque valeur de $\boldsymbol{\rho}$, comme les potentiels d'interaction classiques.

Performance d'exécution — parallélisation : Les premières simulations mettant en jeu des zéolithes cationiques ont rapidement révélé la lenteur du code de dynamique moléculaire tel que décrit ci-dessus. En présence de nombreux cations, le temps de simulation est passé en majeure partie à évaluer les termes d'interaction électron-cation : $\langle \varphi_i | \hat{V}_{e^-/\text{cat}} | \varphi_j \rangle$, et notamment la partie non locale du pseudopotentiel. Celle-ci nécessite en effet la projection des fonctions de base φ_i sur les harmoniques sphériques : $\langle \varphi_i | Y_\ell^m | \varphi_j \rangle$. Le calcul de cette projection, effectué selon une méthode quadratique,[†] est très coûteux en temps de calcul. Deux mesures ont été prises afin de diminuer ce temps de calcul et d'augmenter ainsi la statistique que l'on peut obtenir sur les systèmes étudiés. La première consiste à négliger le terme non local du pseudopotentiel lorsque la distance électron-cation est supérieure à un certain rayon de coupure. J'ai choisi pour ce rayon de coupure la valeur $r_c = 8$ ångströms, mes observations montrant qu'au-delà de cette distance, le terme non local est systématiquement plus faible de 10 ordres de grandeur que le terme électrostatique.

* Cette somme infinie est calculée avec la technique d'Ewald exposée précédemment (section 1.3.4), étendue de manière à traiter l'interaction entre des charges ponctuelles (celles de la zéolithe) et une charge gaussienne (le terme $\exp[-2\alpha_g \|\mathbf{r} - \boldsymbol{\rho}\|^2]$).

[†] Pour plus de détails sur le calcul numérique de ces intégrales, on se reportera à la thèse de Cédric Nicolas^[85] et à la référence [209].

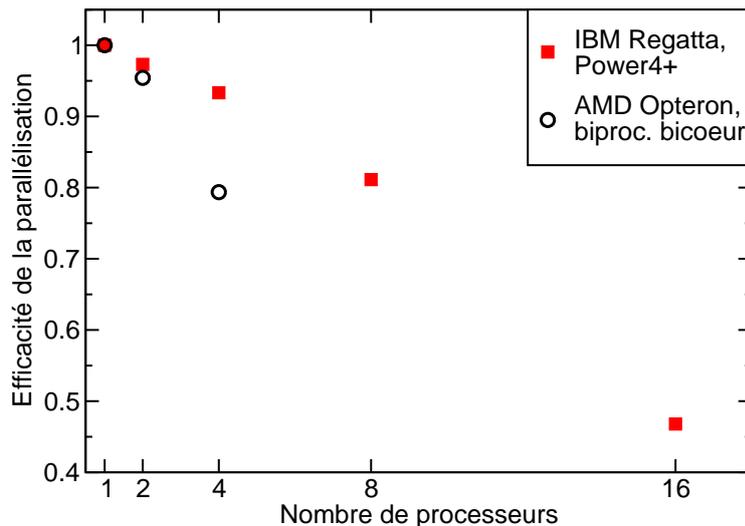


Figure 3.2 : Efficacité η_n du code parallélisé en fonction du nombre n de processeurs utilisés, pour deux systèmes différents : des biprocesseurs AMD Opteron bicœurs (cercles noirs) et les nœuds IBM Regatta Power4+ de l'IDRIS (carrés rouges).

La seconde solution mise en place pour diminuer le temps de calcul fut d'utiliser les capacités de calcul parallèle des machines biprocesseurs, bicœurs achetées dans le cadre de l'ANR « Jeunes chercheuses – jeunes chercheurs » portée par Anne Boutin. À cette fin, j'ai réécrit et parallélisé les boucles internes les plus coûteuses du code de simulation QCMD. J'ai employé pour cela la technologie OpenMP de parallélisation pour machines à mémoire partagée.^[210] Celle-ci permet une parallélisation relativement peu invasive, par comparaison à la parallélisation à mémoire distribuée, comme la méthode MPI.^[211] Les boucles parallélisées incluent les boucles calculant les termes d'interaction électron-cation, mais également les forces d'Hellmann-Feynman et les différents termes de la sommation d'Ewald des interactions à longue distance (dues aux potentiels classiques et aux pseudopotentiels). L'efficacité η de la parallélisation peut être estimée à partir de la durée τ_n d'une simulation parallèle sur n processeurs et de la durée τ d'une simulation séquentielle (*i.e.* sans le surcoût dû à la parallélisation) par la formule : $\eta_n = n \tau / \tau_n$. Sur les ordinateurs du laboratoire (biprocesseurs bicœurs AMD Opteron), l'efficacité du code parallélisé est $\tau_4 = 80\%$. La [figure 3.2](#) présente cette efficacité en fonction du nombre de processeurs sur deux architectures différentes : les machines biprocesseurs bicœur AMD Opteron et les nœuds IBM Regatta Power4+ de l'IDRIS (Institut du développement et des ressources en informatique scientifique). En raison de la faible taille des systèmes simulés, on peut voir que la parallélisation n'est rentable que pour un faible nombre de processeurs. Au-delà de 4 ou 8 processeurs, les boucles parallélisées deviennent trop courtes et les surcoûts dus à la synchronisation des tâches deviennent dominants.

3.3 L'effet du confinement sur l'électron hydraté

Afin d'étudier le comportement de l'électron hydraté dans un milieu confiné, nous avons voulu nous intéresser dans un premier au simple effet de confinement en choisissant un système pour lequel

l'interaction de l'eau et de l'électron avec la zéolithe serait minimale, c'est-à-dire une zéolithe sans cation. Nous avons donc étudié par dynamique moléculaire mixte classique-quantique les propriétés de l'électron hydraté confiné dans les pores d'une zéolithe purement silicée de type faujasite. Les pores de celle-ci sont suffisamment larges pour que l'électron puisse garder les caractéristiques de l'électron hydraté (*i.e.* qu'il existe une couche d'eau complète autour de l'électron) et néanmoins passer par les fenêtres séparant les supercages de la zéolithe. Nous avons étudié les propriétés de l'électron hydraté pour plusieurs remplissages en eau de la zéolithe, afin de déterminer leur évolution.

Les simulations QCMD effectuées ont porté sur une maille élémentaire cubique de faujasite purement silicée (de paramètre de maille $a \simeq 24,85 \text{ \AA}$), comprenant entre 160 et 287 molécules d'eau* ainsi qu'un électron solvaté. Les configurations de départ de la dynamique moléculaires proviennent de simulations Monte-Carlo effectuées pour calculer l'isotherme d'intrusion d'eau dans cette zéolithe (voir [section 2.2.2](#)). Afin de limiter le temps d'équilibration nécessaire à la solvatation de l'électron, ces configurations ont d'abord été relaxées par des simulations classiques utilisant une charge ponctuelle fixe pour créer une cavité dans le solvant. L'électron solvaté est ainsi « généré » dans l'une des supercages de la zéolithe, pour chacune des configurations initiales. Après 40 ps d'équilibration, la simulation a été menée sur 360 ps de dynamique pour chacun des 11 remplissages en eau. La dynamique est effectuée dans l'ensemble canonique, en utilisant un thermostat de Nosé-Hoover.

3.3.1 Effet sur la solvatation de l'électron

Lors de la dynamique mixte classique-quantique de l'électron dans l'eau confinée, nous avons observé que l'électron, initialement introduit dans une supercage de zéolithe, reste localisé et solvaté. Sa solvatation présente des caractéristiques similaires à sa solvatation par l'eau *bulk*, bien que des différences quantitatives soient observées. Nous allons donc nous intéresser à l'effet du confinement sur la solvatation de l'électron selon deux points de vue : l'effet observé sur le spectre optique d'absorption de l'électron et la distribution des molécules d'eau qui le solvatent.

Effet du confinement sur spectre d'absorption : Dans les simulations mixtes classique-quantique de l'électron hydraté confiné dans la faujasite, nous avons observé que le spectre optique d'absorption de l'électron a les mêmes caractéristiques principales (voir [figure 3.3](#)) que celui obtenu dans l'eau *bulk*. Il se présente toujours sous la forme d'une bande large sans structure interne. Sa largeur à mi-hauteur reste quasiment inchangée : $\Delta E_{1/2} \simeq 0,75 \text{ eV}$. Sa position, en revanche, dépend du remplissage en eau de la zéolithe. La [figure 3.4](#) présente l'évolution de la position E_{\max} maximum du spectre d'absorption en fonction du remplissage en eau, comparé aux résultats expérimentaux de Thomas et coll. ^[192] sur les zéolithes cationiques Na_{52}Y et Na_{80}X . On notera tout

*La maille élémentaire de faujasite ayant 8 supercages, cela correspond à des remplissages entre 20 et 35 molécules d'eau par supercage. Nous avons également effectué des simulations avec un nombre inférieur de molécules d'eau, mais dans ce cas celles-ci ne sont pas réparties régulièrement dans les pores : certaines supercages sont remplies alors que d'autres sont vides. Ces simulations présentant un remplissage hétérogène de la zéolithe n'ont donc pas été exploitées.

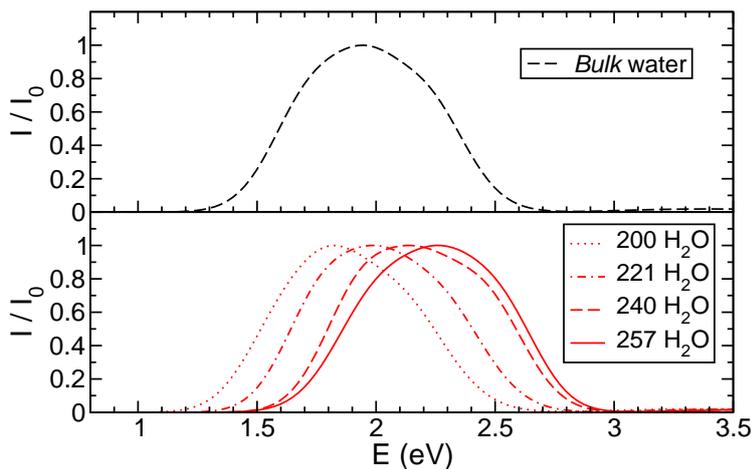


Figure 3.3 : Spectres d'absorptions UV-visible de l'électron solvaté confiné dans une faujasite purement silicée, pour des remplissages en eau correspondant à 200, 221, 240 et 257 molécules par maille (panneau inférieur). Le spectre de l'électron hydraté dans l'eau *bulk* est présenté pour comparaison (panneau supérieur).

d'abord que le déplacement par rapport à la position du spectre dans l'eau *bulk* aux conditions ambiantes ($E_{\max} \simeq 1,95$ eV, dans nos simulations) peut être vers les hautes ou vers les basses énergies, selon le remplissage de la zéolithe. Cette constatation, ainsi que la tendance générale de l'évolution de E_{\max} avec $n(\text{H}_2\text{O})$, est en bon accord avec les données expérimentales, et ce bien que les systèmes considérés soient différents. Ceci suggère que, si la présence des cations extra-charpente induit un décalage du spectre d'absorption de l'électron solvaté de l'ordre de quelques dixièmes d'électron-volt, son évolution en fonction du remplissage obéit à un même phénomène en présence et en absence de cations.

Des études de simulation antérieures, réalisée au sein du laboratoire, ont permis de comprendre l'évolution du spectre d'absorption de l'électron hydraté dans l'eau liquide et supercritique en fonction des conditions thermodynamiques.^[86, 206] Cette évolution a également été étudiée expérimentalement.^[207, 212, 213, 214] À l'aide de simulations QCMD, elle a été principalement attribuée à un effet de densité : une densité plus élevée de l'eau entraîne une diminution du rayon de la cavité de l'électron solvaté. Celle-ci déstabilise les états propres de l'électron hydraté, et ce d'autant plus qu'ils sont étendus dans l'espace. Les états p étant plus délocalisés que l'état fondamental de symétrie s , le spectre d'absorption se décale vers les plus grandes énergies.

Nous avons voulu comparer cette situation connue dans l'eau *bulk* avec le cas de l'électron solvaté dans l'eau confinée. À cette fin, nous avons étudié l'évolution de la position E_{\max} du spectre d'absorption de l'électron en fonction de son rayon de giration $\rho = \langle \Psi | r^2 | \Psi \rangle^{1/2}$ (figure 3.5). Nous observons une forte corrélation pour l'électron hydraté confiné à différents remplissages de la zéolithe, ainsi que pour l'électron solvaté dans l'eau *bulk* à différentes densités. On peut voir que les deux séries de points coïncident. La dépendance de la position du spectre de l'électron solvaté en fonction du remplissage de la zéolithe est donc un effet de densité : dans un volume poreux identique, plus il y a de molécules d'eau, plus la densité est grande et plus le spectre d'absorption

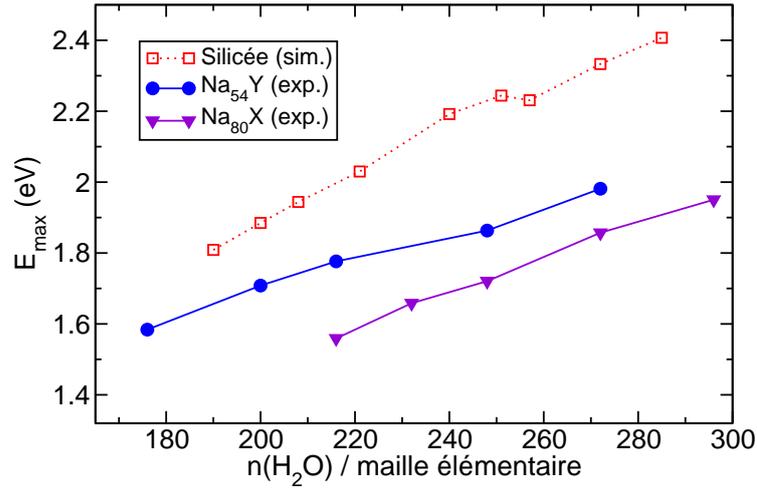


Figure 3.4 : Évolution de la position E_{max} du maximum du spectre d'absorption UV-visible de l'électron hydraté confiné dans la faujasite silicée, en fonction du nombre de molécules d'eau présentes par maille élémentaire de zéolithe. Les données expérimentales issues des travaux de Thomas et coll. [192] sur les faujasites cationiques NaY et NaX sont présentées pour comparaison.

de l'électron solvaté est décalé vers le bleu.

Enfin, j'ai pu utiliser cet effet de densité pour permettre une évaluation indirecte du volume poreux des supercages de faujasite. La détermination de cette grandeur est difficile, du point de vue expérimental comme du point de vue théorique, notamment car le volume poreux est lié à la molécule avec laquelle (ou pour laquelle) il est mesuré. Dans le cas de l'eau confinée dans la faujasite silicée, le rayon de giration de l'électron est lié, nous l'avons vu, à la densité de l'eau. En faisant correspondre à chaque remplissage en eau de la zéolithe une densité à l'aide de la figure 3.5, j'ai pu déterminer l'évolution de la densité de l'eau confinée en fonction du nombre de molécules d'eau présentes dans les supercages. Celle-ci est présentée sur la figure 3.6. Une régression linéaire a ensuite permis d'ajuster sur ces points une fonction linéaire de la forme : $\rho = n_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{poreux}}$, où V_{poreux} est le volume poreux du réseau de supercages par maille de zéolithe. La valeur ainsi trouvée est $V_{\text{poreux}} \simeq 7000 \text{ \AA}^3$. Elle est en bon accord avec l'estimation faite Nicolas Desbiens[146] du volume des supercages de faujasite accessible au centre de masse d'une molécule d'eau : $V_{\text{poreux}} \simeq 7150 \text{ \AA}^3$. Ce bon accord entre deux méthodes très différentes valide l'utilisation des méthodes de type Connolly[167] pour évaluer le volume poreux d'un matériau. Il confirme également l'interprétation de l'évolution du spectre d'absorption de l'électron hydraté comme étant un effet de densité.

Caractéristiques de la solvation : Afin de déterminer les caractéristiques de solvation de l'électron dans l'eau confinée dans la faujasite, j'ai étudié la distribution des molécules d'eau autour de l'électron solvaté. Les calculs sont effectués en prenant pour la position de l'électron le barycentre de la densité électronique, $\mathbf{R}_{e^-} = \int \mathbf{r} \Psi^2(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$. La figure 3.7 présente les fonctions de distribution radiale des atomes d'oxygène et d'hydrogène de l'eau autour du centre de l'électron,

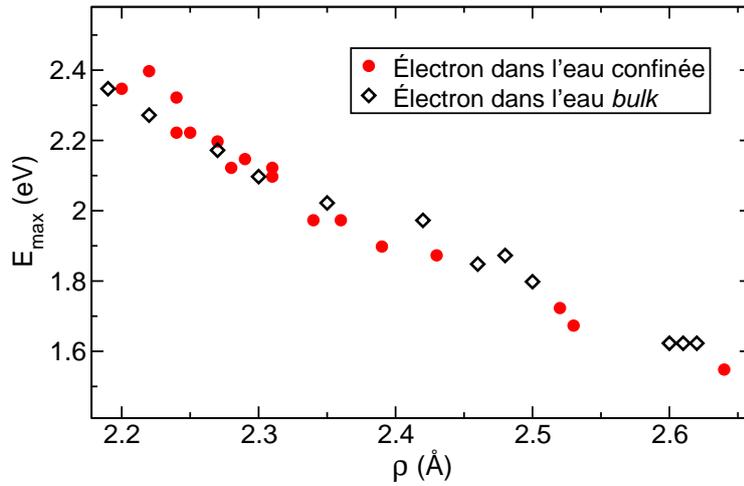


Figure 3.5 : Évolution de la position E_{\max} du maximum du spectre d'absorption UV-visible de l'électron hydraté en fonction de son rayon de giration ρ . Les deux séries de points correspondent respectivement à différentes densités de l'eau *bulk* (losanges évidés) et à différents remplissages de la zéolithe, pour l'électron confiné (ronds pleins).

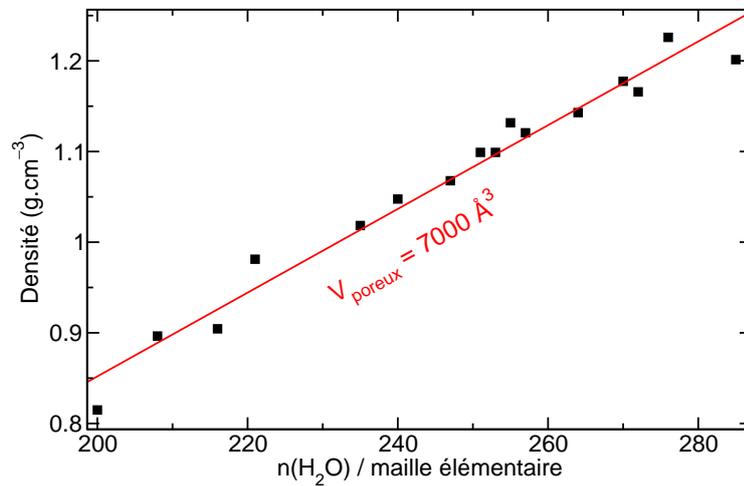


Figure 3.6 : Corrélation entre la densité ρ de l'eau confinée, estimée à l'aide du spectre de l'électron hydraté et de la [figure 3.5](#), et le nombre de molécules d'eau présentes dans la maille de zéolithe. Si l'on ajuste sur cette courbe une relation de la forme $\rho = n_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{poreux}}$, on obtient la valeur $V_{\text{poreux}} \simeq 7000 \text{ \AA}^3$; la courbe $\rho(n)$ ainsi ajustée est la droite tracée sur la figure.

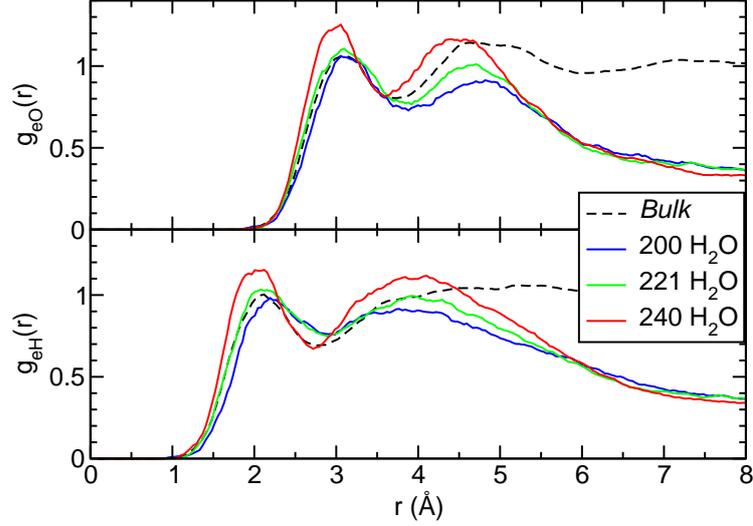


Figure 3.7 : Fonctions de distribution radiale des atomes d'oxygène (en haut) et d'hydrogène (en bas) autour de l'électron solvaté, pour l'eau *bulk* (— — —) et l'eau confinée à différents remplissages de la zéolithe (— : 200 molécules; — : 221 molécules; — : 240 molécules). La référence choisie pour normaliser ces fonctions est expliquée dans le texte.

pour différents remplissages de la zéolithe. Les distributions dans l'eau *bulk* sont également présentées, à température ambiante et pour une densité de 1 g.cm^{-3} . Afin de pouvoir comparer ces courbes, il a été nécessaire de renormaliser les fonctions $g_{eX}(r)$ pour l'électron, de manière à ce que la densité de référence $\rho_0^{(\text{zéo})}$ soit liée non pas au volume V de la boîte de simulation mais au volume V_{poreux} des supercages accessible à l'eau,* calculé au paragraphe précédent. L'aspect général des distributions radiales et la position de leur premier maximum est similaire aux résultats obtenus dans l'eau *bulk*. L'effet de volume exclu dû à la présence du matériau est clairement visible à grande distance. On observe par ailleurs que le nombre de molécules d'eau dans la couche de solvation de l'électron ne varie que peu : il varie de 3,8 pour 240 molécules d'eau à 4,5 pour 200 H_2O . Nous voyons donc qu'une diminution du nombre de molécules d'eau présentes (et donc de la densité) donne lieu à une structure de solvation de l'électron moins bien définie et dont le nombre total de molécules d'eau (obtenu par intégration de $g_{eO}(r)$) est plus élevé. Cet effet a également été mis en évidence dans des simulations d'eau *bulk* de faible densité.^[206] Ceci confirme que l'évolution de la structure de solvation de l'électron en fonction du remplissage en eau de la zéolithe est principalement due à un effet de densité de l'eau confinée.

*Ainsi, la définition de $g_{eX}(r)$ pour l'électron solvaté dans la zéolithe est

$$g_{eX}(r) = \left(\frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{poreux}}} \right)^{-1} \times \frac{n_X(r; r + dr)}{4\pi r^2 dr}$$

où $n_X(r; r + dr)$ est le nombre d'atomes X présents à une distance de l'électron compris entre r et $r + dr$. Cette fonction ne tend pas vers l'unité lorsque r augmente.

3.3.2 Influence sur la diffusion

Après l'étude des caractéristiques de solvatation et de leur influence sur le spectre de l'électron hydraté en milieu confiné, nous nous sommes intéressés à sa diffusion, qui est une donnée importante pour décrire les réactions en milieu confiné impliquant l'électron solvaté. Expérimentalement difficile à déterminer, elle est nécessaire pour établir la cinétique de la radiolyse de l'eau en milieu confiné. De plus, les données quantitatives de diffusion de l'électron (comme le coefficient de diffusion) peuvent servir de paramètres d'entrée à des simulations à plus grande échelle, comme des simulations mésoscopiques.

Diffusion de cage en cage : Pour tous les remplissages en eau de la zéolithe étudiés, l'électron solvaté se déplace librement dans les supercages de la zéolithe (de diamètre $\sim 13 \text{ \AA}$) et dans les fenêtres dodécagonales (de diamètre $\sim 7,5 \text{ \AA}$) connectant les supercages. Durant les 360 ps que dure chaque simulation, la plupart des trajectoires voient l'électron diffuser de supercage en supercage. Dans 3 simulations, il visite même trois supercages différentes. La [figure 3.8](#) présente l'une des ces trajectoires, sur laquelle on peut voir que l'électron passe un temps important dans les fenêtres dodécagonales. Le passage à travers ces fenêtres se fait de manière lente et diffusive, et non pas comme un saut. Dans certains cas, l'électron solvaté peut passer jusqu'à 100 ps dans la région d'une fenêtre dodécagonale. Nous n'avons pas observé de modification notable de sa solvatation lorsqu'il est présent dans cette région de l'espace. Ces observations indiquent que la barrière d'énergie libre associée au franchissement de la fenêtre est faible (au plus quelques kT). Ce résultat s'explique en partie par le diamètre de la fenêtre dodécagonale (environ $7,5 \text{ \AA}$), qui est plus grand que l'électron entouré de sa couche de solvatation (dont le rayon, assimilé au premier pic de $g_{eO}(r)$, est d'environ 3 \AA).

Diffusion en fonction du remplissage : Nous avons également étudié la diffusion de l'électron solvaté dans les pores de la zéolithe en fonction du remplissage en eau. Le coefficient de diffusion D d'une espèce peut être calculé, lorsque la diffusion suit une loi brownienne, par la relation d'Einstein :

$$\text{MSD}(t) = \langle \|\mathbf{R}(t) - \mathbf{R}(0)\|^2 \rangle \sim 6Dt \quad \text{lorsque } t \rightarrow +\infty$$

Cependant, la détermination d'un coefficient de diffusion demande une grande statistique sur le déplacement carré moyen (MSD) et est entachée la plupart du temps d'une incertitude statistique importante. J'ai donc quantifié le mouvement diffusif de l'électron en calculant la valeur de son déplacement carré moyen à 15 ps, $\text{MSD}(t = 15 \text{ ps})$.* À des fins de comparaison, j'ai également calculer le coefficient de diffusion D_{5-15} de l'électron solvaté sur la gamme de temps $5 \text{ ps} \leq t \leq 15 \text{ ps}$, pour laquelle le déplacement carré moyen présente à tous les remplissages un comportement brownien. Les valeurs de $\text{MSD}(t = 15 \text{ ps})$ et du coefficient de diffusion D_{5-15} de l'électron solvaté et de l'eau confinée sont présentées sur les [figures 3.9](#) et [3.10](#). L'évolution du coefficient de diffusion et du déplacement carré moyen à 15 ps sont similaires. On notera cependant que le coefficient de diffusion présente plus d'oscillations. Ceci est signe de la plus grande incertitude statistique qui

*Le choix de la valeur $t = 15 \text{ ps}$ n'est pas crucial. On obtient des conclusions identiques à celles présentées ici si l'on choisit $t = 5 \text{ ps}$ ou $t = 20 \text{ ps}$. Toutes ces valeurs sont dans une plage de temps pour laquelle le comportement de l'électron solvaté est assez bien approximé par une loi brownienne.

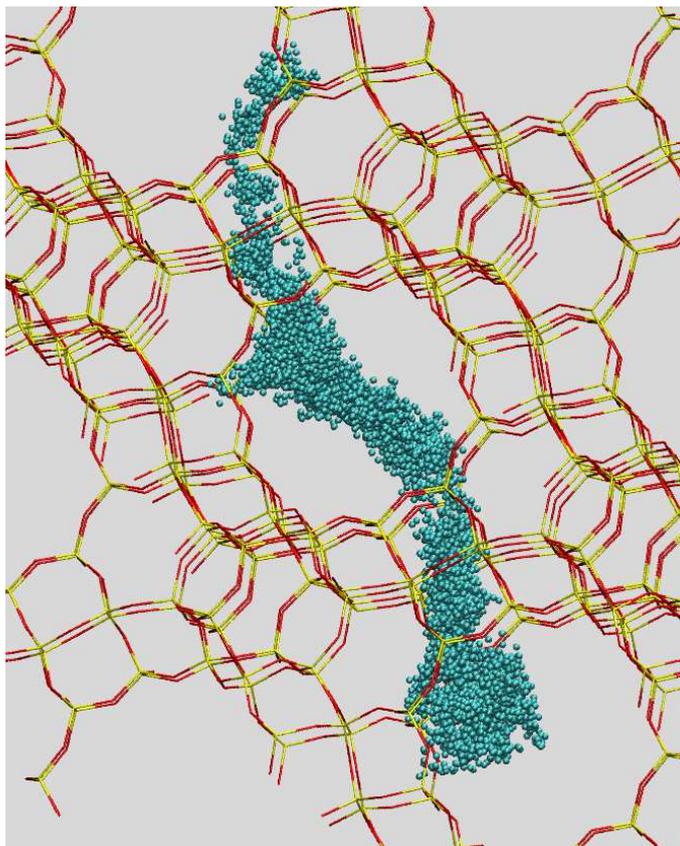


Figure 3.8 : Trajectoire de l'électron solvate dans les pores de la faujasite purement silicée, en présence de 221 molécules d'eau (non représentées). La position du barycentre de la densité électronique est indiquée par un point toutes les 50 femtosecondes.

lui est attachée, mais s'explique également par une déviation du comportement brownien pour les faibles remplissages.

On observe que l'évolution du coefficient de diffusion de l'eau et de l'électron solvate en fonction du remplissage en eau suit la même tendance, à savoir une diminution du coefficient de diffusion lorsque le nombre de molécules d'eau adsorbées augmente. Cette même tendance a été également observée par Shirono *et al.* pour des faujasites cationiques.^[115] Ces derniers ont montré par dynamique moléculaire classique de l'eau dans des zéolithes NaY et NaX que, pour les faibles charges, le coefficient de diffusion de l'eau augmente avec le remplissage, tandis que pour les forts remplissages ($n_{\text{H}_2\text{O}} \geq 150$) il diminue lorsque $n_{\text{H}_2\text{O}}$ augmente.

Les coefficients de diffusion de l'eau et de l'électron confinés sont bien plus faibles que les coefficients de diffusion dans l'eau *bulk*, pour laquelle les simulations QCMD donnent respectivement $D_{e^-}^{\text{bulk}} \simeq 6,8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $D_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{bulk}} \simeq 4,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. L'effet de confinement dû à la matrice de faujasite réduit le coefficient de diffusion de l'eau d'un facteur 3 à 10. Ce résultat est en bon accord avec ce que nous avons vu précédemment sur l'eau confinée dans les pores de LTA hydrophobe : la diminution est ici moins marquée aux faibles remplissages, car les pores de la zéolithe sont

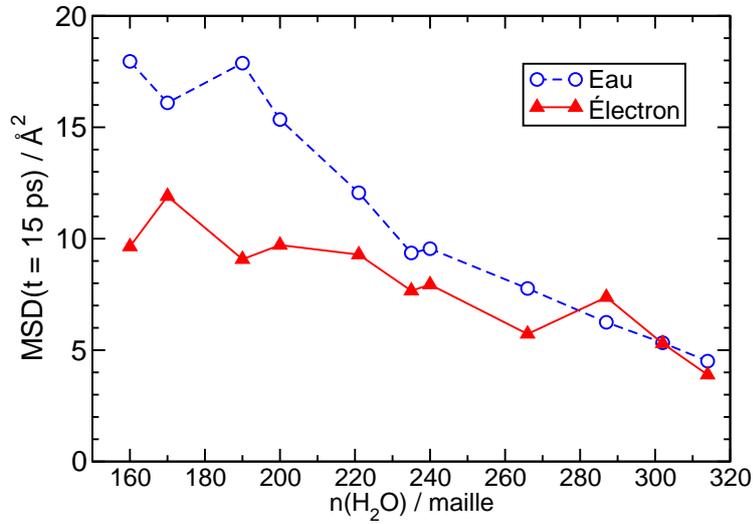


Figure 3.9 : Valeur du déplacement carré moyen à 15 ps, $MSD(t = 15 \text{ ps})$, de l'eau confinée et de l'électron pour différentes quantités d'eau présente dans la zéolithe.

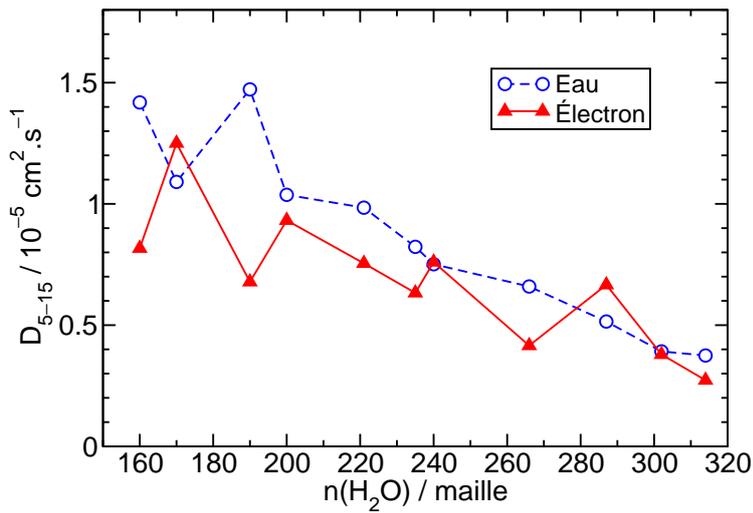


Figure 3.10 : Coefficient de diffusion D_{5-15} de l'eau confinée et de l'électron en fonction de la quantité d'eau présente dans la zéolithe.

	$D(\text{H}_2\text{O}) / \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$D(\text{e}_{\text{aq}}^-) / \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
valeur expérimentale	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$
simulation, eau SPC	$4,3 \cdot 10^{-5}$	$6,8 \cdot 10^{-5}$
simulation, eau pTIP4P	—	$4,0 \cdot 10^{-5}$

Tableau 3.1 : Valeurs expérimentales et issues de simulations du coefficient de diffusion de l'eau *bulk* ($T = 300$ K, $P = 1$ bar) et de l'électron solvaté dans celle-ci.

plus larges. Pour l'électron solvaté, l'effet de confinement est encore plus marqué, réduisant son coefficient de diffusion d'un facteur 5 à 25. On remarquera que les coefficients de diffusion de l'eau et de l'électron solvaté confinés dans la zéolithe sont du même ordre de grandeur. Ce résultat contraste avec la situation observée dans l'eau *bulk*, où l'électron diffuse plus rapidement que l'eau (son coefficient de diffusion est 60% plus grand). Selon l'étude publiée par Schnitker et Rosky,^[215] cette diffusion si rapide de l'électron dans l'eau *bulk* trouve sa source dans l'adaptation instantanée de la densité électronique aux fluctuations des molécules qui l'entourent, et notamment aux mouvements de libration. Dans ce cadre, on peut interpréter le fort ralentissement de sa diffusion par la présence d'un nombre restreint de molécules d'eau autour de lui, et la présence de la zéolithe qui est elle immobile. Pour affiner cette explication, il est nécessaire d'étudier en détail le mécanisme de diffusion de l'électron solvaté dans l'eau *bulk* et dans l'eau confinée. J'ai essayé, sans succès, de corrélérer cette variation du coefficient de diffusion avec les propriétés microscopiques et dynamiques mesurées, comme la durée de vie des molécules d'eau de la couche de solvation de l'électron ou le nombre de liaisons hydrogène eau-eau et eau-électron formées par molécule d'eau. Une des perspectives ouvertes par ce travail est donc de comprendre le rôle de la réorientation des molécules d'eau formant la couche de solvation de l'électron dans la diffusion de celui-ci. Une telle analyse pourrait être effectuée en utilisant le modèle de réorientation et saut proposé récemment par Damien Laage pour l'eau liquide^[153] et pour un soluté anionique dans l'eau.^[216]

Coefficient de diffusion à fort remplissage : Enfin, je conclurai cette analyse de la diffusion de l'électron confiné dans la zéolithe en proposant une valeur du coefficient de diffusion de l'électron solvaté confiné dans les pores d'une faujasite à fort remplissage en eau. La valeur directement issue des simulations présentées ci-dessus, pour les forts remplissages en eau, est de $0,25 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (voir [figure 3.10](#)). Le modèle d'eau SPC, utilisé dans nos simulations QCMD, est connu pour surestimer le coefficient de l'eau liquide *bulk* ^[78] par rapport à sa valeur expérimentale, par un facteur 1,7 (les valeurs correspondantes sont données dans le [tableau 3.1](#)). Le coefficient de diffusion obtenu par simulation QCMD avec le modèle d'eau SPC vaut $D_{\text{QCMD}}^{(\text{SPC})} \simeq 6,8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,* ce qui est là aussi plus grand que la valeur expérimentale^[217] (d'un facteur 1,4). Compte tenu de ces différentes valeurs, nous proposons pour le coefficient de diffusion de l'électron hydraté confiné dans les pores de la faujasite silicée une valeur corrigée de $0,20(\pm 0,05) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

*Celle valeur est notablement plus élevée que le coefficient de diffusion obtenu par simulation QCMD avec le même pseudopotentiel électron-eau mais avec le modèle d'eau polarisable pTIP4P : $D_{\text{QCMD}}^{(\text{pTIP4P})} \simeq 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.^[89]

Cette valeur peut être comparée aux estimations obtenues par Thomas et coll. pour le coefficient de diffusion de l'électron confiné dans une zéolithe cationique Na_{54}Y , à partir de la cinétique de sa réaction avec du méthylviologène introduit dans la zéolithe (le méthylviologène est un excellent accepteur d'électron, utilisé pour piéger l'électron solvaté). Les valeurs du coefficient de diffusion issus de cette estimation sont de $1,2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour un taux d'hydratation de 248 molécules d'eau par maille et de $3,5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ en présence de 304 molécules d'eau par maille. Ces valeurs sont un ordre de grandeur plus faibles que la valeur que nous proposons pour la faujasite silicée. Cet écart est plus grand que les incertitudes expérimentales et théoriques. Il semble que la présence des cations extra-charpente dans la zéolithe ait pour effet de ralentir la diffusion de l'électron dans les pores de cette dernière. Cette observation est compatible avec l'existence de paires en contact électron- Na^+ métastables, comme nous avons pu les observer dans nos simulations QCMD de l'interaction entre un cation et un électron (voir l'[annexe A](#)), ou d'états d'association métastables entre l'électron et les cations extra-charpente.

3.3.3 Influence sur la réactivité

En complément de l'étude de l'effet de confinement induit par la zéolithe sur la solvatation de l'électron, son spectre d'absorption et sa diffusion, nous nous sommes également intéressés à l'influence du confinement sur la réactivité de l'électron solvaté, et en particulier sur la réaction de réduction du cation Ag^+ par l'électron solvaté. Cette réaction a été étudiée précédemment dans l'eau *bulk* au laboratoire.^[203, 204] J'ai eu l'occasion, au cours de mon DEA, d'étudier l'aspect cinétique de cette réaction.^[218] Une fois le code de simulation adapté aux systèmes confinés et validé par l'étude du comportement de l'électron solvaté seul, des simulations de l'électron solvaté confiné en présence d'un cation Ag^+ ont pu être effectuées. Ce travail a été initié lors du stage de Licence 3 de Marta de Toni, que j'ai encadré.

Réduction du cation Ag^+ : L'électron solvaté étant un réducteur puissant, il peut réduire les cations présents en solution. La réaction de réduction par l'électron hydraté la plus étudiée est probablement la réduction de l'argent (I) : $\text{Ag}^+ + e_{\text{aq}}^- \rightleftharpoons \text{Ag}^0$. Elle fut la première de ces réactions en solution à être étudiée par radiolyse pulsée et a été revisitée au cours de ces dernières années.^[219, 220, 221, 222] La réaction de réduction est la première étape d'un processus d'association des atomes neutres et des cations. Ce processus mène, en plusieurs étapes, à la coalescence de l'argent présent en solution sous forme d'agrégats de formule Ag_m^{n+} .

La réduction du cation argent (I) par l'électron hydraté conduit à la formation d'un atome neutre Ag^0 solvaté dans un solvant polaire. Cet atome, de configuration électronique fondamentale $4d^{10}5s^1$, présente une couche complète à laquelle s'ajoute un électron facilement polarisable (l'électron $5s$). Il a été établi par simulations QCMD et Car-Parrinello/DFT que, grâce à cette forte polarisabilité et au champ créé par les molécules d'eau solvatant l'atome neutre, ce dernier présente en solution un important dipôle induit ($\langle \mu_{\text{induit}} \rangle \sim 2 \text{ D}$). Cet état peut être interprété dans le cadre de la théorie de l'état excitonique développée par Logan et coll..^[223, 224] Il est donc appelé *état excitonique dipolaire*.

Influence du confinement sur la thermodynamique de la réduction : Afin d'étudier l'effet du confinement sur l'interaction entre l'électron solvaté et le cation Ag^+ , nous avons effectuée une série de simulations QCMD de l'électron hydraté confiné dans une faujasite purement silicée en présence d'un unique cation Ag^+ .^{*} 237 molécules d'eau sont présentes par maille de zéolithe, ce qui correspond à un remplissage assez élevé et à une densité locale de l'eau plus grande que $1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. De la même manière que ce qui a été présenté en annexe pour l'eau *bulk*, deux types de simulations sont effectuées. Les premières sont des simulations d'*umbrella sampling*, dans lesquelles la distance électron-cation ξ est contrainte par un potentiel harmonique à osciller autour d'une série de valeurs choisies, ξ_i .[†] Ces simulations permettent de construire le profil de l'énergie libre $F(\xi)$ en fonction de la distance électron-cation. Nous avons choisi pour les distances ξ_0 de contrainte 11 distances différentes comprises entre $0,5 \text{ \AA}$ et 10 \AA , et chaque système a été étudié pendant 60 ps après une période d'équilibration. Des simulations non contraintes ont également été effectuées, en partant de différentes configurations issues des simulations d'*umbrella sampling*. Celles-ci ont duré entre 20 ps et 50 ps. Les trajectoires réactives ont été arrêtées une dizaine de picosecondes après que la réaction de réduction s'est produite.

Un certain nombre de simulations non contraintes de l'électron solvaté confiné en présence de Ag^+ conduisent spontanément à la réduction du cation, lorsque la diffusion de l'électron le conduit à se rapprocher du cation. Toutes les simulations pour lesquelles l'électron s'est trouvé à un instant donné à moins de 5 \AA du cation ont mené à une telle réduction dans le domaine de temps observé. De plus, le processus inverse de la réduction (*i.e.* le détachement de l'électron à partir de l'atome neutre Ag^0) n'a pas été observé. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus dans l'eau *bulk*. La courbe d'énergie libre du système en fonction de la distance électron-cation est présentée à la [figure 3.11](#). On peut voir que, dans les deux cas, l'état réduit est l'état thermodynamiquement stable. La différence d'énergie libre entre les deux états est 80% plus grande pour en milieu confiné que dans l'eau *bulk*.[‡] On peut proposer comme explication à cette variation l'explication suivante : la solvataion des espèces chargées e_{aq}^- et Ag^+ nécessite une organisation locale de l'eau autour d'elles, et cette organisation rompt le réseau de liaisons hydrogène de l'eau. Cette déstabilisation serait alors plus sensible pour l'eau confinée du fait de la présence de la zéolithe, qui diminue les possibilités de réarrangement du réseau de liaisons hydrogène. De nombreuses études expérimentales ont mis en évidence un changement du comportement électrochimique des cations lorsqu'ils sont présents dans les zéolithes, en particulier pour les cations Ag^+ .^[225, 226, 227] Ces mesures, effectuées à l'aide d'électrodes modifiées par des zéolithes cationiques échangées à l'argent,

^{*}J'ai choisi d'effectuer cette dynamique dans la même zéolithe que les simulations de l'électron confiné seul. Il s'agit d'une zéolithe purement silicée et non pas d'une faujasite Ag_1Y . Le cation Ag^+ n'est pas ici un cation extra-charpente.

[†]Le principe de la méthode d'*umbrella sampling* et son application au cas d'une espèce quantique sont présentés à la [section 1.4.4](#). La [section A.2.1](#) présente les résultats obtenus à l'aide de cette méthode pour les cations alcalins dans l'eau *bulk*.

[‡]Il faut cependant prendre des précautions avec ce chiffre pour deux raisons. Tout d'abord, les temps de simulations en milieu confiné sont plus faibles que dans l'eau *bulk*, ce qui se traduit par une incertitude plus importante sur la courbe d'énergie libre. De plus, ces courbes d'énergie libre sont obtenues par recouvrement de plusieurs morceaux du profil autour de chaque distance de contrainte ξ_0 . Ce procédé est particulièrement sensible aux incertitudes statistiques qui peuvent se cumuler quand on considère la différence totale d'énergie libre entre l'état réduit et l'état où le cation et l'électron sont solvatés indépendamment.

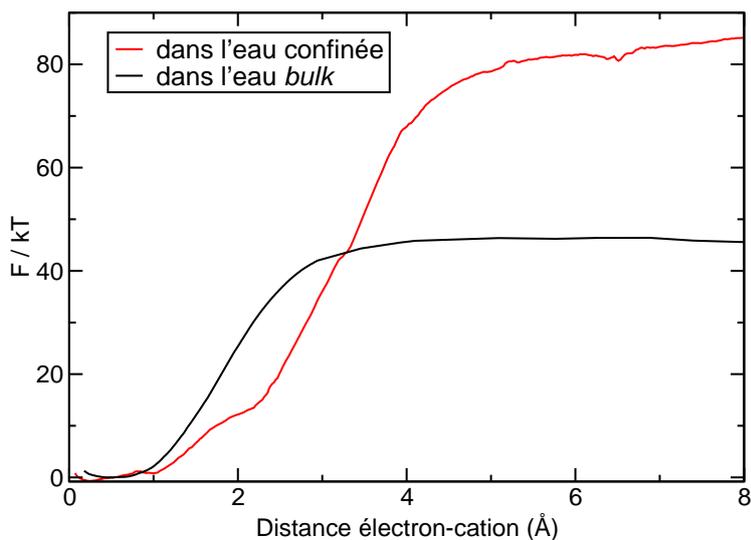


Figure 3.11 : Profil d'énergie libre en fonction de la distance électron-cation dans l'eau *bulk* (—) et l'eau confinée dans une faujasite silicée (—).

présentent principalement des informations cinétiques des réactions d'oxydoréduction impliquant le couple Ag^+/Ag en fonction du nombre de cations, de la structure des zéolithes et de la présence d'autres espèces. Il a été montré que les cations peuvent occuper plusieurs positions non équivalentes au sein de la matrice zéolithique, et que leur accessibilité aux autres espèces oxydo-réductrices est alors différente. Ces résultats ne permettent cependant pas de comparaison directe avec les résultats de simulation que j'ai présenté.

Influence du confinement sur la cinétique : Pour compléter cette étude de la réduction du cation Ag^+ en milieu confiné, nous avons également analysé la cinétique de la réaction. La [figure 3.12](#) présente l'évolution moyenne de la distance électron-cation au cours de la réduction. Afin de pouvoir superposer ces courbes, une origine commune a été choisie de manière à ce qu'à $t = 0$, la distance électron-cation vaut $2,5 \text{ \AA}$. La réaction procède en trois temps, de la même manière que dans l'eau *bulk* :

- i. la diffusion de l'électron solvaté et du cation, jusqu'à ce qu'ils soient à environ 5 \AA de distance ;
- ii. un transfert rapide (de l'ordre de 150 fs) de l'électron à proximité du cation, suivant une fluctuation du solvant favorable à la réaction ;
- iii. la fin de la réorganisation du solvant autour de l'atome neutre Ag^0 et la relaxation de la cavité qui contenait l'électron solvaté.

La [figure 3.13](#) compare la cinétique de réduction en milieu confiné et dans l'eau *bulk*. La réaction est initiée pour des distances légèrement plus grandes dans l'eau confinée (entre $0,5 \text{ \AA}$ et 1 \AA supérieures). Ce résultat est en bon accord avec le profil d'énergie libre présenté à la [figure 3.11](#) qui montre que, lorsque la distance électron-cation diminue, l'énergie libre commence à chuter à plus grande distance en milieu confiné. On peut également voir sur la cinétique de réduction ([figure 3.13](#)) que l'étape de transfert de l'électron s'effectue dans des temps identiques (150 fs)

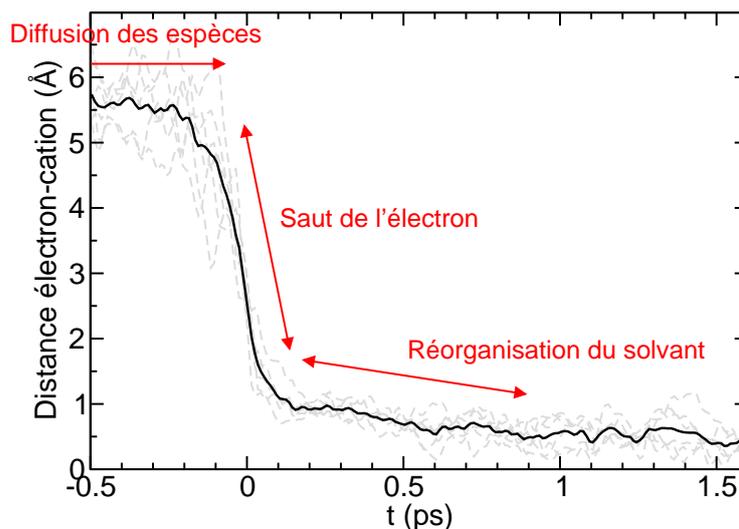


Figure 3.12 : Présentation des différentes trajectoires de réduction de Ag^+ par l'électron solvaté : distance électron-cation en fonction du temps. Une origine commune a été fixée à toutes les trajectoires : à $t = 0$, la distance électron-cation vaut $2,5 \text{ \AA}$. La courbe en trait plein correspond à la moyenne de toutes les trajectoires, présentées en pointillés.

pour l'eau confinée et l'eau *bulk*. Mais la différence principale entre les deux systèmes porte sur le temps nécessaire à la réorganisation du solvant autour de l'atome neutre Ag^0 . Celui-ci est difficile à quantifier à cause des fluctuations importantes de la distance électron-cation, mais il est d'environ $0,6 \text{ ps}$ pour l'eau *bulk* contre $0,8 \text{ ps}$ à 1 ps dans les pores de la zéolithe. Cette différence s'explique par le ralentissement de la dynamique orientationnelle de l'eau confinée, que nous avons pu mettre en évidence à la [section 2.2.3](#).

Nous avons par ailleurs pu étudier l'état intermédiaire de la réaction, correspondant à l'atome Ag^0 autour duquel l'eau n'est pas encore réorganisée. Les fonctions de distribution radiale de l'eau autour de celui-ci correspondent à une couche de solvation présentant les mêmes caractéristiques que celle du cation Ag^+ , mais moins structurée (*i.e.* présentant des pics des fonctions $g_{\text{AgX}}(r)$ moins prononcés).^[204] Ces fonctions de densité radiales sont similaires dans l'eau *bulk* (voir [figure 3.14](#)) et en milieu confiné (non présentées). Elles présentent un premier pic encore bien défini pour la distribution AgO , tandis que celui de la distribution AgH est nettement plus large, indiquant une perte de l'ordre orientationnel de la couche de solvation de l'eau. Le transfert rapide de l'électron peut alors être interprété comme étant initié par une fluctuation collective favorable de l'orientation des molécules d'eau autour du cation Ag^+ .

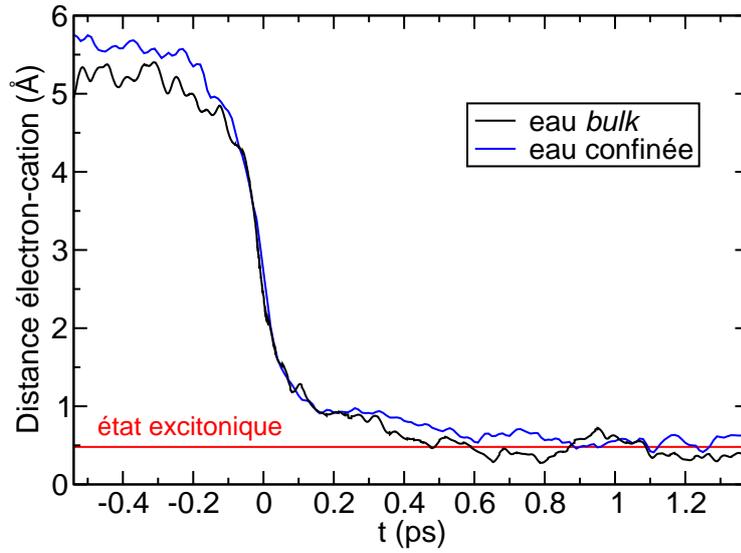


Figure 3.13 : Évolution moyenne de de la distance électron-cation dans l'eau *bulk* (—) et l'eau confinée (—) au cours de la réduction du cation Ag^+ par l'électron hydraté. La distance moyenne électron-cation dans l'état réduit (excitonique) est également présentée (—).

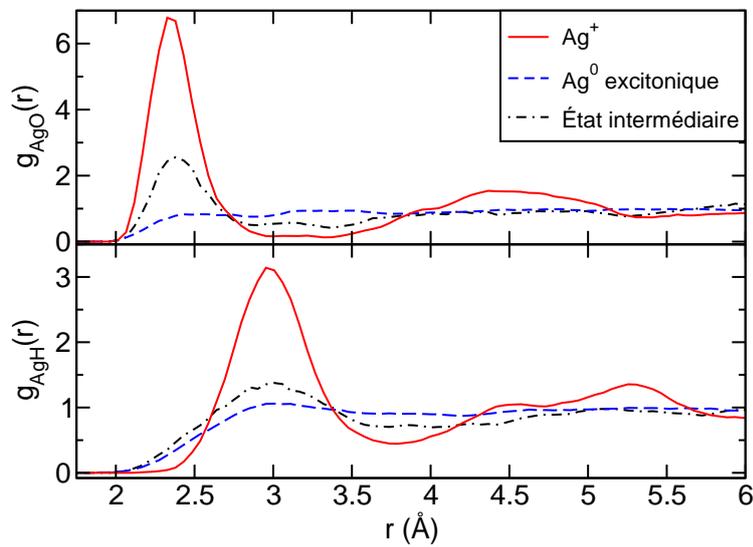


Figure 3.14 : Distributions radiales de densité $g_{\text{AgX}}(r)$ des atomes d'oxygène (en haut) et d'hydrogène (en bas) de l'eau autour du noyau Ag pour différents états dans l'eau *bulk* : le cation Ag^+ (—), l'atome neutre Ag^0 (- - -) et l'état intermédiaire de la réduction (·-·-·).

3.4 Électron confiné dans des zéolithes hydrophiles

Dans la partie qui précède, nous avons étudié l'effet du confinement par une matrice hydrophobe sur l'électron hydraté. Nous avons pu montrer, entre autres, que la variation des propriétés structurales et du spectre d'absorption de l'électron en fonction du remplissage en eau est principalement liée à un effet de densité. Dans un deuxième temps, nous avons étudié le comportement de l'électron solvaté dans des faujasites cationiques NaY. Dans celles-ci seront donc présents les effets de confinement et d'interaction avec les cations extra-charpente, que nous avons déjà étudiés indépendamment. Je présenterai dans cette partie les premiers résultats obtenus sur ces systèmes ainsi que le travail en cours et les perspectives à court terme.

3.4.1 Premières observations

Systèmes étudiés : Nous avons effectué des simulations QCMD d'un électron excédentaire dans des zéolithes cationiques Na₅₂Y et Na₃₂Y. La première a été choisie parce qu'elle est très proche de la zéolithe Na₅₄Y étudiée expérimentalement par Thomas et coll. et que des données expérimentales caractérisant son adsorption sont disponibles. La seconde a l'avantage de présenter une répartition spatiale bien définie des cations extra-charpente : les 32 cations Na⁺ sont situés dans les sites II, situés dans les supercages, en regard des fenêtres hexagonales.* La simulation utilisant la zéolithe Na₃₂Y comportait 223 molécules d'eau, tandis que la zéolithe Na₅₃Y a été simulée sur 18 configurations initiales différentes correspondant à différents remplissages en eau (allant de 259 à 310 molécules d'eau par maille élémentaire de zéolithe). Pour chaque configuration, entre 6 ps et 10 ps de dynamique moléculaire dans l'ensemble canonique ont été simulées.

Les configurations initiales de la dynamique mixte classique-quantique ont été obtenues à l'aide de simulations Monte-Carlo dans l'ensemble canonique. Dans ces simulations, une charge ponctuelle négative est ajoutée dans l'une des supercages de la zéolithe. Elle permet de créer une cavité de taille convenable pour l'électron, dans le but de réduire le temps d'équilibration nécessaire en QCMD. Cette charge porte également un centre de force Lennard-Jones, dont les paramètres sont issus du travail de Canuto et coll. et reproduisent la taille de la cavité de solvation de l'électron hydraté.^[199]

Localisation de l'électron : Au cours des simulations de l'électron excédentaire dans la zéolithe cationique, nous avons observé un comportement similaire quel que soit le remplissage en eau ou le nombre de cations extra-charpente (32 ou 52). L'électron est initialement localisé dans la cavité présente dans chaque configuration initiale, dans l'une des supercages de la zéolithe. Cependant, il se déplace très rapidement vers l'intérieur d'une des cages sodalites : ce saut dure moins d'une cinquantaine de femtosecondes et intervient moins de dix femtosecondes après le début de la simulation. La force dominante dans l'attraction de l'électron vers la sodalite est l'interaction

*Il existe 32 sites cristallographiques de type II et il n'y a donc qu'une seule répartition possible des cations parmi ces sites.

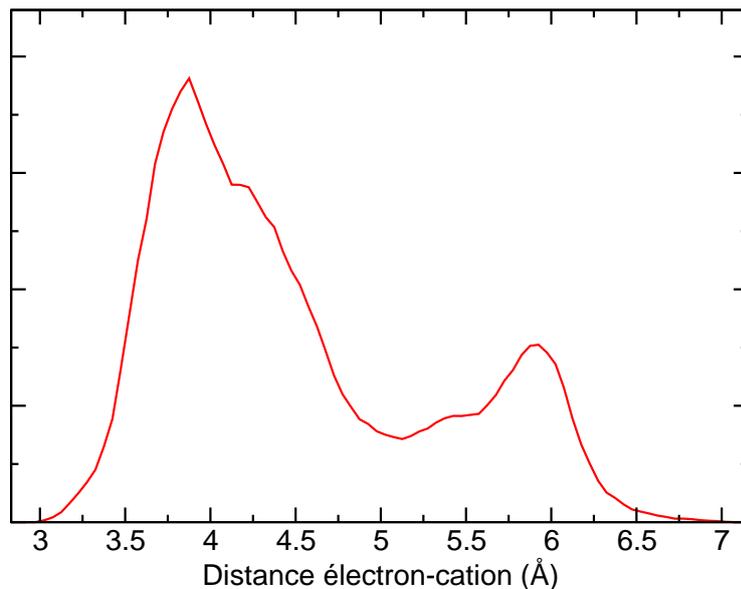


Figure 3.15 : Distribution moyenne des distances entre le centre de la densité électronique et les cations, pour l'électron piégé dans la cage sodalite d'une faujasite Na_{32}Y .

coulombienne avec les cations extra-charpente présents dans la sodalite et à son voisinage. Je vais maintenant présenter les propriétés de cet électron piégé par les cations Na^+ .

Le cas le plus simple à étudier est celui de la faujasite Na_{32}Y . Dans cette zéolithe, les cations sodium sont tous présents dans les cristallographiques appelés sites II, situés en regard des fenêtres hexagonales entre une sodalite et une supercage, décalés de $0,6 \text{ \AA}$ à l'intérieur de la supercage. Lorsque l'électron excédentaire est présent dans la cage sodalite, il est donc à proximité de quatre cations Na^+ . La [figure 3.15](#) détaille la distribution moyenne des distances entre l'électron et les cations extra-charpente,* pour les distances inférieures à 8 \AA . Celle-ci présente deux pics autour de 4 \AA et 6 \AA , dont l'intégration correspond respectivement à trois molécules et une molécule d'eau. Une inspection visuelle des configurations (dont un exemple est présenté sur la [figure 3.16](#)) nous a permis de confirmer que ces quatre cations sont proches des sites cristallographiques II et entourent l'électron solvaté de manière tétraédrique. Toutefois, ces quatre cations n'ont pas un rôle symétrique. En effet, l'électron n'est pas centré dans la cage sodalite mais il est plus proche de trois des cations, se situant quasiment dans le plan formé par ces derniers. Ces trois cations sont par ailleurs attirés par l'électron, et sont décalés vers l'intérieur de la cage sodalite par rapport à leurs sites cristallographiques : ils sont au centre des fenêtres hexagonales, *i.e.* décalés d'environ $0,5 \text{ \AA}$ par rapport à leur position en l'absence de l'électron. Enfin, l'examen de la trajectoire de l'électron solvaté au cours du temps montre que s'il est bien, à chaque instant, plus proche de trois cations que du quatrième, il se déplace néanmoins dans la cage sodalite. Au cours des 10 ps de la dynamique, l'identité du cation « singulier » (celui qui est à 6 \AA de l'électron) change deux fois, par mouvement de l'électron au sein de la même cage sodalite.

*Cette distribution $h(r)$ est une fonction de distribution radiale $g(r)$ à la normalisation près : $h(r) = 4\pi r^2 g(r)$.

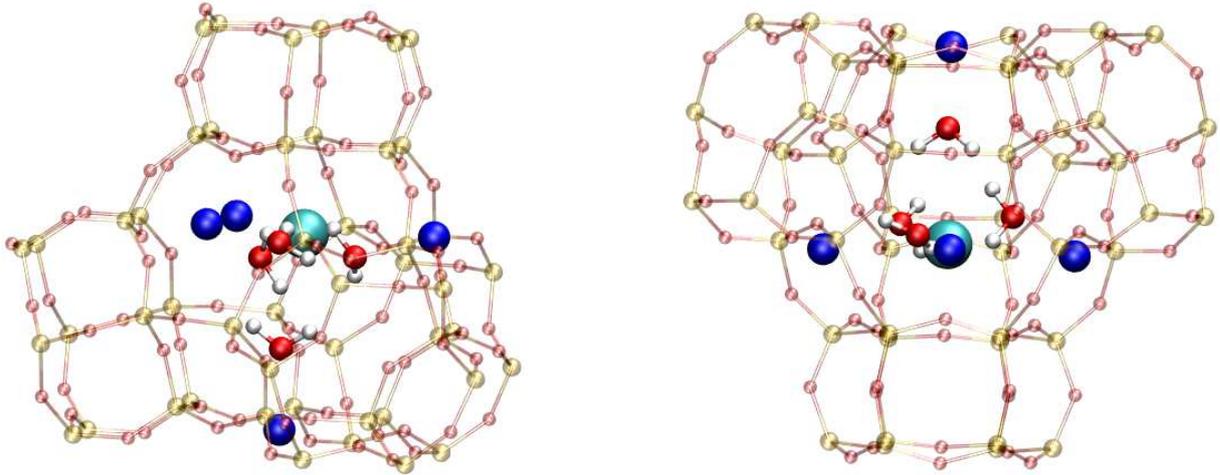


Figure 3.16 : Deux vues différentes d'une même configuration instantanée présentant l'électron piégé dans une sodalite de faujasite Na_{32}Y . Le centre de la densité électronique est représenté par une sphère de couleur cyan et de rayon arbitraire. Les cations Na^+ sont représentés en bleu (trois d'entre eux forment un plan qui contient le centre de la densité électronique ; le quatrième est plus éloigné). Les molécules d'eau sont également représentées, ainsi que la cage sodalite et les prismes hexagonaux attenants.

Propriétés de l'électron piégé par les cations : Les cages sodalites dans lesquelles l'électron excédentaire est piégé contiennent un certain nombre de molécules d'eau, nombre qui dépend du remplissage total de la zéolithe. Pour la faujasite Na_{32}Y que j'ai présentée précédemment (avec 223 H_2O par maille), la cage sodalite dans laquelle est piégé l'électron contient 4 molécules d'eau. Les fonctions de distribution radiale des atomes H et O de ces molécules autour du barycentre de la densité électronique sont présentées sur la [figure 3.17](#). On peut remarquer que leurs caractéristiques sont très différentes de celles de l'électron hydraté, et notamment une bien moindre distance électron-O électron-H pour le premier pic. On observe néanmoins une orientation préférentielle des atomes d'hydrogène vers le centre de la densité de l'électron excédentaire. L'étude de la distribution radiale de l'eau autour des cations (non présentées ici) ainsi qu'un examen visuel des configurations instantanées montre que les molécules d'eau de la cage sodalite ont l'un de leurs atomes d'hydrogène pointé en direction de l'électron, tandis que leur oxygène est assez proche d'un cation extra-charpente (entre 2 Å et 3 Å).

Le rayon de giration de l'électron piégé est légèrement plus grand que celui de l'électron hydraté : il vaut 2,52 Å, contre environ 2,4 Å pour l'électron hydraté dans l'eau *bulk*. Les molécules d'eau voisines étant, nous l'avons vu, plus proches de l'électron piégé, la délocalisation de la densité électronique sur ses molécules est donc nettement plus grande que pour l'électron hydraté. Enfin, le spectre optique d'absorption de l'électron piégé est présenté à la [figure 3.18](#). La bande d'absorption de l'électron piégé présente un bande large unique. Les deux maxima faiblement séparés que l'on peut voir ne sont pas significatifs vu la courte durée de la simulation effectuée (10 ps). Par rapport au spectre de l'électron hydraté dans l'eau *bulk*, le spectre de l'électron piégé est décalé d'environ

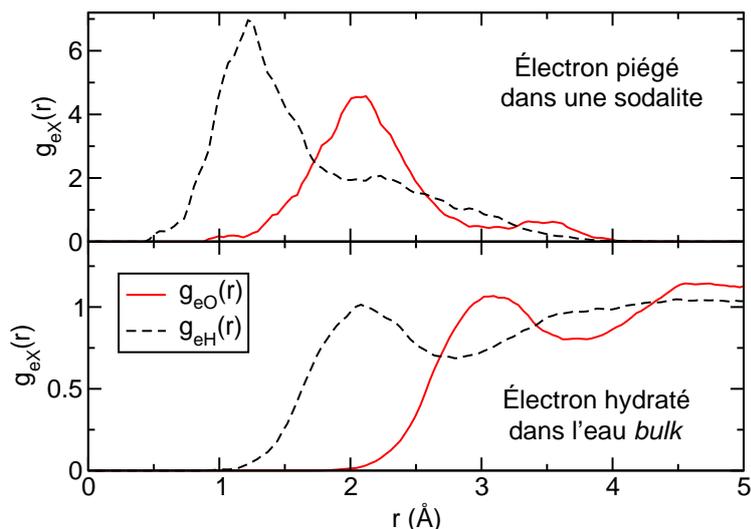


Figure 3.17 : Fonctions de distribution radiale des atomes d'oxygène et d'hydrogène de l'eau autour du barycentre de l'électron excédentaire, pour l'électron hydraté dans l'eau *bulk* (panneau inférieur) et pour l'électron piégé dans une cage sodalite de la faujasite Na_{32}Y (panneau supérieur).

0,2 eV, avec une position moyenne à 1,75 eV. Cette variation peut être reliée à son rayon de giration et à l'influence des cations, deux facteurs dont nous avons montré qu'ils décalent le spectre de l'électron dans des directions opposées.

L'électron dans la faujasite Na_{52}Y : Le cas de la faujasite Na_{52}Y est plus complexe que celui de la Na_{32}Y . En effet, la répartition des cations extra-charpente présente, en plus des 32 cations en site II, 12 cations en site I (au centre d'un prisme hexagonal) et 8 cations en site I' (au centre de la fenêtre joignant un prisme hexagonal et une sodalite). Ces cations, et particulièrement les cations en site I', influent sur la localisation et les propriétés de l'électron piégé dans les sodalites. Ainsi, en plus de l'arrangement quasi-tétraédrique décrit pour la zéolithe Na_{32}Y , nous avons observé sur plusieurs systèmes la formation de paires en contact entre l'électron excédentaire et un cation en site I'. Ces paires en contact ont lieu pour une distance $\xi \simeq 1,5 \text{ \AA}$, légèrement plus faible que les paires électron-sodium dans l'eau *bulk* ($\xi \simeq 1,6 \text{ \AA}$). Les autres cations entourant l'électron sont alors à des distances entre 3 Å et 7 Å. Le spectre optique de l'électron dans cette configuration présente une bande à 2,30 eV, proche de la position du spectre observé pour la paire électron-sodium dans l'eau *bulk* (voir l'annexe).

Comparaison avec les résultats expérimentaux : Bien que la radiolyse de l'eau confinée soit un sujet abordé par de nombreux groupes expérimentaux, il n'existe que peu d'études expérimentales publiées sur les propriétés de l'électron hydraté confiné dans des espaces de taille comparable aux pores des zéolithes. Les seuls travaux auxquels nous avons pu nous comparer directement sont ceux de Thomas et coll., que j'ai décrits à la [section 3.1.2](#). Ceux-ci prédisent l'existence d'électrons hydratés dans les pores de la faujasite cationique pour les forts remplissages en eau, et la conversion de ceux-ci en des électrons piégés au sein d'agrégats de cations sodium lorsque la

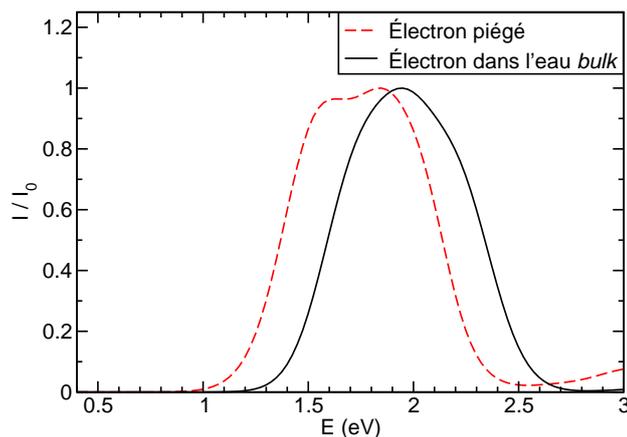


Figure 3.18 : Spectre optique d'absorption de l'électron excédentaire piégé dans la cage sodalite d'une faujasite Na_{32}Y (---), comparé au spectre de l'électron hydraté dans l'eau *bulk* (—).

zéolithe est déshydratée. Nous avons pu reproduire la variation observée du spectre de l'électron hydraté en fonction du remplissage en eau, par des simulations d'électron hydraté confiné dans une zéolithe purement silicée, et montré que cette variation était principalement due à un effet de densité.

En ce qui concerne les zéolithes cationiques, cependant, le bilan est plus mitigé. Nous n'avons pas observé, dans nos simulations, d'électron hydraté dans les pores de la zéolithe cationique, quel que soit le remplissage en eau de celle-ci. Nous avons néanmoins mis en évidence la formation d'agrégats cationiques Na_4^{3+} piégeant l'électron, principalement dans la faujasite Na_{32}Y . Dans la zéolithe Na_{52}Y , nous avons mis en évidence l'existence de paires électron-sodium entourées par d'autres cations. Ces paires ont un spectre optique présentant un maximum à 2,30 eV, proche de la paire en contact dans l'eau *bulk*. Ce spectre est également en bon accord avec celui observé dans la zéolithe Na_{54}Y par Thomas et coll., présentant un maximum à 550 nm = 2,25 eV. De petits désaccords surviennent néanmoins, comme l'attribution par Thomas et coll. (sur la base de données RPE) du spectre d'absorption à 550 nm aux agrégats Na_4^{3+} .^[191] D'après nos simulations, ces deux signaux (RPE et optique) proviendraient de deux types différents d'électron piégés : le premier dans un agrégat Na_4^{3+} ; le second en paire avec un cation, d'autres cations étant présents dans leur voisinage.

3.4.2 Travail en cours et perspectives

Nous avons pu, grâce à la méthode de simulation QCMD et aux modèles simples choisis pour décrire l'interaction entre l'électron excédentaire, la matrice zéolithique et les cations extra-charpente, effectuer des simulations de l'électron hydraté en milieu confiné. Ces simulations ont permis d'expliquer un certain nombre de faits expérimentaux, mais leur validation pour les zéolithes cationiques n'est pas complètement satisfaisante. L'impossibilité d'observer l'électron hydraté dans les nanopores, dont l'existence a été montrée expérimentalement, semble indiquer une

limite des modèles utilisés, qui ne permettent pas de décrire de manière complètement satisfaisante l'électron dans un système multicationique. Il existe plusieurs pistes pour mieux caractériser ce comportement et améliorer le réalisme des simulations, que je vais maintenant présenter.

Tout d'abord, il faut noter que la simulation QCMD de l'électron hydraté confiné dans une zéolithe silicée ou présentant un seul cation est tout à fait satisfaisante. L'extension de ces simulations au cas de zéolithes cationiques échangées à l'argent (*i.e.* dont les cations extra-charpente sont des cations Ag^+) vient d'être commencé dans la cadre du stage post-doctoral de Kafui Tay, dans le cadre du projet ANR RadioConf. Il est probable que le caractère très marqué de la courbe d'énergie libre électron- Ag^+ , l'argent pouvant être réduit ou sous forme argent (I), évite les complications que nous avons observées dans le cas du cation Na^+ . Le but de cet étude sera notamment d'apporter une aide à la compréhension de la première étape de la formations des agrégats d'argent : $\text{Ag}^+ + e_{\text{aq}}^- \rightarrow \text{Ag}^0$. Parmi les questions qui seront étudiées, on s'intéressera à la mobilité de l'atome neutre Ag^0 et à la disponibilité des cations extra-charpente à une réaction de réduction par l'électron solvaté.

Enfin, à plus long terme, la simulation de l'électron hydraté confiné dans une zéolithe cationique nécessitera probablement le développement de potentiels d'interactions affinés, que ce soit pour décrire l'interaction électron-zéolithe ou les interactions électron-cation. En effet, le pseudopotentiel utilisé pour décrire l'interaction électron-cation a été optimisé sur les propriétés de l'électron interagissant avec un seul cation (voir la [section A.1](#)). À défaut de prendre en compte l'interaction de l'électron avec plusieurs cations par un pseudopotentiels à plus de deux corps, il est nécessaire d'inclure au moins de manière effective les effets à plusieurs corps. L'étude d'agrégats cationiques $\text{Na}_n^{(n-1)+}$ dans le vide et en solution devrait permettre d'évaluer l'importance de ces effets et de pouvoir ajuster les paramètres du pseudopotentiel électron-sodium, et sa forme fonctionnelle si nécessaire. Quant à l'interaction électron-charpente, elle est pour l'instant modélisée par un simple terme électrostatique, les charges partielles portées par les atomes de la zéolithe étant issues d'un calcul d'électronégativité. Une des solutions possible serait l'utilisation de potentiels analytiques plus complexes, comme la forme analytique utilisée par le pseudopotentiel électron-eau de Turi et Borgis.^[98] L'établissement des différents paramètres d'un tel pseudopotentiel passe par un ajustement sur des propriétés telles que l'énergie des différents états et la forme des orbitales associées. Ces deux développements de pseudopotentiels, pour les cations et pour la zéolithe, sont des projets à plus long terme.

Conclusion

L'objectif de ce travail de thèse était d'étudier l'effet du confinement sur les propriétés de l'eau confinée dans des nanopores et sur le comportement de l'électron solvaté dans cette eau confinée. À cette fin, j'ai employé plusieurs méthodes de simulation moléculaire pour étudier les différentes propriétés structurales, dynamiques (pour les mouvements intramoléculaires et intermoléculaires), électroniques et thermodynamiques de ces systèmes. Les résultats obtenus par ces différentes méthodes permettent de former une image globale des effets de confinement et de surface dans les nanopores. Pour ce qui est de l'électron solvaté, le code de dynamique moléculaire mixte classique-quantique développé au laboratoire a été étendu afin de permettre la simulation d'un électron solvaté confiné. Ces simulations ont permis de reproduire la tendance expérimentale observée pour le spectre d'absorption de l'électron et d'en proposer une explication.

Dans un premier temps, nous avons étudié les propriétés de l'eau confinée dans des zéolithes de taille de pores et de composition chimique différentes. Nous avons tout d'abord effectué des simulations moléculaires utilisant des potentiels d'interaction classiques, ajustés sur des systèmes différents et connus pour être transférables. À l'aide de simulations Monte-Carlo dans l'ensemble grand canonique, nous avons pu vérifier pour les zéolithes choisies l'existence d'un lien entre la composition chimique de la zéolithe et le fait que l'adsorption d'eau se fasse en phase vapeur ou liquide. Ce critère peut être utilisé pour classer les zéolithes comme hydrophiles ou hydrophobes. Nous avons également utilisé ces simulations Monte-Carlo pour étudier la sensibilité des résultats de simulation aux paramètres des modèles employés (paramètres des potentiels d'interaction, taille de la boîte de simulation, ...). Cette étude nous a permis de valider les potentiels utilisés. Nous avons ensuite approfondi notre compréhension du comportement de l'eau confinée par une étude de sa structure et de sa dynamique orientationnelle et translationnelle, menée à l'aide de simulations de dynamique moléculaire dans une zéolithe hydrophobe, pour laquelle les interactions de surface sont faibles. Nous avons pu mettre en évidence, dans des petits pores quasiment sphériques, l'existence d'une nanogoutte d'eau liquide présentant un comportement semblable à l'eau *bulk* (notamment pour ce qui est du mécanisme de sa réorientation), mais fortement ralenti. L'analyse structurale a permis de montrer que cette gouttelette d'eau présente un réseau de liaisons hydrogène refermé sur lui-même, n'impliquant pas la zéolithe.

Dans un deuxième temps, l'utilisation de la dynamique moléculaire *ab initio* nous a permis d'étudier l'eau confinée dans des zéolithes de structure LTA, en nous intéressant plus particulièrement à ses propriétés électroniques et à sa dynamique vibrationnelle. L'analyse du dipôle des molécules

d'eau confinées a révélé que la polarisation induite par la charpente zéolithique est faible comparée à la polarisation par les molécules d'eau, et ce même en présence de cations dans la zéolithe. Nous avons également étudié le spectre infrarouge de l'eau confinée dans la zéolithe silicée et montré l'existence, dans la bande de vibration OH de l'eau, d'un pic aux hautes fréquences qui correspond aux groupes OH pendants (c'est-à-dire non liés par liaison hydrogène). Cette observation rejoint les mesures expérimentales de spectroscopie vibrationnelle de l'eau à proximité d'interfaces hydrophobes. L'observation directe de ce pic caractéristique, dans un spectre infrarouge calculé à partir de simulations, est à notre connaissance une première. Nous avons également pu montrer que, pour une zéolithe hydrophobe, il n'existe pas de liaison hydrogène eau-zéolithe. Une telle liaison eau-zéolithe est néanmoins observée dans les zéolithes hydrophiles ; elle présente cependant une durée de vie inférieure aux liaisons hydrogène eau-eau.

Pour ce qui est des propriétés de l'électron solvaté, une partie importante de mon travail a été l'ajustement des pseudopotentiels électron-cation, afin qu'ils donnent des résultats satisfaisants dans la base avec laquelle nous avons travaillé, et leur validation par comparaison avec des données expérimentales et issues de calculs *ab initio*. À la suite de ce travail, nous avons étudié le comportement de l'électron hydraté dans l'eau *bulk* en présence des différents cations alcalins. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux différents états métastables formés et à leurs spectres optiques d'absorption. Nous avons observé la formation d'une paire en contact électron-sodium, métastable, dont l'existence a été proposée par Gelabert et Gauduel dans certaines conditions expérimentales de génération de l'électron solvaté. En comparant nos observations et les résultats expérimentaux publiés dans la littérature, nous avons suggéré qu'en solution aqueuse, la distance moyenne entre un électron solvaté et un cation alcalin n'est pas déterminée par les interactions, somme toute faibles, entre ces deux espèces, mais par une distribution aléatoire des espèces (lorsque l'électron est généré par excitation du solvant). À l'aide de cette hypothèse, nous proposons une relation simple entre la distance moyenne électron-cation et la concentration en cations dans la solution. Cette relation nous a permis de comparer les résultats de nos simulations, effectuées à distance électron-cation contrainte, aux résultats expérimentaux à concentration connue en cations. L'accord ainsi obtenu est satisfaisant.

Enfin, j'ai étendu le code de simulation mixte classique-quantique, développé au laboratoire, aux simulations de l'électron hydraté confiné dans les pores d'une zéolithe. Afin d'obtenir, malgré le coût de calcul important des pseudopotentiels électron-cation, une dynamique moléculaire suffisamment longue pour être exploitable, j'ai parallélisé le code de simulation. Ceci permet de profiter pleinement des architectures multiprocesseurs à mémoire partagée, comme les ordinateurs parallèles IBM PowerPC de l'IDRIS* ou les processeurs « grand public » multicœurs récents. La parallélisation des codes de calculs est en effet rendue nécessaire par l'évolution du marché des microprocesseurs qui, faute de pouvoir continuer à diminuer encore leur taille de gravure, tend vers une augmentation du nombre de cœurs présent dans chaque processeur. Pour ce qui est des simulations de l'électron confiné, j'ai choisi dans un premier temps d'utiliser des potentiels simples pour décrire le système, sans les ajuster. L'étude du comportement de l'électron dans une zéolithe purement silicée a mis en évidence un déplacement du spectre d'absorption de l'électron solvaté en

*Institut du développement et des ressources en informatique scientifique

fonction du remplissage en eau de la zéolithe. Cette variation est similaire à celle observée expérimentalement pour différentes zéolithes cationiques. Nous avons montré qu'elle est principalement due à un effet de densité locale de l'eau confinée. Enfin, nous avons également étudié la diffusion de l'électron solvaté dans les pores de la zéolithe et avons proposé une valeur du coefficient de diffusion de l'électron solvaté confiné dans la faujasite hydrophobe, à fort remplissage en eau. Cette donnée pourra être utilisée pour l'analyse des signaux expérimentaux ou comme paramètre d'entrée d'une modélisation mésoscopique.

Pour finir, nous avons utilisé ces mêmes potentiels simples d'interaction pour effectuer la simulation d'un électron confiné dans deux zéolithes cationiques au sodium. Dans ce cas, nous observons la formation d'agrégats cationiques, et notamment d'agrégats de formule Na_4^{3+} . L'électron est alors piégé par les cations dans l'une des cages sodalites, qui sont de petite taille. La formation de tels agrégats lors de la radiolyse de l'eau confinée a déjà été observée expérimentalement. Cependant, un certain nombre de points sont en désaccord avec les résultats expérimentaux, comme la localisation des agrégats dans la structure zéolithique et le fait que nous n'observions pas d'électron solvaté par l'eau, mais uniquement des électrons piégés par les cations. Ces problèmes mettent en évidence les limites des modèles simples utilisés, et nous avons proposé quelques pistes pour traiter ces systèmes complexes.

Je conclurai cette thèse en développant brièvement les principales perspectives ouvertes par ce travail, à moyen et long terme. La première perspective consiste à étendre l'analyse de la dynamique de réorientation des molécules d'eau confinées aux molécules d'eau entourant l'électron solvaté, dans l'eau *bulk* et dans les nanopores. Au cours de mon travail de thèse, une collaboration avec Damien Laage a permis d'appliquer à l'eau confinée la méthode d'analyse du mécanisme de réorientation de l'eau qu'il a proposée très récemment.^[153] Dans des travaux ultérieurs, il a adapté cette méthode à l'étude de la solvatation des anions.^[216] Il apparaît donc souhaitable d'appliquer une telle analyse à l'électron solvaté. Cela permettrait, entre autres, d'étudier en détail le mécanisme de sa diffusion, sur lequel peu d'informations quantitatives sont disponibles. Cette même méthode pourrait également être utilisée sur l'électron hydraté confiné, afin de mettre en évidence de manière claire l'origine du ralentissement de sa diffusion.*

La simulation de l'électron solvaté confiné dans des nanopores dont la surface interagit avec l'eau adsorbées nécessitera le développement de nouveaux pseudopotentiels ou l'ajustement des pseudopotentiels existants. Nous avons montré, lors de simulations de l'électron dans une zéolithe cationique, la limite d'un modèle simple et transférable pour décrire l'interaction des espèces classiques avec l'électron solvaté, et notamment l'interaction électron-cation. Pour pouvoir être utilisée dans une zéolithe cationique, celle-ci nécessite la prise en compte des effets à plusieurs corps, au moins de manière implicite.

*Dans l'eau *bulk*, l'électron hydraté diffuse plus rapidement que les molécules d'eau, tandis que nous avons montré que dans des pores de zéolithe, l'eau et l'électron ont des coefficients de diffusion comparables. Pour plus de détails, voir la [section 3.3.2](#).

Un troisième axe de continuation de ces travaux est l'utilisation des simulations à l'échelle moléculaire, comme la dynamique mixte classique-quantique, pour fournir des paramètres d'entrée à des méthodes de simulation mésoscopiques. En effet, les méthodes microscopiques sont précises et performantes mais restent limitées dans les échelles de temps et d'espace accessibles (sub-nanoseconde, quelques nanomètres). La compréhension globale, multi-échelle, de la chimie en milieu confiné et notamment de la radiolyse de l'eau en milieu confiné, nécessite d'accéder à des échelles de temps et d'espace plus importantes (microseconde, micromètre) pour permettre de calculer, par exemple, les rendements radiolytiques des différentes espèces. Différentes méthodes de simulation mésoscopiques existent, parmi lesquelles on peut citer entre autres les simulations de type Monte-Carlo cinétique, particulièrement adaptées à la problématique envisagée. Un premier pas dans cette direction a été effectué à l'université de Franche-Comté par Mironel Enescu, qui a étudié la cinétique de recombinaison électron- Ag^+ dans les traces d'ionisation de l'eau *bulk* en se basant sur la courbe d'énergie libre électron-argent obtenue par simulation QCMD.^[228]

Enfin, en ce qui concerne la description de l'électron solvaté dans l'eau, il existe à mon avis un réel intérêt à des simulations mixtes QM/MM utilisant un cœur quantique composé de l'électron excédentaire et des molécules d'eau voisines, entouré par un bain de molécules d'eau traitées classiquement. De telles simulations permettront à la fois de décrire correctement l'échange électronique entre l'électron solvaté et les molécules d'eau voisines et d'effectuer une dynamique moléculaire du système, sans se limiter à l'analyse d'un petit nombre de configurations figées. Il sera ainsi possible de s'attaquer à un certain nombre de questions encore ouvertes, comme la structure de solvation de l'électron et la dynamique des molécules d'eau l'entourant.

Annexe A

Cations en solution

A.1 Ajustement des pseudopotentiels

A.1.1 Lien entre le pseudopotentiel et la base

Comme évoqué à la [section 1.4.3](#), l'interaction entre l'électron excédentaire et les cations monoatomiques est décrite à l'aide de pseudopotentiels semi-locaux à un électron, initialement proposés par Durand et Barthelat,^[102] de la forme :

$$\hat{V}_{e^-/\text{cat}}(\mathbf{r}) = -\frac{Z}{r} + \underbrace{\sum_{\ell=0}^{\ell_{\max}} W_{\ell}(r) \left(\sum_{m=-\ell}^{\ell} |Y_{\ell}^m\rangle \langle Y_{\ell}^m| \right)}_{\hat{W}(\mathbf{r})}$$

où $-Z/r$ est le terme d'attraction coulombienne entre le cation de charge $+Z$ et l'électron, et $\hat{W}(\mathbf{r})$ est le terme non local. Ce dernier est de courte portée (pour les cations étudiés, il est négligeable pour des distances supérieures à 4 \AA) et décrit l'interaction entre les électrons de cœur de l'ion M^{Z+} et l'électron excédentaire. Son expression fait intervenir, pour chaque valeur de ℓ , le projecteur \hat{P}_{ℓ} sur les harmoniques sphériques Y_{ℓ}^m de nombre quantique azimutal ℓ , $\hat{P}_{\ell} = \sum |Y_{\ell}^m\rangle \langle Y_{\ell}^m|$, ainsi qu'une fonction purement radiale $W_{\ell}(r)$, développée sous la forme analytique simple suivante :

$$W_{\ell}(r) = \exp(-\alpha_{\ell} r^2) \sum_{i=1}^{n_{\ell}} c_{i,\ell} r^{n_{i,\ell}} \quad (\text{A.1})$$

Les paramètres d'un tel pseudopotentiel sont donc le nombre ℓ_{\max} de termes du développement sur les harmoniques sphériques et le nombre n_{ℓ} de termes dans l'expression analytique de $W_{\ell}(r)$, ainsi que les coefficients α_{ℓ} , $\{c_{i,\ell}\}$ et $\{n_{i,\ell}\}$.

On peut trouver dans la littérature les paramètres de tels pseudopotentiels pour une grande gamme d'ions monoatomiques,^[102] incluant tous les alcalins et alcalino-terreux, de nombreux éléments de transition, mais également l'ion Ag^+ .^[229] Cependant, ces pseudopotentiels sont associés chacun à

	valeur expérimentale	base atomique optimisée	base QCMD
Π	5,14 eV	4,96 eV (-3,5%)	4,76 eV (-7,4%)
δ_1	2,10 eV	1,98 eV (-5,7%)	1,84 eV (-12,4%)

Tableau A.1 : Potentiel d’ionisation Π et première énergie d’excitation (δ_1) de l’atome Na^0 décrit par le pseudopotentiel de la littérature^[102] dans différentes bases, et écart relatif aux valeurs expérimentales.^[230, 231]

une base atomique donnée et ces bases atomiques, constituées d’orbitales gaussiennes de type s , p et d centrées sur le noyau M et d’extension spatiale ajustée, sont optimisées en même temps que les pseudopotentiels pour reproduire les propriétés du système isolé $M^{(Z-1)+}$. Ainsi, l’utilisation du même pseudopotentiel dans une base de nature assez différente, comme la base cubique de gaussiennes sphériques utilisée pour les simulations QCMD, peut conduire à une description erronée du système. Pour quantifier l’erreur ainsi introduite, le [tableau A.1](#) présente le potentiel d’ionisation et la première énergie d’excitation de l’atome de sodium décrit par le pseudopotentiel de Durand et Barthelat^[102] dans la base atomique optimisée et dans la base de nos simulations QCMD. On peut voir que l’accord avec les valeurs expérimentales est nettement détérioré par le changement de base. Pour obtenir une meilleure description de l’électron excédentaire dans la base cubique de gaussiennes en présence d’un cation, il est donc nécessaire de réoptimiser les paramètres du pseudopotentiel utilisé. Dans les sections suivantes, je montrerai comment les pseudopotentiels électron-cation ont pu être réajustés pour la base avec laquelle nous travaillons, comment les pseudopotentiels réajustés peuvent être testés et validés par comparaison à des calculs quantiques plus poussés, et je présenterai enfin une analyse de la sensibilité des propriétés observées aux valeurs des paramètres du pseudopotentiel.

A.1.2 Réoptimisation des pseudopotentiels électron-cation

J’ai donc, au cours de ma thèse, réoptimisé les pseudopotentiels disponibles pour les ions Li^+ , Na^+ et K^+ , d’une manière similaire à celle utilisée par Cédric Nicolas^[85, 218, 105] au cours de sa thèse pour l’ion Ag^+ .* Ce travail a été effectué en collaboration avec Pierre Archirel, du groupe Chimie Théorique et Modélisation du laboratoire.

La réoptimisation des pseudopotentiels électron-cation se fait sur les atomes neutres isolés Li , Na et K , en cherchant à reproduire au mieux certaines propriétés expérimentales connues comme leur potentiel d’ionisation Π et les premières énergies d’excitation δ_i . En effet, dans notre modèle de l’atome M^0 où seul l’unique électron de valence est traité quantiquement, ces deux grandeurs peuvent être reliées aux niveaux d’énergie $\{\varepsilon_i\}_{i \geq 0}$ de l’électron : $\Pi = -\varepsilon_0$ et $\delta_i = \varepsilon_i - \varepsilon_0$. En

*Le pseudopotentiel d’origine pour Ag^+ , réoptimisé par Cédric Nicolas, était en effet construit pour des calculs prenant en compte la polarisation par un modèle *core-shell* (en français, cœur-valence). Son utilisation directe sur une base cubique de gaussiennes donnait de très mauvais résultats ; par exemple, le potentiel d’ionisation de Ag^0 était reproduit avec une erreur de 1,8 eV par rapport à la valeur expérimentale de 7,58 eV.

établiant ces deux relations, nous considérons les orbitales de cœur comme figées et négligeons leur réorganisation. Ceci n'est pas une approximation supplémentaire faite pour cette comparaison avec l'expérience mais bien une caractéristique fondamentale du modèle utilisé, à un électron : les pseudopotentiels sont des pseudopotentiels effectifs, tentant de rendre compte de la réalité sans en reproduire en détail tous les effets.

Afin de réoptimiser les pseudopotentiels électron-cation sans changer leur nature, nous avons fait jouer l'ajustement uniquement sur les paramètres α_ℓ et $\{c_{i,\ell}\}$ de $W_\ell(r)$ (voir la forme fonctionnelle de $W_\ell(r)$, équation A.1), soit 6 paramètres pour les cations Na^+ et K^+ et 5 paramètres pour le cation lithium. En effet, nous avons préféré conserver lors de l'optimisation la relation de symétrie $\alpha_{\ell=-2} = \alpha_{\ell=2}$ présente dans les paramètres d'origine du pseudopotentiel électron- Li^+ . Puisque nous voulons effectuer une optimisation locale (*i.e.* qui ne modifie que peu les paramètres du pseudopotentiel), nous avons choisi d'effectuer une optimisation exhaustive (*brute force*), en essayant toutes les combinaisons possibles de paramètres α_ℓ et $\{c_{i,\ell}\}$ obtenues par multiplication des paramètres initiaux par un facteur variant de 0,5 à 1,5 par pas de 0,1. De plus, afin de réduire encore le nombre de combinaisons à étudier, une optimisation séparée des parties s , p et d du pseudopotentiel (correspondant aux termes W_0 , W_1 et W_2) a été effectuée. Ceci réduit le nombre de combinaisons de paramètres à essayer de $11^6 = 1\,771\,561$ à $3 \times 11^2 = 363$ pour chaque cation.

Pour chaque n -uplet de coefficients $(\alpha_\ell, \{c_{i,\ell}\})$, nous calculons les niveaux d'énergie ε_i du système $\{\text{M}^+, e^-\}$, où l'électron est décrit par une base cubique de gaussiennes centrée sur le noyau M, et les comparons aux valeurs expérimentales de potentiel d'ionisation et d'énergie des premières excitations de l'atome neutre en définissant les écarts suivants (*relative root mean square*, ou RRMS) :

$$\begin{aligned} \text{RRMS}(s) &= \left| \frac{E^{ns} - E_{\text{exp}}^{ns}}{E_{\text{exp}}^{ns}} \right| = \left| \frac{\Pi - \Pi_{\text{exp}}}{\Pi_{\text{exp}}} \right| \\ \text{RRMS}(p) &= \left| \frac{\Delta E^{ns \rightarrow np} - \Delta E_{\text{exp}}^{ns \rightarrow np}}{\Delta E_{\text{exp}}^{ns \rightarrow np}} \right| = \left| \frac{\delta_1 - \delta_{1,\text{exp}}}{\delta_{1,\text{exp}}} \right| \\ \text{RRMS}(d) &= \left| \frac{\Delta E^{ns \rightarrow nd} - \Delta E_{\text{exp}}^{ns \rightarrow nd}}{\Delta E_{\text{exp}}^{ns \rightarrow nd}} \right| = \left| \frac{\delta_2 - \delta_{2,\text{exp}}}{\delta_{2,\text{exp}}} \right| \end{aligned}$$

où l'indice « exp » désigne les valeurs expérimentales*^[230, 231] et $\Delta E^{ns \rightarrow np}$ désigne l'écart entre les niveaux d'énergie ns et np de l'atome neutre (n dépend de l'atome considéré). $\text{RRMS}(p)$ et $\text{RRMS}(d)$ dépendant de l'énergie de l'état ns , il n'est pas possible en toute rigueur d'optimiser indépendamment les parties s , p et d du pseudopotentiel. Nous avons donc suivi la procédure suivante :

*Les niveaux d'énergie des états de terme spectroscopique P et D possèdent une structure fine, correspondant à une séparation des niveaux en deux états d'énergie très proche. La proximité de ces niveaux (pour les cations qui nous intéressent) ainsi que l'impossibilité de traiter ce phénomène dans le modèle utilisé nous ont conduit à négliger cette levée de dégénérescence. À titre d'exemple, le premier état excité du potassium ($3p^6 4p^1$, de terme spectroscopique 2P) présente deux niveaux $J = 1/2$ et $J = 3/2$, situés respectivement à 1,609956 eV et 1,617110 eV au-dessus du niveau fondamental.

Li ⁺				Na ⁺				K ⁺			
ℓ	α_ℓ	$n_{i,\ell}$	$c_{i,\ell}$	ℓ	α_ℓ	$n_{i,\ell}$	$c_{i,\ell}$	ℓ	α_ℓ	$n_{i,\ell}$	$c_{i,\ell}$
0	1,04883	-2	3,48672	0	1,33118	0	9,90386	0	0,67329	0	6,87490
		2	0,49988	1	0,60152	0	1,79437	1	0,33264	0	2,06028
1	1,40580	-1	-0,77469	2	0,98792	0	-2,39927	2	0,78996	0	-6,24321

Tableau A.2 : Paramètres d'origine des pseudopotentiels effectifs à un électron pour les ions Li⁺, Na⁺ et K⁺, en unités atomiques.

Li ⁺				Na ⁺				K ⁺			
ℓ	α_ℓ	$n_{i,\ell}$	$c_{i,\ell}$	ℓ	α_ℓ	$n_{i,\ell}$	$c_{i,\ell}$	ℓ	α_ℓ	$n_{i,\ell}$	$c_{i,\ell}$
0	1,46836	-2	2,44070	0	1,59742	0	8,91347	0	0,80795	0	6,87490
		2	0,49988	1	0,66167	0	1,79437	1	0,39917	0	2,06028
1	0,84348	-1	-1,08457	2	0,98792	0	-2,39927	2	0,47397	0	-6,86753

Tableau A.3 : Paramètres réoptimisés des pseudopotentiels effectifs à un électron pour les ions Li⁺, Na⁺ et K⁺, en unités atomiques.

1. Faire varier les paramètres de W_0 , et choisir parmi toutes les combinaisons obtenues celle qui minimise $RRMS(s)$.
2. En utilisant ces nouveaux paramètres pour W_0 , faire varier les paramètres de W_1 et choisir ceux qui minimisent $RRMS(p)$.
3. Faire de même pour ajuster les paramètres de W_2 en minimisant $RRMS(d)$.

À partir des paramètres initiaux, nous avons itéré cette procédure jusqu'à ce que l'ajustement ainsi obtenu soit stable, c'est-à-dire qu'une itération supplémentaire ne change plus les paramètres. Enfin, il n'est pas rare que plusieurs jeux de paramètres donnent des RRMS proches : dans ce cas, nous avons systématiquement favorisé les paramètres les plus proches des paramètres originaux.

Pour les cations étudiés, nous avons noté que deux itérations de cette procédure d'optimisation sont suffisantes pour obtenir des paramètres raisonnablement convergés. Les paramètres d'origine et les paramètres réajustés sont présentés dans le [tableau A.2](#) et le [tableau A.3](#). Les valeurs des grandeurs sur lesquelles a porté l'optimisation sont présentées dans le [tableau A.4](#), avant et après optimisation. On peut noter que le potentiel réoptimisé permet d'obtenir des grandeurs en très bon accord avec les valeurs expérimentales, passant dans le pire des cas de 15% d'écart relatif à 5%. Néanmoins les états excités sont, même après ajustement, moins bien décrits que l'état fondamental.

A.1.3 Validation des pseudopotentiels

La réoptimisation des pseudopotentiels électron-cation a porté sur un petit nombre de propriétés physiques, et sur un système (atome neutre dans le vide) qui n'est pas la situation la plus courante dans nos simulations ! En effet, nous verrons que les deux situations typiques des simulations d'un

		Pseudopotentiel		Expérience	Écart relatif	
		original	réoptimisé		original	réoptimisé
Li	II	4,89 eV	5,30 eV	5,39 eV	9,4%	1,6%
	δ_1	1,57 eV	1,90 eV	1,84 eV	14,8%	2,9%
Na	II	4,76 eV	5,11 eV	5,14 eV	7,3%	0,5%
	δ_1	1,84 eV	2,19 eV	2,10 eV	12,5%	4,1%
K	II	3,98 eV	4,26 eV	4,34 eV	8,3%	1,7%
	δ_1	1,51 eV	1,65 eV	1,61 eV	6,3%	2,6%

Tableau A.4 : Potentiel d’ionisation et premières énergies d’excitation des atomes Li, Na et K en utilisant les pseudopotentiels d’origine^[102] et réoptimisés, et écart aux valeurs expérimentales.^[230, 231]

électron et un ion alcalin dans l’eau liquide sont : (i) les deux espèces solvatées séparément, et (ii) une paire en contact électron-cation, où les deux espèces sont à une distance de quelques ångströms. Il nous a donc semblé important de vérifier la validité des pseudopotentiels réoptimisés dans ces situations. Puisque dans le cas des espèces solvatées séparément, *i.e.* à des distances supérieures à 5 Å, l’interaction électron-cation est très majoritairement de nature électrostatique, nous avons effectué un test du pseudopotentiel pour une paire en contact électron-cation, où le terme non local est important. Je présente ici le cas du cation sodium.

Afin de tester la validité du pseudopotentiel électron- Na^+ réoptimisé, nous avons extrait d’une simulation de dynamique moléculaire mixte classique-quantique une configuration où l’électron solvaté et le cation sodium sont à une distance $\xi = 2,6$ Å, et tronqué ce système à diverses distances d autour du centre de la densité de l’électron solvaté afin d’obtenir différents agrégats isolés (Na^+ , e^- , $(\text{H}_2\text{O})_n$), $14 \leq n \leq 99$. Sur ces agrégats, nous avons comparé les résultats donnés par deux méthodes de chimie quantique et par notre description mixte classique-quantique, incluant le pseudopotentiel réoptimisé, une base cubique de gaussiennes mais également les pseudopotentiels électron-eau (voir la [section 1.4.3](#)).

Dans un premier temps, nous avons comparé deux méthodes de chimie quantique sur un agrégat $(\text{H}_2\text{O})_5^-$ de cinq molécules d’eau autour de la cavité de l’électron :

- Un calcul TDSCF^[232] (*Time-Dependent Self-Coherent Field*), négligeant les corrélations cœur-valence. Nous avons utilisé le logiciel Gaussian 03^[233] pour effectuer ces calculs.
- Un calcul quantique de haut niveau, MCQDPT (*MultiConfigurational Quasi-Degenerate Perturbation Theory*). Il s’agit d’une méthode de perturbation du deuxième ordre multiétat et multiréférence, établie par Nakano^[234] et présente dans le logiciel GAMESS.^[235, 236]

Pour ces deux méthodes de calculs, la base choisie est une base de gaussiennes atomiques incluant

transition	énergie de transition (MCQDPT)	énergie de transition (TDSCF)
0 → 1	1,105	0,979
0 → 2	1,296	1,172
0 → 3	1,647	1,513
0 → 4	1,814	1,678

Tableau A.5 : Comparaison des énergies de transition depuis l'état fondamental d'un agrégat $(\text{H}_2\text{O})_5^-$, calculées par TDSCF et MCQDPT.

des orbitales de polarisation, à laquelle sont rajoutées des gaussiennes centrées sur la cavité de l'électron solvaté. Néanmoins, les bases utilisées pour le calcul MCQDPT* et TDSCF† sont légèrement différentes, afin d'éviter certains artefacts des calculs TDSCF dus à des effets de taille finie (voir les détails dans les deux notes en bas de page). Les énergies des transitions de l'état fondamental de l'agrégat $(\text{H}_2\text{O})_5^-$ vers les trois premiers états excités, calculées par les méthodes TDSCF et MCQDPT, sont exposées dans le [tableau A.5](#). Vu la faible différence ($\simeq 0,15$ eV) entre les énergies de transition données par les deux méthodes, il semble que la corrélation cœur-valence, dont la non prise en compte est la principale approximation de la méthode TDSCF, n'ait qu'un rôle faible dans ce système et qu'il soit raisonnable, par la suite, de valider les résultats de notre pseudopotentiel en les comparant aux résultats obtenus par un calcul TDSCF.

Afin de valider le pseudopotentiel optimisé, nous l'avons donc comparé à un calcul TDSCF pour un agrégat contenant l'ion sodium, l'électron et 28 molécules d'eau, $(\text{Na}^+, e^-, (\text{H}_2\text{O})_{28})$, dont une représentation est présentée en [figure A.1](#). Le [tableau A.6](#) présente l'énergie et la force d'oscillateur des transitions de l'état électronique fondamental vers les premiers états excités de cet agrégat, données par les pseudopotentiels d'origine et réoptimisé. Ces résultats sont comparés aux valeurs issues du calcul TDSCF. La [figure A.2](#) montre la comparaison de l'orbitale TDSCF de l'électron solvaté et des pseudoorbitales obtenues avec les pseudopotentiels (toutes les orbitales sont tracées selon l'axe reliant le cation au centre de la densité électronique QCMD). On peut voir que les énergies de transition obtenues avec les deux pseudopotentiels sont en accord raisonnable avec le calcul TDSCF, sans être particulièrement améliorées par la réoptimisation. La différence observée entre les forces d'oscillateur obtenues est principalement liée au mauvais traitement des états

*Pour les calculs MCQDPT, la base utilisée pour les atomes H et O est la base standard 6-311G,^[233] complétée de gaussiennes de polarisation de symétrie d sur les atomes d'oxygène (d'exposants 1,9 et 0,5) et de symétrie p sur les atomes d'hydrogène (d'exposants 0,8 et 0,1). Pour décrire l'électron excédentaire, trois gaussiennes s et trois gaussiennes p (d'exposants identiques : 0,3, 0,1 et 0,03) ont été utilisées, ainsi qu'une gaussienne d (d'exposant 0,026) et une gaussienne f (d'exposant 0,048), toutes centrées sur le barycentre de la densité électronique issue du calcul mixte classique-quantique. Toutes les orbitales de polarisation ont été optimisées pour l'état fondamental par un calcul perturbatif MP2.

†Pour les calculs TDSCF, la base utilisée est une base standard 6-31G*^[233] pour les atomes O et H, et une base de Veillard^[237] pour le sodium. L'utilisation dans les calculs TDSCF de gaussiennes plus diffuses, comme la base utilisée pour le calcul MCQDPT, donne naissance à un état p supplémentaire, de basse énergie et centré sur l'ion Na^+ . Cet état est dû à la taille finie des agrégats sur lesquels est effectué le calcul : l'énergie de cet état augmente lorsque le nombre n de molécules d'eau incluses dans le calcul augmente.

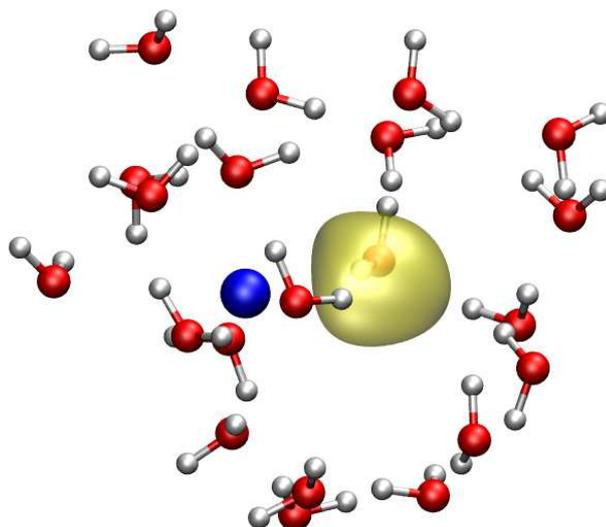


Figure A.1 : Configuration de l'agrégat $(\text{Na}^+, e^-, (\text{H}_2\text{O})_{28})$ utilisée pour comparer les résultats du pseudopotentiel réoptimisé à un calcul TDSCF. Le cation Na^+ est représenté en bleu, tandis qu'une surface d'isodensité électronique de l'électron hydraté est présentée en jaune.

excités de plus haute énergie par le modèle QCMD. Pour cette raison, les seuls états présentant une force d'oscillateur non nulle sont les états p (les trois premiers états excités, présentés ici). Par ailleurs, les forces d'oscillateurs issues du calcul quantique sont connues pour ne pas obéir à la règle de somme ($\sum f_i = 1$) tandis que les forces d'oscillateur issues du calcul QCMD la suivent par construction, ce qui explique également la valeur plus faible des forces d'oscillateur TDSCF.

L'effet de la réoptimisation est plus clair sur les (pseudo)orbitales de l'électron. On voit sur la [figure A.2](#) que la pseudoorbitale obtenue en utilisant les pseudopotentiels a bien la même forme que l'orbitale *ab initio*, mais supprime l'oscillation rapide observée au voisinage du noyau Na. On peut également remarquer que dans les zones où les pseudoorbitales sont censées reproduire l'orbitale *ab initio*, *i.e.* les zones à une distance du cation supérieure à 1 Å, l'orbitale obtenue avec le pseudopotentiel réoptimisé est plus proche de l'orbitale *ab initio*. Cela est particulièrement vrai dans la zone où la densité électronique est la plus grande et où la description de l'électron est la plus cruciale. Il est donc particulièrement satisfaisant de voir que la réoptimisation du pseudopotentiel, qui a porté sur des propriétés spectroscopiques de l'atome Na^0 isolé et a été effectuée avec une base centrée sur l'atome, permet également d'améliorer la description de la fonction d'onde de l'électron solvaté dans les conditions où le pseudopotentiel est le plus souvent utilisé, *i.e.* avec une base non centrée sur l'atome.

	TDSCF		pseudopotentiel d'origine		pseudopotentiel réoptimisé	
	énergie	force d'oscillateur	énergie	force d'oscillateur	énergie	force d'oscillateur
0 → 1	2,274 eV	0,289	2,295 eV	0,331	2,316 eV	0,335
0 → 2	2,545 eV	0,247	2,390 eV	0,332	2,406 eV	0,330
0 → 3	2,760 eV	0,235	2,724 eV	0,335	2,766 eV	0,334

Tableau A.6 : Comparaison des énergies de transition et forces d'oscillateur des transitions de l'état fondamental vers les premiers états excités d'un électron solvaté par 28 molécules d'eau, en présence d'un cation Na^+ .

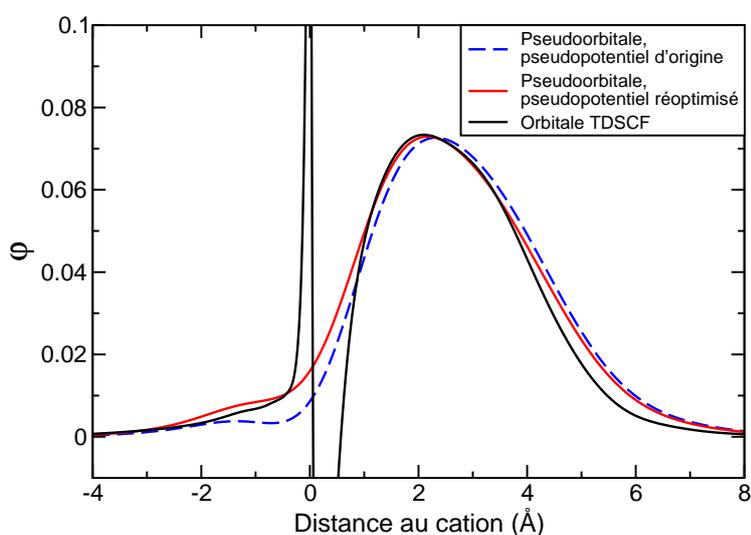


Figure A.2 : Comparaison de l'orbitale *ab initio* obtenue par calcul TDSCF (trait plein noir) et des pseudoorbitales obtenues par un calcul QCMD utilisant les pseudopotentiels d'origine (trait pointillé bleu) et réoptimisé (trait plein rouge). La valeur φ de l'orbitale (ou de la pseudoorbitale) est tracée le long de l'axe cation-électron.

A.1.4 Effet du pseudopotentiel sur les propriétés macroscopiques

Une fois le pseudopotentiel validé par comparaison avec les résultats de calculs *ab initio*, nous avons étudié l'influence des paramètres du pseudopotentiel sur les propriétés calculées, comme la structure, le spectre d'absorption et la thermodynamique du système $\{\text{Na}^+, \text{e}^-\}_{\text{aq}}$. Nous avons donc effectué des simulations QCMD d'une boîte cubique contenant 300 molécules d'eau, un cation Na^+ et un électron excédentaire, à $T = 298$ K et $\rho = 1$ g.cm⁻³.

La [figure A.3](#) présente l'énergie libre F du système en fonction de la distance électron-cation ξ (plus précisément, de la distance entre le cation et le centre de la densité électronique de l'électron excédentaire), pour chacun des deux pseudopotentiels. On peut voir qu'il y a dans les deux cas un minimum local d'énergie libre à courte distance, qui correspond à une paire en contact électron solvaté-cation. Ce minimum est séparé par une barrière d'énergie libre de l'état où les deux espèces sont solvatées indépendamment, à grande distance l'un de l'autre. La physique du système est la même dans les deux cas. On peut cependant observer de petites différences dans le détail de la courbe d'énergie libre : une différence de 1,5 eV dans la hauteur de la barrière d'énergie libre (passant de 4,2 eV pour les paramètres d'origine à 6,7 eV pour les paramètres réajustés), ainsi qu'une différence de 0,35 Å sur la distance de la paire en contact (passant de 2,15 Å à 1,80 Å lorsque l'on utilise le potentiel réajusté). Si l'on tient compte des incertitudes inhérentes aux courbes d'énergie libre obtenues par *umbrella sampling* (voir [section 1.4.4](#)), seule la partie de la courbe d'énergie libre aux distances inférieures à 6 Å est significativement différente. La plus faible distance d'énergie libre minimale, quant à elle, peut être expliquée par le fait que le réajustement du pseudopotentiel conduit à une stabilisation énergétique de l'électron dans le voisinage du cation sodium, comme le montre le potentiel d'ionisation de Na^0 (plus faible pour le pseudopotentiel réoptimisé que pour les paramètres d'origine, et plus proche de la valeur expérimentale). Cette distance d'équilibre* plus faible est donc une conséquence de la meilleure description du système par le pseudopotentiel réajusté.

Les spectres d'absorption UV-visible de l'électron solvaté dans la paire en contact avec le cation Na^+ ($\xi \sim 2$ Å), obtenus pour chaque pseudopotentiel par des simulations non contraintes, sont présentés sur la [figure A.4](#). On peut voir que le processus de réoptimisation induit un décalage du spectre de 0,12 eV vers les hautes énergies, ainsi qu'une diminution de la largeur à mi-hauteur et la quasi-disparition de l'épaule aux hautes énergies. Nous verrons plus loin ([section A.2.3](#)) que le décalage vers le bleu du spectre d'absorption de l'électron solvaté est d'autant plus grand que ce dernier est proche d'un cation. Le décalage du spectre observé ici est donc principalement dû à la variation de distance d'équilibre électron-cation entre les deux pseudopotentiels. Par ailleurs, la présence d'un épaulement sur l'aile aux hautes énergies est également observée sur certains spectres de l'électron très proche d'autres cations, et a été reliée à une forte répulsion entre les électrons de cœur du cation et un état excité p de l'électron, orienté vers le cation, donnant une bande d'absorption se détachant un peu des celles dues aux deux autres états p . Il semble donc que la réoptimisation du pseudopotentiel, qui a augmenté le potentiel d'ionisation de l'atome Na^0 ,

*Il faut noter que ce terme de *distance d'équilibre* est utilisé pour signifier ici « distance d'équilibre de la paire en contact électron solvaté-cation » .

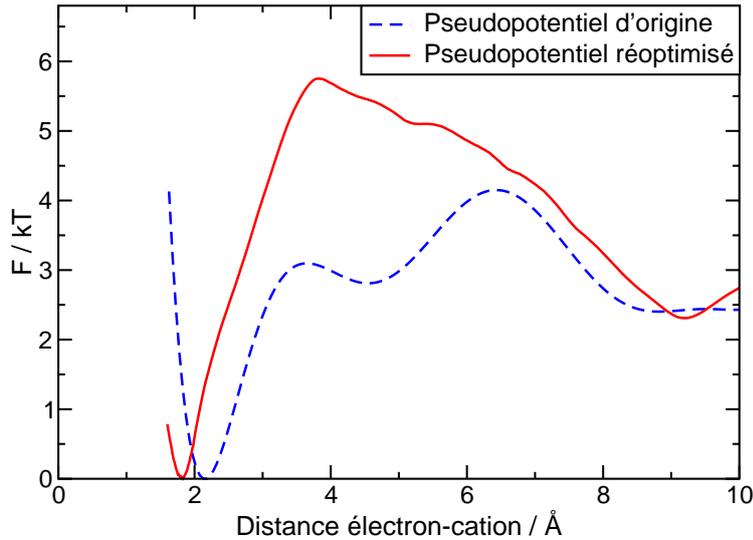


Figure A.3 : Profil d'énergie libre F du système $\{\text{Na}^+, \text{e}^-\}_{\text{aq}}$ en fonction de la distance d entre le cation et le centre de densité de l'électron hydraté, pour le pseudopotentiel d'origine (trait pointillé bleu) et le pseudopotentiel réoptimisé (trait plein rouge).

ait diminué la portée de la répulsion due aux électrons de cœur du sodium.

Je conclurai cette étude de la sensibilité des résultats aux paramètres de pseudopotentiel utilisés en remarquant que les propriétés spectroscopiques et thermodynamiques que j'ai présentées ici sont les propriétés les plus sensibles aux détails du pseudopotentiel utilisé. D'autres propriétés, structurales et dynamiques, comme la structure de solvation du cation Na^+ et de l'électron dans la paire en contact, ou le temps de résidence des molécules d'eau solvantant le cation (non présentés), dépendent très peu des variations étudiées du pseudopotentiel.

A.1.5 Influence des effets de taille finie

Toujours dans le but de mieux connaître la sensibilité de la méthode QCMD aux paramètres du modèle, nous avons étudié l'influence des effets de taille finie sur les propriétés mesurées. Pour cela, nous avons étudié le système $\{\text{Na}^+, \text{e}^-\}_{\text{aq}}$ en utilisant deux boîtes de simulation cubiques contenant 300 et 800 molécules d'eau (de côtés $L = 20,91 \text{ \AA}$ et $L = 28,81 \text{ \AA}$), à température $T = 298 \text{ K}$ et densité $\rho = 1 \text{ g.cm}^{-3}$. La [figure A.5](#) présente le profil d'énergie libre $F(\xi)$ en fonction de la distance électron-cation ξ pour ces deux systèmes. On peut voir que la taille de la boîte de simulation n'a que peu d'influence sur la distance d'équilibre de la paire en contact, qui passe de $1,7 \text{ \AA}$ pour 300 H_2O à $1,8 \text{ \AA}$ pour 800 H_2O . L'analyse des fonctions de distribution radiale $g_{\text{Na}^+-i}(r)$ et $g_{\text{e}^--i}(r)$ ($i = \text{O}$ ou H ; non présentées ici) montre que ces dernières sont très similaires et que la solvation de la paire en contact présente les mêmes caractéristiques pour les deux systèmes étudiés. Notons également que, aux distances $\xi \leq 7 \text{ \AA}$, le profil d'énergie libre est également très similaire pour les deux tailles de boîte de simulation ($|\Delta F| \leq 0,5 kT$). La

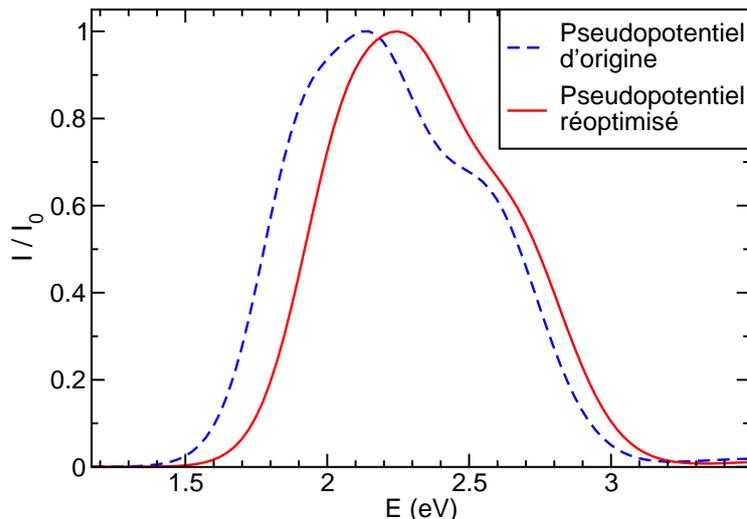


Figure A.4 : Spectre d'absorption UV-visible de la paire en contact électron- Na^+ (intensité renormalisée en fonction de l'énergie en eV), en utilisant le pseudopotentiel d'origine (---) ou le pseudopotentiel réajusté (—).

description du système pour les petites distances ξ est donc relativement peu sensible à la taille de la boîte de simulation, c'est-à-dire qu'une boîte de simulation contenant 300 molécules d'eau est déjà suffisamment grande pour décrire correctement le système $\{\text{Na}^+, \text{e}^-\}_{\text{aq}}$ aux distances qui nous intéressent au premier chef.

L'interaction entre les deux espèces solvatées diminuant rapidement avec la distance qui les sépare, celle-ci est relativement faible pour les grandes distances électron-cation. Malgré cela, la possibilité de pouvoir effectuer des simulations fiables à de telles distances est précieuse pour l'étude de la thermodynamique du système. Si l'on s'intéresse à la stabilité de différents états métastables pouvant être observés sur le profil d'énergie libre $F(\xi)$, il faut pouvoir comparer leur énergie libre à celle de l'état de référence, formé des deux espèces (électron solvaté et cation) à distance infinie. Pour ce faire, on souhaite comparer la valeurs des minima locaux d'énergie libre $F(\xi_i)$ à la limite à grande distance $F(\xi = \infty)$. Ceci n'est possible que si la courbe d'énergie libre converge à grande distance. Or les simulations d'*umbrella sampling* permettant d'établir les profils d'énergie libre ne peuvent être effectuées que pour des valeurs de ξ « largement » inférieures à $L/2$. En effet, lorsque ξ devient proche de $L/2$, il n'est plus raisonnable de négliger l'interaction entre l'électron et les images du cation par les conditions périodiques aux limites. Il faudrait donc, pour pouvoir étudier le comportement de $F(\xi)$ aux très grandes distances, simuler des systèmes comportant un grand nombre de molécules ($N_{\text{H}_2\text{O}} \propto L^3$), ce qui n'a pas été possible ici.

Nous avons cependant étudié l'énergie libre de formation de la paire en contact électron-sodium $\Delta F = F(\xi = \infty) - F(\xi_{\text{min}})$, où $\xi_{\text{min}} \simeq 1,8 \text{ \AA}$ est la distance d'équilibre de la paire en contact et $F(\xi = \infty)$ est la valeur obtenue à la plus grande distance ξ , et nous avons noté plusieurs choses. Tout d'abord, pour les deux tailles de système, la paire en contact semble thermodynamiquement plus stable de quelques kT que les espèces séparées. Ensuite, les courbes $F(\xi)$ sont décroissantes pour $\xi \geq 4 \text{ \AA}$: l'électron solvaté et le cation se repoussent et tendent à se solvater indépendamment.

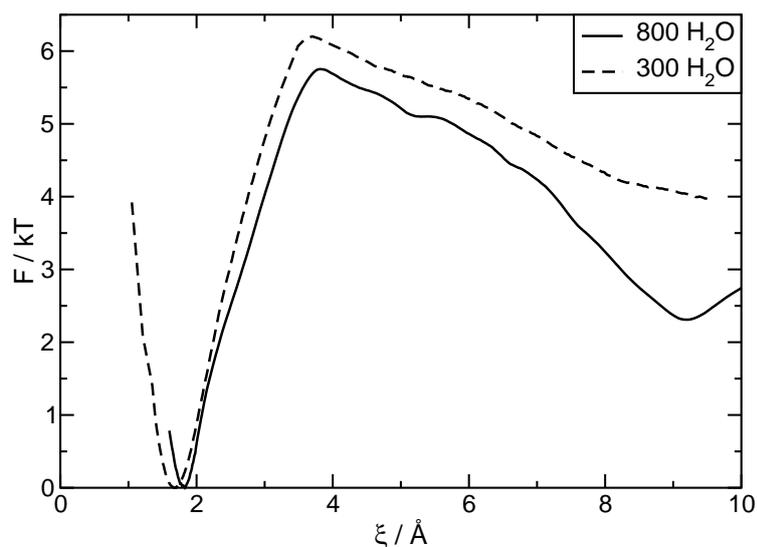


Figure A.5 : Profil d'énergie libre F du système $\{\text{Na}^+, \text{e}^-\}_{\text{aq}}$ en fonction de la distance ξ entre le cation et le centre de densité de l'électron hydraté, pour des boîtes de simulation contenant 300 (---) et 800 (—) molécules d'eau.

Enfin, à distance $\xi \geq 4$ \AA fixée, une boîte de simulation plus grande donne lieu à une énergie libre plus faible.* Ce dernier point peut s'expliquer de la manière suivante : pour une boîte de simulation plus faible, la stabilisation due à l'éloignement de l'électron et du cation est compensée en partie par le rapprochement de l'électron et d'une des images périodiques du cation.

Pour conclure cette étude, je dirai que les effets de taille de la boîte de simulation sont suffisamment faibles sur un système comportant 300 molécules d'eau pour être négligés dans l'étude qui va suivre, à l'exception des propriétés thermodynamiques à longue distance.

*Le minimum de la courbe d'énergie libre à courte distance électron-cation a été choisi comme point de référence pour les deux systèmes car c'est *a priori* l'état du système le moins sensible aux effets liés à la taille de la boîte de simulation.

A.2 Étude de différents cations alcalins

Dans cette partie, nous allons décrire le comportement de l'électron hydraté en présence des différents cations alcalins étudiés : Li^+ , Na^+ et K^+ . Nous avons, pour chaque cation, étudié un système contenant le cation, 300 molécules d'eau et un électron excédentaire dans une boîte de simulation cubique de dimensions $L \simeq 20,8 \text{ \AA}$ en appliquant des conditions périodiques aux limites. La simulation est effectuée dans l'ensemble canonique, à température $T = 298 \text{ K}$, en utilisant un thermostat de Nosé-Hoover unique. La taille de la boîte correspond à une boîte d'eau contenant 300 molécules d'eau à une densité $\rho = 1 \text{ g.cm}^{-3}$. Pour chaque système, nous avons effectué à la fois des simulations libres (non contraintes) initiées à partir de plusieurs configurations différentes, pour observer le comportement spontané du système et mesurer ses propriétés dynamiques, et des simulations d'*umbrella sampling*, contraintes autour de distances électron-cation ξ_0 allant de $0,5 \text{ \AA}$ à 10 \AA , afin d'obtenir les profils d'énergie libre en fonction de la distance électron-cation et des informations structurales et spectroscopiques à différentes distances ξ avec une statistique suffisante. Toutes les simulations ont été effectuées en utilisant les pseudopotentiels réoptimisés décrits à la [section A.1](#).

A.2.1 États observés et propriétés thermodynamiques

Les courbes d'énergie libre $F(\xi)$ pour les trois cations Li^+ , Na^+ et K^+ sont présentées sur la [figure A.6](#). On constate tout d'abord que les profils d'énergie libre de ces trois cations ont une forme générale commune : ils présentent un minimum d'énergie libre aux faibles distances ($1,8 \text{ \AA} \leq \xi_{\min} \leq 3,5 \text{ \AA}$) et une zone où le potentiel de force moyenne entre l'électron et le cation est répulsif ($F(\xi)$ est décroissante), séparés par une barrière d'énergie libre. La valeur de ξ_{\min} , la position du minimum d'énergie libre, et la hauteur ΔF^\ddagger de la barrière par rapport à ce minimum sont rapportées sur le [tableau A.7](#), ainsi qu'une estimation de la différence d'énergie libre ΔF entre cet état et la limite $F(\xi = \infty)$. On peut voir que la hauteur de la barrière d'énergie libre diminue du sodium au potassium, et du potassium au lithium, tandis que ξ_{\min} augmente au sein de cette série. La différence d'énergie libre ΔF varie, pour autant que nous puissions en juger, de la même manière que ΔF^\ddagger . Cela suggère l'existence de paires de contact ($\text{Na}^+, e_{\text{aq}}^-$) et ($\text{K}^+, e_{\text{aq}}^-$), la seconde étant moins stable que la première. A contrario, la faible barrière d'énergie ($1,5 \text{ eV}$) et la grande valeur de ξ_{\min} semblent indiquer qu'il n'existe pas, dans les conditions ambiantes, de telle espèce pour le couple $\{\text{Li}^+, e^-\}$.

Afin de valider les observations tirées des profils d'énergie libre, les [figures A.7](#) et [A.8](#) présentent l'évolution spontanée de la distance électron-cation au cours de simulations libres des systèmes $\{\text{M}^+, e^-\}_{\text{aq}}$ partant de configurations initiales différentes. Parmi les huit simulations libres du cation sodium, quatre montrent la formation de la paire en contact dans des temps inférieurs à 10 ps , et trois voient la paire déjà formée dans la configuration initiale. Dans une de ces simulations, la paire présente initialement se dissocie spontanément. La dernière de ces huit simulations voit l'électron et le cation évoluer sans former de paire ($\xi > 5 \text{ \AA}$). La situation est assez similaire

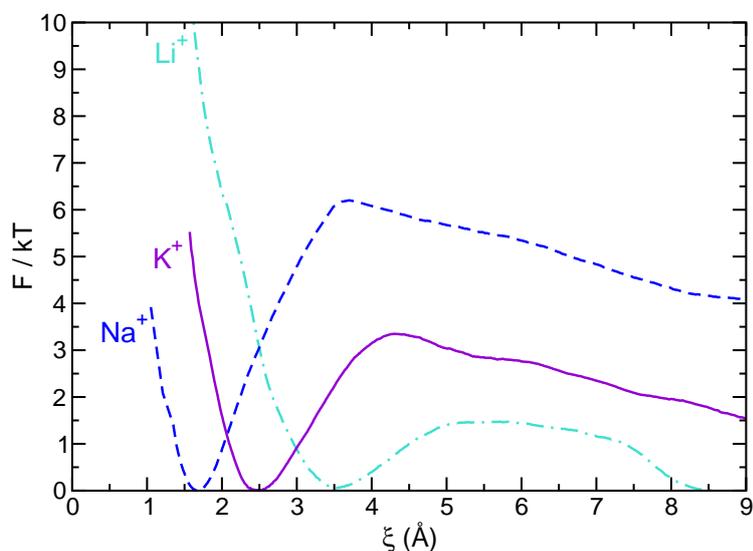


Figure A.6 : Profils d'énergie libre F en fonction de la distance électron-cation ξ , pour les cations Li^+ (· · · · ·), Na^+ (- - -) et K^+ (—).

	ξ_{\min}	ΔF^{\neq}	ΔF	$E_{\text{M}^+/\text{M}}^{\circ}$
Li^+	3,5 Å	1,5 kT	$\sim 0 kT$	-3,04 V
Na^+	1,7 Å	6,2 kT	$\sim 4 kT$	-2,71 V
K^+	2,5 Å	3,3 kT	$\sim 1,5 kT$	-2,93 V

Tableau A.7 : Principales caractéristiques des profils d'énergie libre de la figure A.6 : position du minimum d'énergie libre à courte distance (ξ_{\min}), hauteur de la barrière séparant ce minimum de l'état à grande distance (ΔF^{\neq}) et estimation de la stabilité de la paire en contact ($\Delta F = F(\xi = 9 \text{ Å}) - F(\xi_{\min})$). Le tableau présente aussi les valeurs expérimentales^[238] des potentiels standard d'oxydoréduction des couples M^+/M , $E_{\text{M}^+/\text{M}}^{\circ}$.

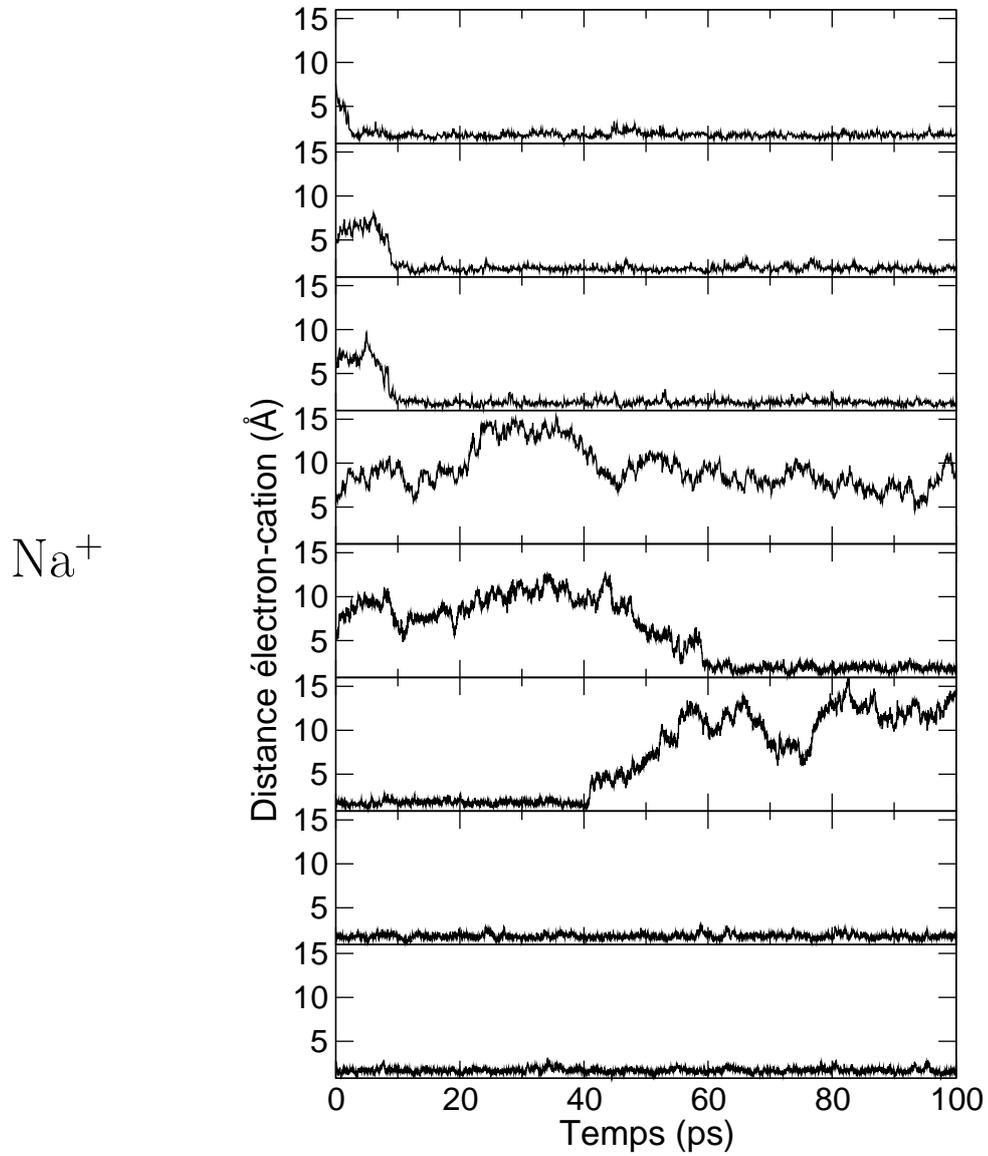
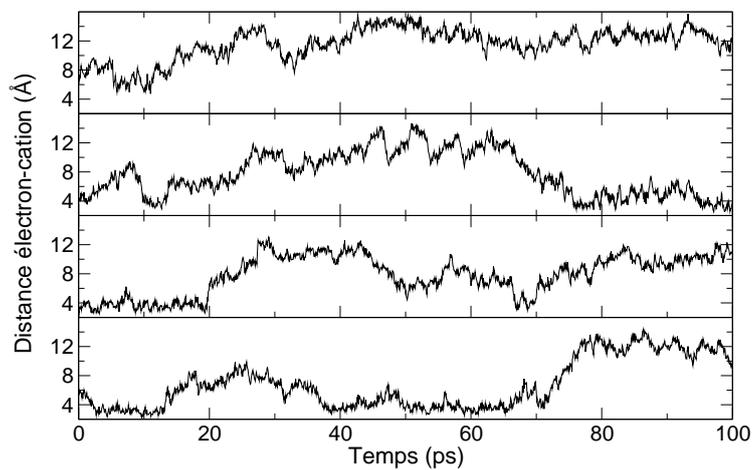


Figure A.7 : Évolution de la distance électron-cation ξ en fonction du temps t , lors de simulations QCMD non contraintes pour le cation sodium.

Li⁺



K⁺

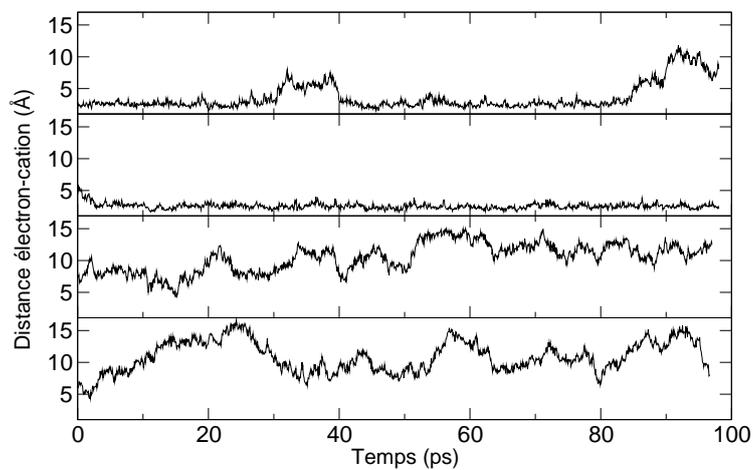


Figure A.8 : Évolution de la distance électron-cation ξ en fonction du temps t , lors de simulations QCMD non contraintes pour les cations lithium et potassium.

pour le cation potassium, à ceci près que la formation et la dissociation de la paire en contact sont observées plusieurs fois au cours des 100 ps de simulation (sur la première trajectoire). Ces quelques simulations libres permettent ainsi de renforcer l’interprétation, basée sur les courbes d’énergie libre, de paires en contact ($\text{Na}^+, e_{\text{aq}}^-$) et ($\text{K}^+, e_{\text{aq}}^-$) métastables, la seconde étant plus facile à former et dissocier. À l’inverse, les courbes d’évolution de ξ pour le cation Li^+ ressemblent plus à une évolution quasiment libre sans claire séparation d’un état métastable à courte distance, la barrière d’énergie libre de $1,5 kT$ étant fréquemment franchie au cours de la simulation.

Afin d’expliquer la différence de comportement observée entre les différents cations alcalins et cette évolution $\text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Li}$ (qui n’est pas l’ordre du tableau périodique), nous proposons de relier la stabilité de la paire en contact ($\text{M}^+, e_{\text{aq}}^-$) à la stabilité relative de l’atome neutre M^0 par rapport à l’ion M^+ . Comme nous travaillons sur les espèces solvatées, la meilleure mesure de cette dernière n’est pas le potentiel d’ionisation Π de l’atome M mais le potentiel d’oxydoréduction $E_{\text{M}^+/\text{M}}^\circ$ du couple M^+/M . Les valeurs expérimentales^[238] des potentiels standard d’oxydoréduction des couples concernés sont présentées dans le [tableau A.7](#). Nous pouvons voir que leur évolution va dans le même sens que celle de ΔF^\ddagger et ΔF : plus le potentiel standard du couple M^+/M est élevé, plus la paire en contact est stable. Ceci peut être interprété en assimilant un haut potentiel d’oxydoréduction comme une plus grande capacité du cation Na^+ et, dans une moindre mesure, du cation K^+ à accueillir un électron dans son proche voisinage, reliant ainsi la stabilité de l’état réduit M^0 et celle de la paire en contact.

A.2.2 Étude des paires en contact électron-cation

Je présente maintenant les propriétés structurales et dynamiques des paires en contact électron/cation, et notamment les caractéristiques de leur solvatation, en m’intéressant encore une fois au cation sodium, qui forme avec l’électron hydraté la paire en contact la plus stable. La [figure A.9](#) présente les fonctions de distribution radiale $g_{\text{Na-X}}(r)$ et $g_{e-X}(r)$ des atomes d’oxygène et d’hydrogène autour du cation Na^+ et de l’électron de la paire en contact, ainsi que les fonctions de distribution radiale autour des espèces Na^+ et e_{aq}^- seules dans l’eau liquide. On peut voir que les principales caractéristiques de la solvatation du cation dans la paire, comme la position du premier pic de $g_{\text{Na-O}}$ à $r \simeq 2,4 \text{ \AA}$ et celle du premier minimum à $r \simeq 3,2 \text{ \AA}$, sont les mêmes que celles du cation Na^+ seul dans l’eau. Elles sont par ailleurs identiques aux valeurs expérimentales.^[239] La principale différence concerne la hauteur relative des pics, et donc le nombre de molécules dans la première couche de solvatation (obtenu par intégration du $g(r)$ jusqu’à son premier minimum) : la première couche de solvatation de Na^+ dans la paire comporte une moyenne de 3,4 molécules d’eau, à comparer aux 5,9 molécules formant la couche de solvatation de Na^+ seul. Cette différence est très simplement expliquée par le volume occupé par l’électron hydraté. Afin de séparer cet effet de volume occupé et une éventuelle réorganisation de la couche de solvatation de l’ion lui-même, j’ai défini une fonction de distribution radiale partielle $g_{\text{Na-X}}^*(r)$, qui consiste à mesurer la distribution radiale des espèces solvatant le cation Na^+ « du côté opposé à l’électron ».* La définition précise

* g^* est la fonction de distribution radiale restreinte à un demi-espace, délimité par un plan (en pointillés sur la [figure A.10](#)) passant par le cation et orthogonal à l’axe électron-cation, et qui ne contient pas l’électron.

de cette fonction g^* est présentée sur la [figure A.10](#), ainsi qu’un schéma en projection. On peut voir sur la [figure A.11](#) que les fonctions $g_{\text{Na-X}}^*(r)$ et les fonctions $g_{\text{Na-X}}(r)$ du cation seul dans l’eau sont quasiment identiques, ce qui prouve que le cation Na^+ dans la paire en contact est solvaté de manière très similaire au cation sans électron, à l’effet de volume dû à la présence de l’électron près.

Pour ce qui est de l’électron dans la paire en contact avec Na^+ , la situation est moins claire. On peut voir que les fonctions de distribution radiales ([figure A.9](#)) dans la paire et sans cation sont assez différentes. Non seulement les hauteurs, mais également les positions des pics, sont différentes de celles de l’électron solvaté sans cation : le premier pic de $g_{e\text{-H}}(r)$ passe de 2,1 Å (sans cation) à 2,25 Å (dans la paire) et le premier pic de $g_{e\text{-O}}(r)$ passe de 3,1 Å à 3,55 Å. Ainsi, le nombre de molécules d’eau dans la première couche de solvatation passe lui aussi d’environ 4,2 à 2. De la même manière que pour Na^+ , nous avons donc défini des fonctions de distribution radiale partielles $g_{e\text{-X}}^*(r)$, présentées sur la [figure A.11](#), qui rendent compte de la solvatation de l’électron en éliminant tout effet de volume exclu. Contrairement au cas de Na^+ , la solvatation de l’électron est assez différente de celle de l’électron seul dans l’eau, et présente dans la paire une structure de solvatation moins bien définie, se rapprochant de la solvatation d’un atome neutre.

Enfin, une représentation claire de la solvatation de la paire en contact électron-cation inclut nécessairement une analyse de la solvatation dans la zone intermédiaire entre les deux demi-espaces étudiés précédemment, c’est-à-dire dans la zone où l’influence de l’électron et du cation sont toutes deux importantes. Pour cela, nous avons travaillé dans un système de coordonnées cylindriques (les plus adaptées à la symétrie du système) centré sur le milieu géométrique du segment électron-cation et d’axe principal l’axe électron-cation, orienté de l’électron ($z < 0$) vers le cation ($z > 0$). La [figure A.12](#) présente les fonctions de distribution de densité $g_X(r, z)$ des atomes d’oxygène et d’hydrogène autour de la paire en contact. Ces dernières confirment les caractéristiques de solvatation déjà observées pour le cation (sphère de solvatation très marquée) et pour l’électron (solvant très peu structuré), mais permettent également de caractériser la zone intermédiaire, qui présente un faible pic de $g_{\text{O}}(r, z)$ joignant la deuxième couche de solvatation de Na^+ et la première couche de solvatation de l’électron hydraté. Dans le but d’étudier le comportement des molécules dans cette zone nous nous sommes demandés si, parmi les molécules d’eau solvatant la paire en contact, certaines étaient en situation pontante, *i.e.* avaient leur oxygène dans la sphère de solvatation de Na^+ et un hydrogène dans celle de l’électron. Nous avons donc défini des critères géométriques d’appartenance à chacune de ces sphères de solvatation, basés sur les minima des distributions de densité radiale $g_{\text{Na-O}}(r)$ et $g_{e\text{-H}}(r)$, qui sont respectivement $r = 3,2$ Å et $r = 2,8$ Å. En se basant sur ces critères, nous avons établi que le nombre moyen de molécules d’eau pontantes est très faible (0,067, c’est-à-dire qu’il n’y a de telle molécule d’eau que pendant moins de 7% du temps de la simulation) et que leur durée de vie est très faible ($\tau \simeq 60$ fs). Ceci correspond bien à une zone dominée par le prolongement de la couche de solvatation de Na^+ .

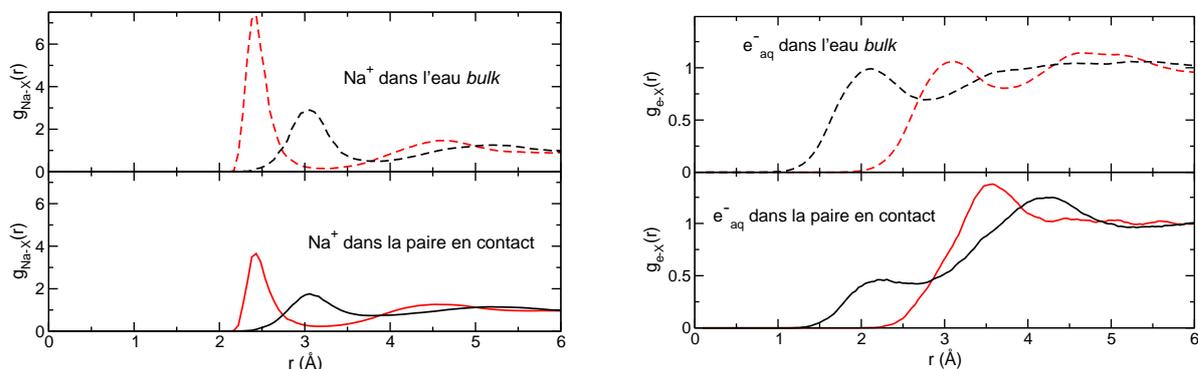


Figure A.9 : Distribution radiale des atomes O (—) et H (—) autour du cation Na^+ (à gauche) et de l'électron solvaté (à droite), dans la paire en contact. Chaque graphique présente également, dans le panneau supérieur, les fonctions de distributions radiales autour des espèces solvatées seules dans l'eau *bulk*.

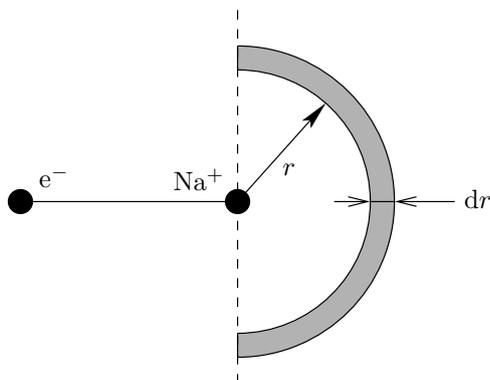


Figure A.10 : Schéma (à deux dimensions) expliquant la définition des distributions radiales partielles de densité : $g_{\text{Na}^+-X}^*(r) = \frac{1}{\rho_0^{(X)}} \times \frac{n_X(r; r+dr)}{2\pi r^2 dr}$, où $n_X(r; r+dr)$ est le nombre de particules X dans la demi couronne sphérique comprise entre r et $r+dr$ (zone grisée sur le schéma) et $\rho_0^{(X)}$ la densité de particules X dans la boîte de simulation.

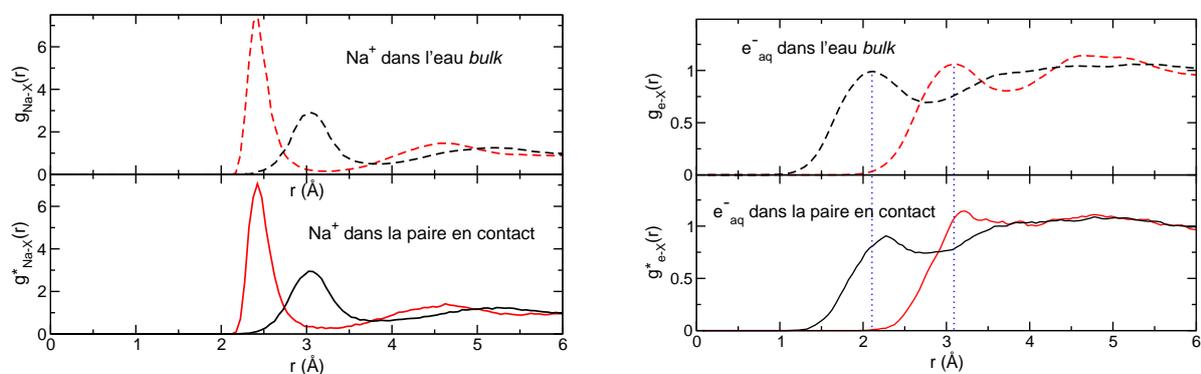


Figure A.11 : Distribution radiale partielle $g^*(r)$ des atomes O (—) et H (—) autour du cation Na^+ (à gauche) et de l'électron solvaté (à droite), dans la paire en contact. Chaque graphique présente également, dans le panneau supérieur, les fonctions de distributions radiales $g(r)$ autour des espèces solvatées seules dans l'eau *bulk*.

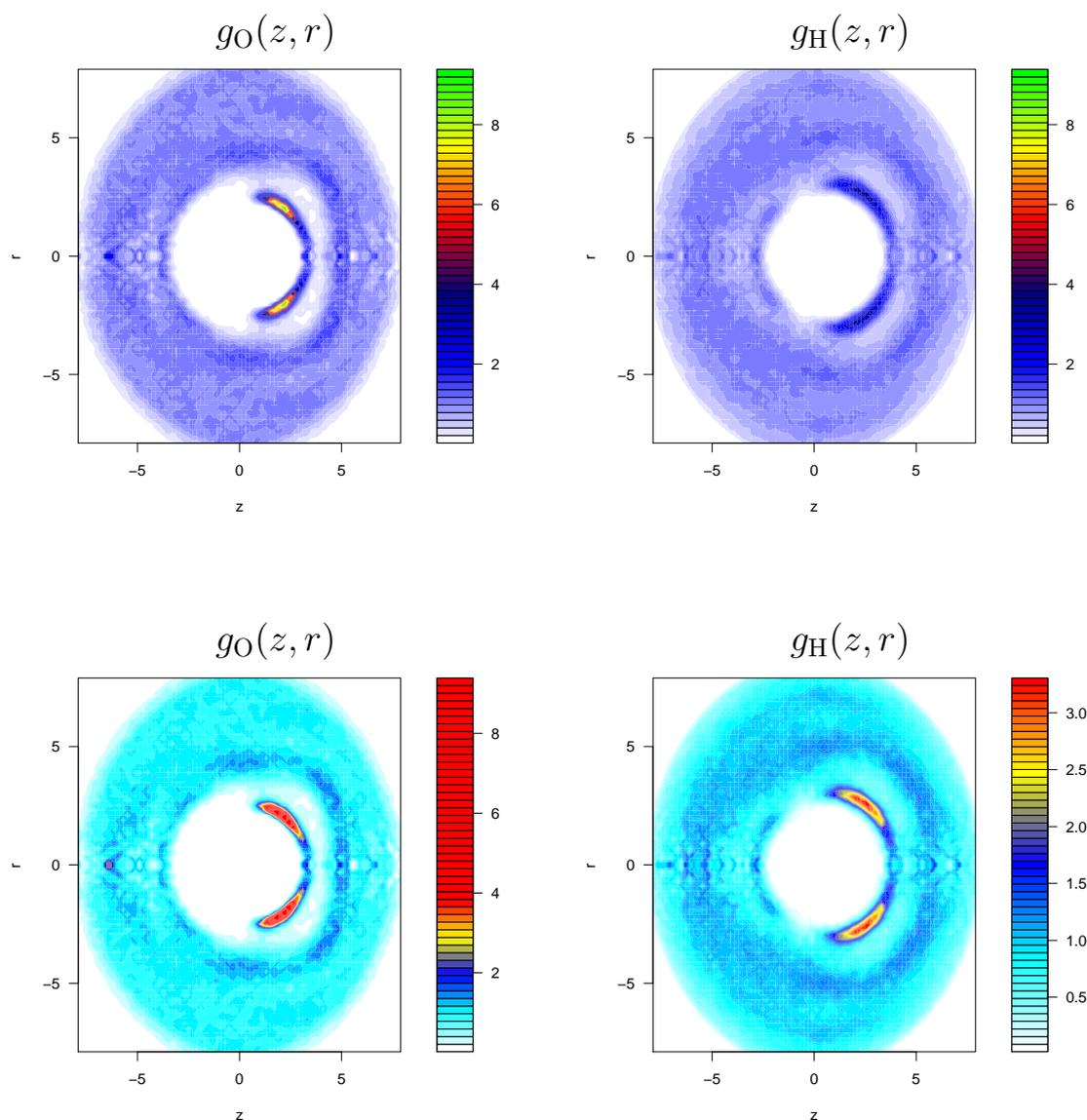


Figure A.12 : Distribution cylindrique de densité $g(z, r)$ des atomes O et H autour de la paire en contact ($\text{Na}^+, e_{\text{aq}}^-$), z et r étant exprimés en ångströms. Les figures du haut utilisent la même échelle de couleur, allant jusqu'à la valeur maximale de $g_O(z, r)$. Les figures du bas utilisent des échelles différentes, saturant aux hautes valeurs de $g_O(z, r)$, afin de faire ressortir les variations de $g(z, r)$ due à la solvataion de l'électron et à la deuxième couche de solvataion de Na^+ .*

*Les distributions cylindriques présentent sur l'axe $r = 0$ une forte incertitude statistique, qui se traduit par l'apparition de petits pics « accidentels ».

A.2.3 Spectres d'absorption UV-visible

Le spectre optique d'absorption expérimental de l'électron hydraté présente une unique bande sans structure interne située dans le domaine du visible et du proche ultraviolet (UV). L'influence sur cette bande (position, largeur et forme) des conditions expérimentales dans lesquelles l'électron solvaté est produit a été largement étudiée, et notamment les effets de solvant, de température et de densité, mais également la présence d'espèces chimiques spectatrices, tels des cations ou anions. Dans la partie qui vient, nous allons nous intéresser aux effets de cations alcalins présents en solution sur le spectre d'absorption de l'électron hydraté, dans les conditions ambiantes de température et de pression.

Le spectre d'absorption de l'électron solvaté dans le système comportant 300 molécules d'eau et un cation sodium est présenté dans la [figure A.13](#), pour les deux états métastables mis en évidence dans nos simulations : la paire en contact électron-cation ainsi que les deux espèces solvatées séparément, à plus grande distance. Chacun de ces spectres a été obtenu par une moyenne sur certaines parties des trajectoires libres, clairement assimilables à un état ou l'autre selon la distance électron-cation ξ (à l'exclusion d'un temps d'équilibration de 10 ps après le passage d'un état à l'autre). Dans les deux cas, la présence du cation induit un décalage de la bande d'absorption vers les grandes longueurs d'onde (décalage vers le bleu). Il est couramment admis que ce décalage est due à la stabilisation par le cation voisin des états d'énergie de l'électron, dont le fondamental (de symétrie s) est plus fortement stabilisé que les trois premiers états excités p . L'absorption UV-visible de l'électron hydraté, principalement due aux transitions $s \rightarrow p$, est ainsi décalée vers les hautes énergies. Plus l'électron est proche du cation, plus cet effet est marqué, ce qui explique le plus grand décalage du spectre de la paire ($\text{Na}^+, e^-_{\text{aq}}$) en contact ($\Delta E_{\text{max}} \simeq 0,38$ eV, voir [tableau A.8](#)) par rapport aux espèces séparées ($\Delta E_{\text{max}} \simeq 0,07$ eV), que l'on peut mesurer par le déplacement de la position du maximum de la bande d'absorption :

$$\Delta E_{\text{max}} = E_{\text{max}}(\{\text{M}^+, e^-\}_{\text{aq}}) - E_{\text{max}}(e^-_{\text{aq}})$$

Pour ce qui est de la forme des spectres, on peut voir que le spectre des espèces solvatées séparément à même forme et même largeur (sa largeur à mi-hauteur, $\Delta E_{1/2}$, vaut 0,73 eV) que le spectre de référence, tandis que le spectre de l'électron dans la paire en contact est plus large ($\Delta E_{1/2} \simeq 0,82$ eV) et présente un léger épaulement aux hautes énergies. Cette différence de comportement, déjà étudiée dans le groupe, est due à la manière dont l'énergie des niveaux excités p de l'électron est perturbée par le cation. L'interaction coulombienne, qui est seule à s'exercer sur l'électron lorsqu'il est à grande distance du cation, stabilise autant chacun des trois états p de l'électron et n'apporte donc pas de changement à la forme du spectre, tandis que la répulsion de cœur à courte distance défavorise celui des états p de l'électron qui pointe vers le cation (et présente une symétrie Σ , *i.e.* une symétrie de révolution autour de l'axe électron-cation).

Les spectres d'absorption UV-visible de l'électron hydraté en présence des cations Li^+ et K^+ , présentés sur la [figure A.14](#) et dont les caractéristiques sont résumées dans le [tableau A.8](#), peuvent être interprétés de manière similaire. On remarquera tout d'abord que les spectres des cations et de l'électron solvaté indépendamment sont quasiment superposables, ce qui renforce notre conclusion

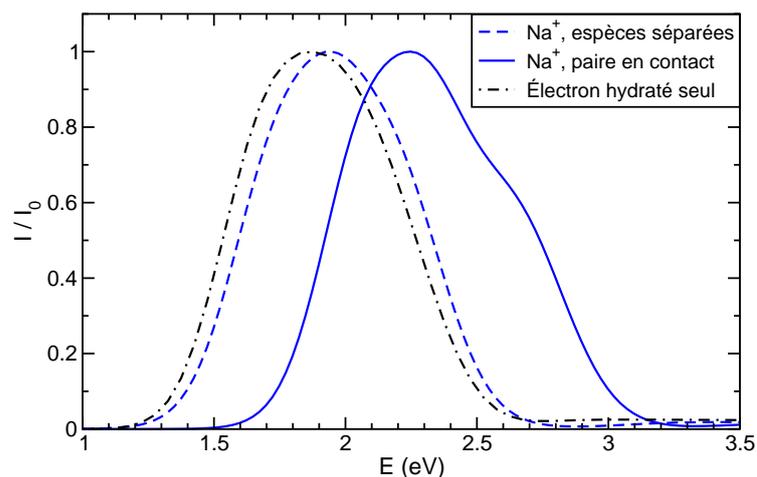


Figure A.13 : Spectres d'absorption normalisés de l'électron solvaté en présence d'un cation Na^+ , pour la paire en contact (— — —) et les espèces séparément solvatées (—). Le spectre d'absorption de l'électron solvaté seul dans l'eau est présenté également (· — · — ·) pour comparaison.

	e^-_{aq}	$\text{Li}^+ - e^-_{\text{aq}}$	$\text{Na}^+ - e^-_{\text{aq}}$		$\text{K}^+ - e^-_{\text{aq}}$	
			sép.	paire	sép.	paire
E_{max} (eV)	1,87	1,94	1,94	2,25	1,93	2,02
$\Delta E_{1/2}$ (eV)	0,74	0,75	0,73	0,82	0,74	0,84

Tableau A.8 : Caractéristiques des bandes d'absorption UV-visible calculées de l'électron hydraté seul et en présence de différents cations, pour les espèces séparément solvatées (notées « sép. ») et la paire en contact lorsqu'elle existe : position E_{max} du maximum d'absorption et largeur à mi-hauteur $\Delta E_{1/2}$.

que le décalage des spectres à longue distance est purement dû à la stabilisation des niveaux d'énergie de l'électron hydraté par le champ électrostatique créé par le cation. Non seulement l'interaction due à la partie non locale du pseudopotentiel du cation (mimant l'échange et la répulsion de cœur), calculable exactement au cours de nos simulations, est très faible à cause de la courte portée de ces interactions, mais l'effet indirectement dû au cation (par exemple par la modification de la solvation de l'électron à cause de la proximité des molécules d'eau solvant le cation) est le même pour chacun des trois cations. Quant à la paire en contact ($\text{K}^+, e^-_{\text{aq}}$), on peut voir que son spectre d'absorption présente un maximum à moins grande énergie que celui de la paire formée avec Na^+ , ce qui est à relier à la plus grande distance d'équilibre électron-cation dans la paire ($\text{K}^+, e^-_{\text{aq}}$). Enfin, le spectre de cette paire présente un épaulement nettement plus marqué que nous attribuons à la plus longue portée des interactions des électrons de cœur de K^+ , liée au fort rayon ionique du cation et révélée par exemple par le fait que les paramètres α_ℓ du pseudopotentiel associé à K^+ sont plus petits que ceux associés à Na^+ .

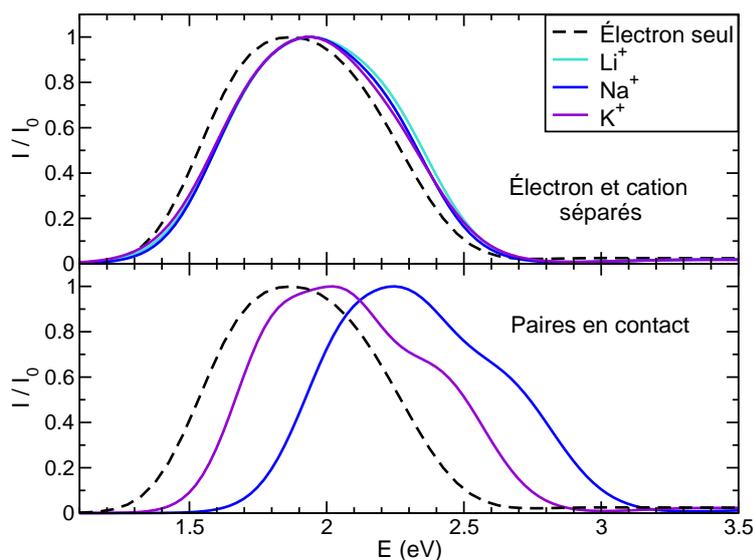


Figure A.14 : Spectres d'absorption normalisés de l'électron hydraté en présence de différents cations alcalins : Li^+ (—), Na^+ (—) et K^+ (—). En haut : spectre des espèces (électron et cation) séparément solvatés. En bas : spectre des paires en contact ($\text{Na}^+, e_{\text{aq}}^-$) et ($\text{K}^+, e_{\text{aq}}^-$). Le spectre de l'électron solvaté seul dans l'eau est également présenté (—) pour comparaison.

A.2.4 Lien avec les observations expérimentales : un modèle simple de l'effet de concentration

Historique : Les premières observations expérimentales de l'influence de cations en solution sur les propriétés d'un électron solvaté dans l'eau remontent aux travaux fondateurs de M. Anbar et E. J. Hart^[240] en 1965, qui mirent en évidence le décalage vers le bleu de la bande d'absorption de l'électron hydraté dans des solutions très concentrées de MgCl_2 , KF , NaOH , KOH , NaClO_4 et LiCl . La littérature des années 1970 présente également quelques mentions d'un tel décalage^[241, 242, 243] sans explication particulière. La première étude systématique de la dépendance du spectre d'absorption de l'électron hydraté avec la concentration des cations présents en solution est due à Kreitus et coll.,^[244] qui observèrent en 1985 un déplacement non uniforme du spectre en fonction de la concentration d'une solution aqueuse de LiCl , analysé comme étant dû à la présence de microstructures induites par les cations. Une étude plus poussée du même système par Krebs et coll. en 1999,^[245] bien que confirmant l'évolution globale du spectre en fonction de la concentration en sel, montra une évolution uniforme de son décalage, infirmant ainsi l'existence de microstructures. Enfin, Julien Bonin a pu, au cours de sa thèse au laboratoire, étudier l'effet de cations monoatomiques monovalents (les alcalins, de Li^+ à Cs^+), divalents (les alcalino-terreux, de Mg^{2+} , Ca^{2+} à Ba^{2+}) et trivalents (Tb^{3+}) sur les spectres d'absorption de l'électron, selon leur concentration et les contre-ions présents en solution.

Mais d'autres études expérimentales se sont également intéressées au comportement de l'électron hydraté en présence de cations alcalins, qui sont parmi les exemples les plus simples d'espèces

cationiques non réduites par l'électron. H. Gelabert et Y. Gauduel utilisèrent dans les années 1990 les techniques récentes de photolyse rapide pour étudier les cinétiques de formation et disparition d'espèces transitoires,^[246] dont la paire $(\text{Na}^+, e_{\text{aq}}^-)$, et purent séparer les spectres des espèces étudiées par l'utilisation de schémas cinétiques simples. Récemment, Sauer, Shkrob *et al.*^[247] ont effectué une étude des rendements quantiques d'excitation lors de la photo-excitation d'ions halogénures et d'autres anions, notamment en fonction du sel choisi et de sa concentration. Enfin, bien que la spectroscopie UV-visible (stationnaire ou transitoire) soit l'outil privilégié de l'étude de l'électron solvaté, permettant de caractériser les espèces formées et l'état de l'électron ainsi que la cinétique des réactions formant les différences espèces présentes, elle ne donne pas d'information sur la structure de l'électron hydraté seul ou en présence d'autres espèces. De telles informations sont néanmoins disponibles grâce à d'autres techniques expérimentales telles que la spectroscopie Raman de résonance, technique récemment utilisée sur l'électron hydraté seul dans l'eau^[99, 100] et à notre connaissance pas encore appliqué en présence de solutés, et les spectroscopies de résonance magnétique, dont je dirais quelques mots plus loin dans cette partie.

Relation distance-concentration : Afin de comparer les résultats expérimentaux disponibles, qui donnent la position du spectre d'absorption de l'électron hydraté en fonction du type de sel dissout dans la solution et de sa concentration, aux résultats de nos simulations qui ne comportent qu'un seul cation, nous avons été amenés à proposer un modèle simple reliant la concentration expérimentale à une distance moyenne électron-cation. Les calculs d'*umbrella sampling* exposés à la [section A.2.1](#) montrent que la barrière d'énergie libre séparant les deux états métastables des systèmes $\{\text{M}^+, e^-\}_{\text{aq}}$ est de l'ordre de quelques kT . De plus, les systèmes réels présentant des contre-ions à des distances proches de l'électron et des cations (puisque nous travaillons sur des concentrations de sels au minimum molaires), l'interaction électron-cation est probablement moins importante sur ces systèmes que dans nos simulations sans contre-ion, qui présentent un seul cation et un électron. Pour cette raison, nous proposons ici de considérer que la distance moyenne électron-cation dans les solutions réelles ne dépend que peu des profils d'énergie libre présentés mais est plutôt due à la répulsion coulombienne des charges de même signe dans le solvant. Cela permet d'écrire la distance moyenne électron-cation en fonction de la concentration C en cations dans la solution, sous la forme :

$$\langle \xi \rangle = \frac{\lambda}{(C\mathcal{N}_A)^{1/3}} \quad (\text{A.2})$$

où \mathcal{N}_A est le nombre d'Avogadro et λ est un facteur représentant la répartition spatiale des cations et de l'électron. Dans un modèle le plus simple possible, où les cations forment un arrangement cubique, λ a une valeur égale à

$$\lambda = \frac{\int_{z=0}^{1/2} \int_{y=0}^{1/2} \int_{x=0}^{1/2} \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} dx dy dz}{\left(\frac{1}{2}\right)^3} \simeq 0,48$$

Proposant délibérément un modèle très simple de relation électron-cation, sans chercher à y intégrer le détail des interactions électron-cation ou l'effet de la présence des contre-ions, nous utiliserons la valeur $\lambda = 1/2$.

Bien que ce modèle soit très simple, l'hypothèse d'une distribution aléatoire des cations par rapport à l'électron piégé dans des verres alcalins (de l'eau vitreuse contenant des ions alcalins en grande concentration) a déjà été avancée dans les années 1970 dans le cadre d'études d'écho de spin électronique. En effet, la fin des années 1970 et le début des années 1980 virent l'application à l'électron solvaté des techniques de résonance paramagnétique électronique^[248] (*Electron Paramagnetic Resonance* ou EPR), de résonance paramagnétique électronique avec écho de spin^[249, 250] (*Electron Spin Echo Envelope Modulation* ou ESEEM) et du couplage de ces techniques avec la spectroscopie de résonance magnétique électronique, par exemple l'ENDOR (*Electron Nuclear Double Resonance*) du proton. Ces expériences furent menées tout d'abord dans le groupe de L. Kevan (voir réf. [251] et les autres travaux de Kevan cités dans cet article) et suivies par d'autres études complémentaires d'ESEEM par Bowman et Tsvetkov.^[252, 249, 253, 250] Dans un article récent,^[198] I. A. Shkrob présente une revue très synthétique des résultats obtenus par ces deux groupes, des différentes interprétations nées des perfectionnements successifs des techniques d'analyse et de simulation des spectres EPR, et des controverses engendrées. Les dispositifs expérimentaux permettant d'effectuer les spectroscopies que nous venons d'évoquer fonctionnent sur des solides comportant une grande concentration d'électrons solvatés. La glace hexagonale I_h , dans laquelle cristallise spontanément l'eau dans les conditions ambiantes, donne lors de la radiolyse des espèces aux caractéristiques différentes de l'électron solvaté. Ainsi, les études les plus proches de la radiolyse en solution aqueuse sont celles effectuées sur de l'eau vitreuse contenant une forte concentration de KOH, NaOH ou CsOH^[253] (que nous appelleront « verres alcalins »). Les analyses effectuées par la suite^[250] sur les signaux ESEEM obtenus sur les verres alcalins contenant 10 mol.L^{-1} d'hydroxyde de sodium indiquent une distance électron-cation moyenne comprise entre $2,6 \text{ \AA}$ et $2,9 \text{ \AA}$, ce qui est en bon accord avec la valeur de $2,7 \text{ \AA}$ prédite par le modèle très simple présenté ci-dessus.

Comparaison avec les spectres expérimentaux : Nous avons utilisé la relation simple électron-cation proposée à l'équation A.2 pour son but initial : comparer l'évolution des spectres d'absorption expérimentaux et celle de nos spectres de simulations, obtenus pour certaines distances électron-cation ξ_0 par des simulations d'*umbrella sampling* autour de ces distances. La figure A.15 présente les spectres issus de ces simulations et les compare aux résultats expérimentaux de la littérature. Les résultats expérimentaux issus des travaux cités ne sont pas toujours obtenus dans les mêmes conditions expérimentales, et présentent notamment des différences de température de quelques dizaines de kelvins, qui induisent des décalages des spectres d'absorption. Afin de compenser ces disparités, nous présentons systématiquement non pas la position absolue du maximum du spectre pour une concentration donnée, mais le décalage du spectre par rapport à l'électron hydraté seul dans l'eau à la même température. Nous verrons dans la section A.2.6 que cette correction est justifiée : pour les systèmes étudiés sur une faible gamme de température, les effets dus à la température et à la présence d'un cation sont additifs.

On peut observer sur la figure A.15 que le décalage du spectre de l'électron solvaté n'est observé dans nos simulations qu'à des distances relativement faibles, inférieures à 6 \AA , ce qui est cohérent avec les résultats expérimentaux qui ne mettent en évidence d'effet des cations sur la bande d'absorption UV-visible de l'électron qu'à des concentrations élevées (au moins molaires). L'effet

global de décalage du spectre avec la concentration croissante en cations est globalement reproduit par nos simulations et l'utilisation du modèle simple reliant concentration et distance. La grande dispersion des points expérimentaux à une concentration fixée donne une bonne idée de l'influence des paramètres non pris en compte par nos simulations, tels que les effets dus aux contre-ions présents en solution (présence d'anions, possibilité pour ces anions de s'associer avec les cations, ou même parfois dissociation seulement partielle des sels à forte concentration). Étant donné l'extrême simplicité des systèmes simulés et du modèle nous permettant de nous comparer aux résultats expérimentaux, l'accord de nos simulations avec les données de la littérature est satisfaisant.

A.2.5 Le cas de la paire en contact

Tandis que la formation de paires en contact électron-cation a pu être observée très tôt par radiolyse de solutions contenant des cations alcalins dans de nombreux solvants peu polaires et donc peu dissociants, tels que les amines^[254, 255] et les éthers^[256, 257, 258, 259, 260] ainsi que dans des solutions alcalines gelées^[261, 262] et même dans l'éthanol,^[263] l'observation d'une paire en contact électron-sodium dans l'eau n'a été rendue possible que par les techniques de photolyse rapide permettant d'accéder à des échelles de temps plus courtes. Ainsi, les travaux de Gauduel en 1996 mirent en évidence une espèce transitoire de durée de vie d'au moins plusieurs dizaines de picosecondes, absorbant à des longueurs d'ondes plus grandes que l'électron hydraté dans les mêmes conditions.^[246] Ce signal fut associé à un électron localisé dans le voisinage proche d'un cation Na^+ , qualifié d'état « de type polaron » sans employer le terme de paire. En décomposant les signaux d'absorption transitoires mesurés à différentes longueurs d'ondes, Gauduel pu également associer un spectre (mal résolu) à cet état, spectre qui est décalé par rapport à celui de l'électron hydraté de 0,15 eV vers le bleu. Ce spectre, comme l'a montré Cédric Nicolas dans sa thèse,^[85] correspond assez bien au spectre de la paire en contact obtenu par les simulations QCMD (voir [figure A.16](#)). De plus, Gélabert et Gauduel ont observé que la paire, formée par photo-éjection de l'électron d'un anion chlorure proche, est formée plus lentement que l'électron hydraté et se recombine également plus lentement avec les autres espèces issues de la photolyse. Cette relative stabilité peut être favorablement comparée à nos observations sur la paire en contact. Il est cependant étonnant, dans ces circonstances, que cette paire n'ait jamais été observée lors d'autres expériences de photolyse ou de radiolyse, ce qui suggère que sa formation est intrinsèquement liée aux conditions expérimentales de génération de l'électron, qui sont différentes d'un groupe expérimental à un autre. En effet, tandis que la plupart des autres expériences procèdent par ionisation à deux photons des molécules du solvant, lors des travaux de Gélabert et Gauduel l'électron est généré par photo-éjection à un photon à partir d'un anion chlorure, ce qui favorise la génération de l'électron au proche voisinage d'un cation Na^+ si l'anion chlorure forme une paire avec ce cation.

A.2.6 Effet des conditions thermodynamiques : le cas du cation lithium

Des études de simulation antérieures, réalisées au sein du laboratoire, ont permis de comprendre l'évolution du spectre d'absorption de l'électron hydraté dans l'eau liquide et supercritique en

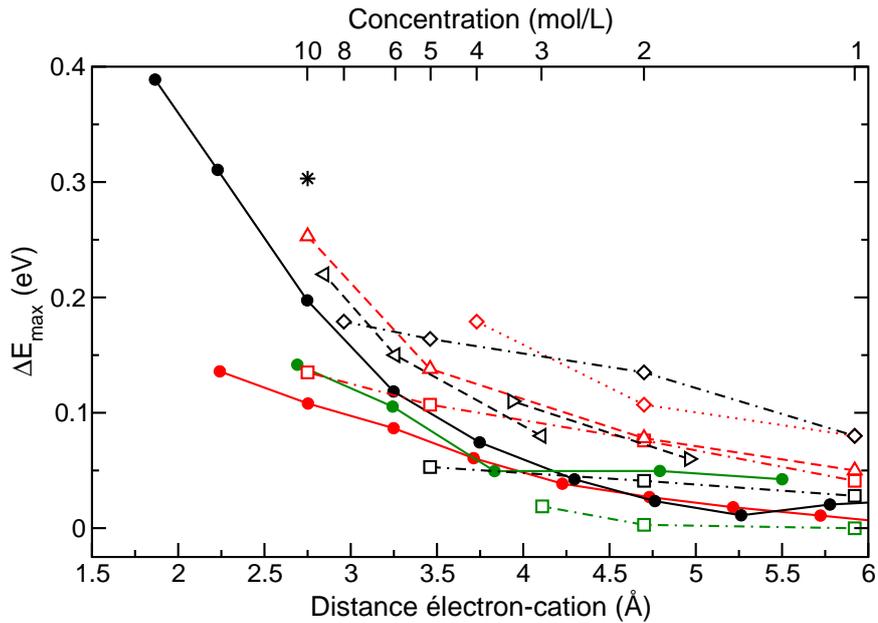


Figure A.15 : Décalage ΔE_{\max} du spectre d'absorption de l'électron hydraté dû à la présence de cations, en fonction de la concentration en cations (points expérimentaux) ou de la distance électron-cation (résultats de simulation, symboles pleins). La distance électron-cation et la concentration expérimentale sont reliées en utilisant l'équation A.2. Les points expérimentaux sont tirés des travaux suivants : * : Anbar and Hart^[240] ; □ et ◇ : Bonin *et al.* ^[264] ; △ et ▽ : Asaad^[245] ; ◁ et ▷ : Sauer *et al.* ^[247]

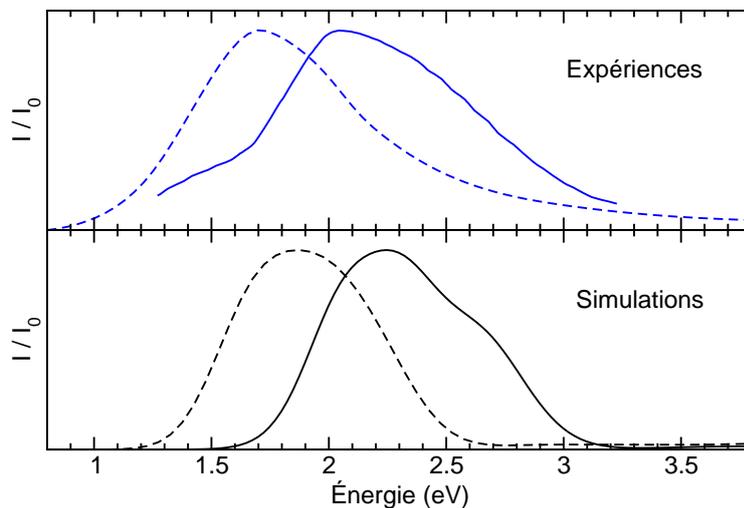


Figure A.16 : Spectres d'absorption de l'électron dans la paire en contact ($\text{Na}^+, e_{\text{aq}}^-$), obtenu par simulation (panneau inférieur, —) et issus de l'analyse cinétique de Gélalbert et Gauduel^[246] (panneau supérieur, —). Les spectres de l'électron hydraté seul, issu des simulations (—) et expérimental (---), sont présentés pour comparaison.

fonction des conditions thermodynamiques.^[86, 206] Il a été montré que, pour des écarts faibles par rapport aux conditions ambiantes, la variation du spectre de l'électron solvaté avec la température, observée expérimentalement,^[212, 213, 214] était principalement due à un effet de densité.^[86, 206] Cette étude a été étendue au cas de l'électron solvaté dans une solution aqueuse contenant des cations Li^+ , dans le cadre d'une collaboration avec Katsumura et coll. qui ont effectué les mesures expérimentales sur ces systèmes.^[207] Nous avons donc effectué des simulations mixtes classique-quantique de l'électron hydraté en présence d'un cation lithium, pour différentes conditions thermodynamiques : $T = 298 \text{ K}$ et $\rho = 1 \text{ g.cm}^{-3}$, $T = 523 \text{ K}$ et $\rho = 0,82 \text{ g.cm}^{-3}$, et $T = 623 \text{ K}$ et $\rho = 0,63 \text{ g.cm}^{-3}$. Le premier point correspond aux conditions ambiantes, tandis que les deux derniers correspondent à la pression $P = 25 \text{ MPa}$ à laquelle les mesures expérimentales ont été effectuées. Afin d'obtenir des spectres d'absorption de l'électron qui puissent être comparés aux spectres expérimentaux, mesurés pour plusieurs concentration de chlorure de lithium LiCl , nous avons effectué deux séries de simulations en contraignant la distance électron-cation autour de $2,5 \text{ \AA}$ et 4 \AA . Nous avons également simulé l'électron solvaté seul dans l'eau pour chacune des conditions thermodynamiques, comme points de référence.

Les spectres optiques d'absorption de l'électron solvaté au cours des différentes simulations sont présentés sur la [figure A.17](#). La position moyenne E_{mean} de la bande d'absorption UV-visible de chaque spectre est reportée dans le [tableau A.9](#), ainsi que le décalage ΔE_{mean} par rapport à l'électron seul dans les mêmes conditions thermodynamiques. La [figure A.18](#) compare les évolutions de la position du spectre obtenues expérimentalement et en simulation. On observe un bon accord entre les deux jeux de données. Lorsque la température augmente et la densité diminue, le spectre de l'électron se décale vers les basses énergies, en présence du cation Li^+ comme dans l'eau pure. L'effet de la densité est légèrement plus faible en présence du cation Li^+ que dans l'eau pure, et il est d'autant plus faible que le cation et l'électron sont proches. On note également que la bande d'absorption de l'électron solvaté à $2,5 \text{ \AA}$ du cation Li^+ est plus large que celle de l'électron seul, quelle que soit la température. Cet élargissement, également noté pour les paires en contact que forme l'électron avec Na^+ et K^+ , est dû à la déstabilisation de l'un des trois états excités de symétrie p , qui pointe vers le cation. Enfin, les résultats expérimentaux montrent, en présence du cation, un changement de la forme du spectre de l'électron solvaté lorsque la température varie (voir [figure A.18](#)), alors que sa largeur à mi-hauteur varie peu. Ce changement de forme est également observé dans nos simulations, avec la disparition de l'épaule observé sur l'aile à haute énergie du spectre (voir le spectre à $d = 2,5 \text{ \AA}$ sur la [figure A.17](#)). L'étude des contributions dues aux différentes transitions $s \rightarrow p$ (non présentées ici) nous a permis de relier ce changement de forme à une plus grande largeur individuelle de ces dernières. L'augmentation de température rend plus faible la structure de solvation de l'électron, ce qui élargit les bandes d'absorption dues à chacun des états excités et augmente leur recouvrement.

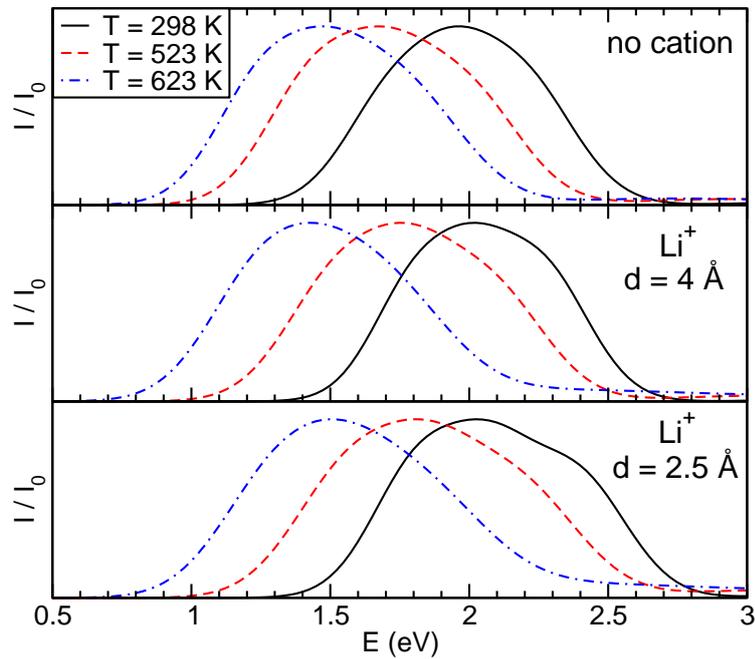


Figure A.17 : Spectre d'absorption de l'électron solvaté pour différentes conditions thermodynamiques (voir le texte), seul dans l'eau liquide (panneau supérieur) et en présence d'un cation Li^+ à différentes distances (panneaux inférieurs).

T	ρ	e_{aq}^-	$e_{\text{aq}}^-, \text{Li}^+ (d = 4,0 \text{ \AA})$		$e_{\text{aq}}^-, \text{Li}^+ (d = 2,5 \text{ \AA})$	
		E_{mean}	E_{mean}	ΔE_{mean}	E_{mean}	ΔE_{mean}
298 K	1,00 g.cm ⁻³	1,97 eV	2,05 eV	0,08 eV	2,10 eV	0,13 eV
523 K	0,82 g.cm ⁻³	1,71 eV	1,80 eV	0,08 eV	1,87 eV	0,16 eV
623 K	0,63 g.cm ⁻³	1,53 eV	1,62 eV	0,09 eV	1,74 eV	0,21 eV

Tableau A.9 : Caractéristiques principales du spectre optique d'absorption de l'électron hydraté pour différentes conditions thermodynamique, pour l'électron seul et en présence d'un cation Li^+ à des distances $d \sim 4 \text{ \AA}$ and $d \sim 2,5 \text{ \AA}$: E_{mean} est la position moyenne de la bande d'absorption et ΔE_{mean} est son décalage par rapport à l'électron seul à même température et même densité.

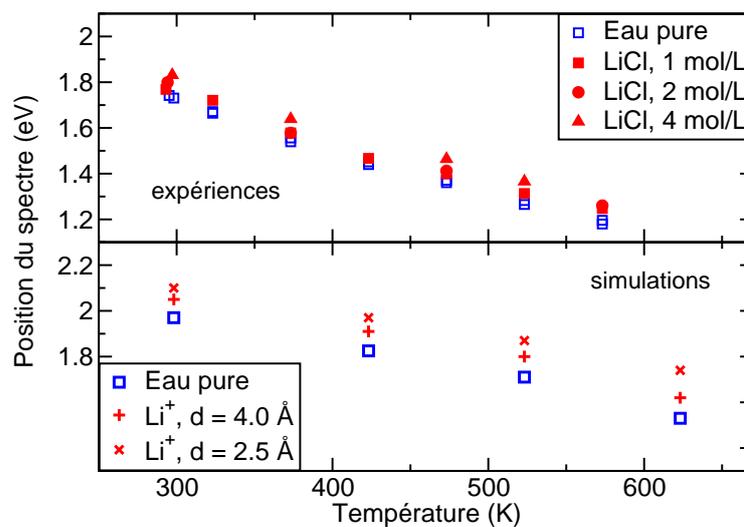


Figure A.18 : Position de la bande d'absorption UV-visible de l'électron solvaté en fonction des conditions thermodynamiques, expérimentalement (en haut) et en simulation (en bas).

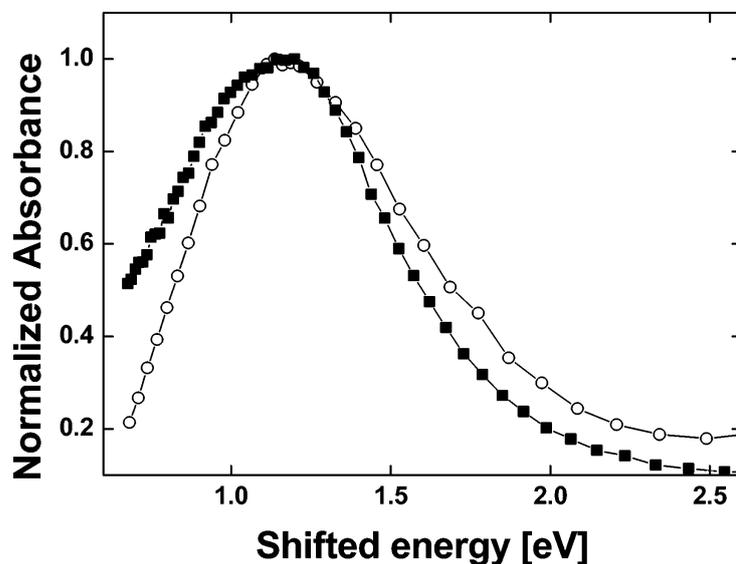


Figure A.19 : Spectre d'absorption expérimental de l'électron solvaté dans une solution molaire de chlorure de lithium, à 298 K et 523 K (et 25 MPa). Les spectres sont normalisés, et décalés afin que leurs maxima coïncident.

Liste de publications

- C. Beauvais, X. Guerrault, F.-X. Coudert, A. Boutin et A. H. Fuchs, « [Distribution of sodium cations in Faujasite-type zeolite : a canonical parallel tempering simulation study](#) », *J. Phys. Chem. B* 108, 399–404 (2004).
- R. Spezia, C. Nicolas, F.-X. Coudert, P. Archirel, R. Vuilleumier et A. Boutin, « [Reactivity of an excess electron with monovalent cations in bulk water by mixed quantum classical molecular dynamics simulations](#) », *Mol. Simulat.* 30, 749–754 (2004).
- R. Spezia, F.-X. Coudert et A. Boutin, « [Theoretical study of neutral dipolar atom in water : structure, spectroscopy and formation of an excitonic state](#) », *Mod. Phys. Lett. B*, 18, 1327–1345 (2004).
- A. Boutin, R. Spezia, F.-X. Coudert et M. Mostafavi, « [Molecular dynamics simulations of the temperature and density dependence of the absorption spectra of hydrated electron and solvated silver atom in water](#) », *Chem. Phys. Lett.* 409, 219–223 (2005).
- F.-X. Coudert, P. Archirel et A. Boutin, « [Molecular dynamics simulations of electron-alkali cation pairs in bulk water](#) », *J. Phys. Chem. B* 110, 607–615 (2006).
- F.-X. Coudert et A. Boutin, « [Confinement effect on the hydrated electron behaviour](#) », *Chem. Phys. Lett.* 428, 68–72 (2006).
- F.-X. Coudert, R. Vuilleumier et A. Boutin, « [Dipole moment, hydrogen bonding and IR spectrum of confined water](#) », *ChemPhysChem* 7, 2464–2467 (2006).
- M. Lin, Y. Kumagai, I. Lampre, F.-X. Coudert, Y. Muroya, A. Boutin, M. Mostafavi et Y. Katsumura, « [Temperature effect on the absorption spectrum of the hydrated electron paired with a lithium cation in deuterated water](#) », *J. Phys. Chem. A* 111, 3548–3553 (2007).

Références

- [1] B. L. Hammond, Jr. W. A. Lester et P. J. Reynolds, *Monte Carlo methods in ab initio quantum chemistry. World Scientific Lecture and course notes in chemistry, Vol. 1*, World Scientific (1994).
- [2] W. M. C. Foulkes, L. Mitas, R. J. Needs et G. Rajagopal, « [Quantum Monte Carlo simulations of solids](#) », *Rev. Mod. Phys.* 73, 33–83 (2001).
- [3] D. Ceperley et M. H. Kalos. *Quantum Many-Body Problems*, pages 145–197. Springer-Verlag, New York, (1979).
- [4] J.-L. Rivail, *Éléments de chimie quantique*, EDP Sciences (1998).
- [5] A. Szabo et N. S. Ostlund, *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*, McGraw-Hill, Inc. (1989).
- [6] C. Moller et M. S. Plesset, « [Note on an approximation treatment for many-electron systems](#) », *Phys. Rev.* 46, 618–622 (1934).
- [7] T. D. Crawford et H. F. Schaefer, « An introduction to coupled cluster theory for computational chemists », *Reviews in computational chemistry* 14, 33–136 (2000).
- [8] N. H. de Leeuw et S. C. Parker, « [Molecular-dynamics simulation of MgO surfaces in liquid water using a shell-model potential for water](#) », *Phys. Rev. B* 58, 13901–13908 (1998).
- [9] S. W. Rick, S. J. Stuart et B. J. Berne, « [Dynamical fluctuating charge force fields: application to liquid water](#) », *J. Chem. Phys.* 101, 6141–6156 (1994).
- [10] A. F. Voter. *Introduction to the kinetic Monte Carlo method*. Springer, Dordrecht, (2005).
- [11] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller et E. Teller, « [Equation of state calculations by fast computing machines](#) », *J. Chem. Phys.* 21, 1087–1092 (1953).
- [12] F. Wang et D. P. Landau, « [Efficient, multiple-range random walk algorithm to calculate the density of states](#) », *Phys. Rev. Lett.* 86, 2050–2053 (2001).
- [13] F. Wang et D. P. Landau, « [Determining the density of states for classical statistical models: A random walk algorithm to produce a flat histogram](#) », *Phys. Rev. E* 64, 056101 (2001).
- [14] A. Laio et M. Parrinello, « [Escaping free-energy minima](#) », *PNAS* 99, 12562–12566 (2002).
- [15] M. Iannuzzi, A. Laio et M. Parrinello, « [Efficient exploration of reactive potential energy surfaces using Car-Parrinello molecular dynamics](#) », *Phys. Rev. Lett.* 90, 238302 (2003).
- [16] C. Dellago, P. G. Bolhuis et P. L. Geissler. *Transition path sampling*, volume 123. (2002).
- [17] D. Marx et J. Hutter. *Ab initio molecular dynamics: theory and implementation*, pages 301–449. John von Neumann Institute for Computing, Jülich, (200).
- [18] M. Born et K. Huang, *Dynamical theory of crystal lattices*, Oxford Press, London (1954).
- [19] M. E. Tuckerman. *Quantum simulations of complex many-body systems: from theory to algorithms, lecture notes*, volume 10, pages 299–324. John von Neumann Institute for Computing, Jülich, (2002).
- [20] E. Deumens, A. Diz, R. Longo et Y. Öhrn, « [Time-dependent theoretical treatments of the dynamics of electrons and nuclei in molecular systems](#) », *Rev. Mod. Phys.* 66, 917–983 (1994).

- [21] R. Car et M. Parrinello, « Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory », *Phys. Rev. Lett.* 55, 2471–2474 (1985).
- [22] P. Hohenberg et W. Kohn, « Inhomogeneous electron gas », *Phys. Rev.* 136, B864–B871 (1964).
- [23] R. M. Dreizler et E. K. U. Gross, *Density functional theory*, Springer, Berlin (1990).
- [24] W. Kohn et L. J. Sham, « Self-consistent equations including exchange and correlation effects », *Phys. Rev.* 140, A1133–A1138 (1965).
- [25] J. P. Perdew et A. Zunger, « Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems », *Phys. Rev. B* 23, 5048–5079 (1981).
- [26] C. Lee, D. Vanderbilt, K. Laasonen, R. Car et M. Parrinello, « Ab initio studies on the structural and dynamical properties of ice », *Phys. Rev. B* 47, 4863–4872 (1993).
- [27] A. D. Becke, « Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior », *Phys. Rev. A* 38, 3098–3100 (1988).
- [28] C. Lee, W. Yang et R. G. Parr, « Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density », *Phys. Rev. B* 37, 785–789 (1988).
- [29] M. Sprik, J. Hutter et M. Parrinello, « Ab initio molecular dynamics simulation of liquid water: comparison of three gradient-corrected density functionals », *J. Chem. Phys.* 105, 1142–1152 (1996).
- [30] A. D. Becke, « Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange », *J. Chem. Phys.* 98, 5648–5652 (1993).
- [31] T. Todorova, A. P. Seitsonen, J. Hutter, I-F. W. Kuo et C. J. Mundy, « Molecular dynamics simulation of liquid water: hybrid density functionals », *J. Phys. Chem. B* 110, 3685–3691 (2006).
- [32] P. Pulay, « Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules », *Molec. Phys.* 17, 197–204 (1969).
- [33] P. Pulay. *Ab initio methods in quantum chemistry II*, *Advances in chemical physics*, volume 69, K. P. Lawley Ed., page 241. Wiley, New York, (1987).
- [34] CPMD, Copyright IBM Corp. 1990–2006, Copyright MPI für Festkörperforschung Stuttgart 1997–2001.
- [35] CP2K, atomistic and molecular simulation code available under the GNU Public Licence (GPL) from <http://cp2k.berlios.de/>.
- [36] J. VandeVondele, M. Krack, F. Mohamed, M. Parrinello, T. Chassaing et J. Hutter, « Quickstep: fast and accurate density functional calculations using a mixed Gaussian and plane waves approach », *Comput. Phys. Commun.* 167, 103–128 (2005).
- [37] N. Troullier et J. L. Martins, « Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations », *Phys. Rev. B* 43, 1993–2006 (1991).
- [38] R. D. King-Smith et D. Vanderbilt, « Theory of polarization of crystalline solids », *Phys. Rev. B* 47, 1651–1654 (1993).
- [39] R. Resta, « Theory of the electric polarization in crystals », *Ferroelectrics* 136, 51–55 (1992).
- [40] A. Selloni, P. Carnevali, R. Car et M. Parrinello, « Localization, hopping, and diffusion of electrons in molten salts », *Phys. Rev. Lett.* 59, 823–826 (1987).
- [41] B. Guillot, « A molecular dynamics study of the far infrared spectrum of liquid water », *J. Chem. Phys.* 95, 1543–1551 (1991).
- [42] P. L. Silvestrelli, M. Bernasconi et M. Parrinello, « Ab initio infrared spectrum of liquid water », *Chem. Phys. Lett.* 277, 478–482 (1997).
- [43] M. Bernasconi, P. L. Silvestrelli et M. Parrinello, « Ab initio infrared absorption study of the hydrogen-bond symmetrization in ice », *Phys. Rev. Lett.* 81, 1235–1238 (1998).
- [44] A. Debernardi, M. Bernasconi, M. Cardona et M. Parrinello, « Infrared absorption in amorphous silicon from ab initio molecular dynamics », *Appl. Phys. Lett.* 71, 2692–2694 (1997).

- [45] P. L. Silvestrelli et M. Parrinello, « Water molecule dipole in the gas and in the liquid phase », *Phys. Rev. Lett.* 82, 3308–3311 (1999).
- [46] P. L. Silvestrelli et M. Parrinello, « Structural, electronic, and bonding properties of liquid water from first principles », *J. Chem. Phys.* 111, 3572–3580 (1999).
- [47] G. H. Wannier, « The structure of electronic excitation levels in insulating crystals », *Phys. Rev.* 52, 191–197 (1937).
- [48] N. Marzari et D. Vanderbilt, « Maximally localized generalized Wannier functions for composite energy bands », *Phys. Rev. B* 56, 12847–12865 (1997).
- [49] S. F. Boys, « Construction of some molecular orbitals to be approximately invariant for changes from one molecule to another », *Rev. Mod. Phys.* 32, 296–299 (1960).
- [50] R. Iftimie et M. E. Tuckerman, « Decomposing total IR spectra of aqueous systems into solute and solvent contributions: a computational approach using maximally localized Wannier orbitals », *J. Chem. Phys.* 122, 214508 (2005).
- [51] M. P. Gaigeot et M. Sprik, « Ab initio molecular dynamics computation of the infrared spectrum of aqueous uracil », *J. Phys. Chem. B* 107, 10344–10358 (2003).
- [52] M. Sharma, R. Resta et R. Car, « Intermolecular dynamical charge fluctuations in water: a signature of the H-bond network », *Phys. Rev. Lett.* 95, 187401 (2005).
- [53] J. M. Haile, *Molecular dynamics simulation*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1992).
- [54] M. P. Allen et D. J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*, Oxford University Press Inc., New York (1987).
- [55] D. Frenkel et B. Smit, *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*, Academic Press (2002).
- [56] I. Newton, *Philosophiae naturalis principia mathematica*, 1687.
- [57] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens et K. R. Wilson, « A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters », *J. Chem. Phys.* 76, 637–649 (1982).
- [58] A. Rahman, « Correlations in the motion of atoms in liquid argon », *Phys. Rev.* 136, A405–A411 (1964).
- [59] W. C. Gear, *Numerical initial value problems in ordinary differential equations*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ (1971).
- [60] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola et J. R. Haak, « Molecular dynamics with coupling to an external bath », *J. Chem. Phys.* 81, 3684–3690 (1984).
- [61] H. C. Andersen, « Molecular dynamics at constant pressure and/or temperature », *J. Chem. Phys.* 72, 2384–2393 (1980).
- [62] G. S. Grest et K. Kremer, « Molecular-dynamics simulation for polymers in the presence of a heat bath », *Phys. Rev. A* 33, 3628–3631 (1986).
- [63] S. Nosé, « A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble », *Mol. Phys.* 52, 255–268 (1984).
- [64] W. G. Hoover, « Canonical dynamics: equilibrium phase-space distributions », *Phys. Rev. A* 31, 1695–1697 (1985).
- [65] S. Nosé, « A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods », *J. Chem. Phys.* 81, 511–519 (1984).
- [66] G. J. Martyna, M. L. Klein et M. Tuckerman, « Nosé-Hoover chains: the canonical ensemble via continuous dynamics », *J. Chem. Phys.* 97, 2635–2643 (1992).
- [67] F. D. Di Tolla et M. Ronchetti, « Applicability of Nosé isothermal reversible dynamics », *Phys. Rev. E* 48, 1726–1737 (1993).

- [68] E. Bourrasseau, P. Ungerer et A. Boutin, « Prediction of equilibrium properties of cyclic alkanes by Monte Carlo simulation — New anisotropic united atoms intermolecular potential — New transfer bias method », *J. Phys. Chem. B* 106, 5483–5491 (2002).
- [69] R. F. Cracknell, D. Nicholson, N. G. Parsonage et H. Evans, « Rotational insertion bias: a novel method for simulating dense phases of structured particles, with particular application to water », *Mol. Phys.* 71, 931–943 (1990).
- [70] B. Smit, « Grand canonical Monte Carlo simulations of chain molecules: adsorption isotherms of alkanes in zeolites », *Mol. Phys.* 85, 153–172 (1995).
- [71] A. W. Rosenbluth et M. N. Rosenbluth, « Monte Carlo calculation of the average extension of molecular chains », *J. Chem. Phys.* 23, 356–359 (1954).
- [72] B. Guillot et Y. Guissani, « How to build a better pair potential for water », *J. Chem. Phys.* 114, 6720–6733 (2001).
- [73] P. Paricaud, M. Předota, A. A. Chialvo et P. T. Cummings, « From dimer to condensed phases at extreme conditions: accurate predictions of the properties of water by a Gaussian charge polarizable model », *J. Chem. Phys.* 122, 244511 (2005).
- [74] F. London, « Zur Theorie und Systematik der Molekularkräfte », *Z. Physik.* 63, 245–279 (1930).
- [75] F. Fernández-Alonso, R. J.-M. Pellenq et D. Nicholson, « The role of three-body interactions in the adsorption of argon in silicalite-1 », *Mol. Phys.* 86, 1021–1030 (1995).
- [76] B. Guillot, « A reappraisal of what we have learnt during three decades of computer simulations on water », *J. Mol. Liq.* 101, 219–260 (2002).
- [77] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren et J. Hermans, *Interaction models for water in relation to protein hydration*, Reidel, Dordrecht (1981).
- [78] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera et T. P. Straatsma, « The missing term in effective pair potentials », *J. Phys. Chem.* 91, 6269–6271 (1987).
- [79] W. L. Jorgensen et J. D. Madura, « Temperature and size dependence for Monte Carlo simulations of TIP4P water », *Mol. Phys.* 56, 1381–1392 (1985).
- [80] C. Vega, J. L. F. Abascal, E. Sanz, L. G. McDowell et C. McBride, « Can simple models describe the phase diagram of water? », *J. Phys.: Condens. Matter* 17, S3283–S3288 (2005).
- [81] E. Madelung, *Phys. Z.* 19, 524–532 (1918).
- [82] P. P. Ewald, « Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale », *Ann. Phys.* 369, 253–287 (1921).
- [83] S. W. De Leeuw, J. W. Perram et E. R. Smith, « Simulation of electrostatic systems in periodic boundary conditions. I. Lattice sums and dielectric constants », *Proc. R. Soc. Lond., A* 373, 27–56 (1980).
- [84] D. M. Heyes, « Electrostatic potentials and fields in infinite point charge lattices », *J. Chem. Phys.* 74, 1924–1929 (1981).
- [85] C. Nicolas, *Femtochimie de l'électron hydraté : dynamique moléculaire mixte classique quantique*, thèse de doctorat de l'Université Paris-Sud 11, Orsay (2002).
- [86] C. Nicolas, A. Boutin, B. Lévy et D. Borgis, « Molecular simulation of a hydrated electron at different thermodynamic state points », *J. Chem. Phys.* 118, 9689–9696 (2003).
- [87] W. S. Sheu et P. J. Rossky, « The electronic dynamics of photoexcited aqueous iodide », *Chem. Phys. Lett.* 202, 186–190 (1993).
- [88] W. S. Sheu et P. J. Rossky, « Charge-transfer-to-solvent spectra of an aqueous halide revisited via computer simulation », *J. Am. Chem. Soc.* 115, 7729–7735 (1993).
- [89] A. Staib et D. Borgis, « Molecular dynamics simulation of an excess charge in water using mobile Gaussian orbitals », *J. Chem. Phys.* 103, 2642–2655 (1995).

- [90] A. Staib et D. Borgis, « Reaction pathways in the photodetachment of an electron from aqueous chloride: a quantum molecular dynamics study », *J. Chem. Phys.* 104, 9027–9039 (1995).
- [91] K. Drukker, « Basics of surface hopping in mixed quantum/classical simulations », *J. Comput. Phys.* 153, 225–272 (1999).
- [92] N. L. Doltsinis. *Molecular dynamics beyond the Born-Oppenheimer approximation: mixed quantum-classical approaches*. John von Neumann Institute for Computing, Jülich, (2006).
- [93] J. C. Tully, « Molecular dynamics with electronic transitions », *J. Chem. Phys.* 93, 1061–1071 (1990).
- [94] *ARPACK users' guide: solution of large scale eigenvalue problems with implicitly restarted Arnoldi methods*, R. B. Lehoucq, D. C. Sorensen and C. Yang, 8 octobre 1997. Disponible en ligne à l'adresse <http://www.caam.rice.edu/software/ARPACK/>.
- [95] H. Hellmann, *Einführung in die Quantenchemie*, Deuticke, Leipzig (1937).
- [96] R. P. Feynman, « Forces in molecules », *Phys. Rev.* 56, 340–343 (1939).
- [97] D. Borgis et A. Staib, « Excited states of a hydrated electron and aqueous chloride by computer simulation », *Chem. Phys. Lett.* 230, 405–413 (1994).
- [98] L. Turi et D. Borgis, « Analytical investigations of an electron-water molecule pseudopotential. II. Development of a new pair potential and molecular dynamics simulations », *J. Chem. Phys.* 117, 6186–6195 (2002).
- [99] M. J. Tauber et R. A. Mathies, « Structure of the aqueous solvated electron from resonance Raman spectroscopy: lessons from isotopic mixtures », *J. Am. Chem. Soc.* 125, 1394–1402 (2003).
- [100] M. Mizuno et T. Tahara, « Picosecond time-resolved resonance Raman study of the solvated electron in water », *J. Phys. Chem. A* 107, 2411–2421 (2003).
- [101] I. A. Shkrob, W. J. Glover, R. E. Larsen et B. J. Schwartz, « The structure of the hydrated electron. Part 2. A mixed quantum/classical molecular dynamics embedded cluster density functional theory: single-excitation configuration interaction study », *J. Phys. Chem. A* 111, 5232–5243 (2007).
- [102] P. Durand et J. C. Barthelat, « A theoretical method to determine atomic pseudopotentials for electronic structure calculations of molecules and solids », *Theoret. Chim. Acta* 38, 283 (1975).
- [103] N. L. Doltsinis. *Free energy and rare events in molecular dynamics*. John von Neumann Institute for Computing, Jülich, (2006).
- [104] D. Borgis et A. Staib, « Quantum adiabatic umbrella sampling: the excited state free energy surface of an electron-atom pair in solution », *J. Chem. Phys.* 104, 4776–4783 (1996).
- [105] R. Spezia, C. Nicolas, P. Archirel et A. Boutin, « Molecular dynamics simulations of the Ag^+ or Na^+ cation with an excess electron in bulk water », *J. Chem. Phys.* 120, 5261–5268 (2004).
- [106] G. M. Torrie et J. P. Valleau, « Monte Carlo free energy estimates using non-Boltzmann sampling: application to the sub-critical Lennard-Jones fluid », *Chem. Phys. Lett.* 28, 578–581 (1974).
- [107] G. M. Torrie et J. P. Valleau, « Nonphysical sampling distributions in Monte Carlo free-energy estimation: umbrella sampling », *J. Comput. Phys.* 23, 187–199 (1977).
- [108] S. Kumar, J. M. Rosenberg, D. Bouzida, R. H. Swendsen et P. A. Kollman, « The weighted histogram analysis method for free-energy calculations on biomolecules. I. The method », *J. Comput. Chem.* 13, 1011–1021 (1992).
- [109] M. A. Ricci, F. Bruni, P. Gallo, M. Rovere et A. K. Soper, « Water in confined geometries: experiments and simulations », *J. Phys.: Condens. Matter* 12, A345–A350 (2000).
- [110] T. Ohba, H. Kanoh et K. Kaneko, « Affinity transformation from hydrophilicity to hydrophobicity of water molecules on the basis of adsorption of water in graphitic nanopores », *J. Am. Chem. Soc.* 126, 1560–1562 (2004).
- [111] C. Dellago, M. M. Naor et G. Hummer, « Proton transport through water-filled carbon nanotubes », *Phys. Rev. Lett.* 90, 105902 (2003).

- [112] K. Koga, G. T. Gao, H. Tanaka et X. C. Zeng, « Formation of ordered ice nanotubes inside carbon nanotubes », *Nature* 412, 802–805 (2001).
- [113] P. Demontis, G. Stara et G. B. Suffritti, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 142, 1931–1938 (2002).
- [114] K. S. Smirnov et D. Bougeard, « Including the polarization in simulations of hydrated aluminosilicates. Model and application to water in silicalite », *Chem. Phys.* 292, 53–70 (2003).
- [115] K. Shirono, A. Endo et H. Daiguji, « Molecular dynamics study of hydrated faujasite-type zeolites », *J. Phys. Chem. B* 109, 3446–3453 (2005).
- [116] C. Beauvais, A. Boutin et A. H. Fuchs, « Adsorption of water in zeolite sodium-faujasite. A molecular simulation study », *C. R. Chim.* 8, 485–490 (2005).
- [117] N. Desbiens, A. Boutin et I. Demachy, « Water condensation in hydrophobic silicalite-1 zeolite: a molecular simulation study », *J. Phys. Chem. B* 109, 24071–24076 (2005).
- [118] E. Fois, A. Gamba, G. Tabacchi, S. Quartieri et G. Vezzolini, « Water molecules in single file: first-principles studies of one-dimensional water chains in zeolites », *J. Phys. Chem. B* 105, 3012–3016 (2001).
- [119] E. Fois, A. Gamba et A. Tilocca, « Structure and dynamics of the flexible triple helix of water inside VPI-5 molecular sieves », *J. Phys. Chem. B* 106, 4806–4812 (2002).
- [120] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing et K. K. Unger, « Recommendations for the characterization of porous solids », *Pure & Appl. Chem* 66, 1739–1758 (1994).
- [121] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan et E.M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* 104, 1146–1147 (1982).
- [122] P. Caullet, J. L. Paillaud, A. Simon-Masseron, M. Soulard et J. Patarin, « The fluoride route: a strategy to crystalline porous materials », *C. R. Chimie* 8, 245–266 (2005).
- [123] C. Baerlocher, W. M. Meier et D. H. Olson, *Atlas of zeolite framework types*, Elsevier Science (2001). Disponible en ligne sur <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- [124] W. Loewenstein, « The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates », *Am. Mineral.* 39, 92–96 (1954).
- [125] S. M. Auerbach, K. A. Carrado et P. K. Dutta, éditeurs, *Handbook of zeolite science and technology*, Marcel Dekker, Inc., New York (2003).
- [126] C. A. Fyfe, G. J. Kennedy, G. T. Kokotailo et C. T. DeSchutter, « Investigation of the dealumination of high silica zeolite A (ZK-4) by ^{29}Si magic-angle-spinning n.m.r. spectroscopy », *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* pages 1093–1094 (1984).
- [127] A. Corma, F. Rey, J. Rius, M. J. Sabater et S. Valencia, « Supramolecular self-assembled molecules as organic directing agent for synthesis of zeolites », *Nature* 431, 287–290 (2004).
- [128] J. Patarin, communication privée.
- [129] A. Malka-Edery, K. Abdallah, P. Grenier et F. Meunier, « Influence of traces of water on adsorption and diffusion of hydrocarbons in NaX zeolite », *Adsorption* 7, 17–25 (2001).
- [130] V. Lachet, S. Buttefey, A. Boutin et A. H. Fuchs, « Molecular simulation of adsorption equilibria of xylene isomer mixtures in faujasite zeolites. A study of the cation exchange effect on adsorption selectivity », *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 80–86 (2001).
- [131] A. Di Lella, N. Desbiens, A. Boutin, I. Demachy, P. Ungerer, J.-P. Bellat et A. H. Fuchs, « Molecular simulation studies of water physisorption in zeolites », *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8, 5396–5406 (2006).
- [132] A. A. Sokol, C. R. A. Catlow, J. M. Garces et A. Kuperman, « Local states in microporous silica and aluminum silicate materials. 1. Modeling structure, formation, and transformation of common hydrogen containing defects. », *J. Phys. Chem. B* 106, 6163–6177 (2002).
- [133] E. M. Flanigen, J. M. Bennett, R. W. Grose, J. P. Cohen, R. L. Patton, R. M. Kirchner et J. V. Smith, « Silicalite, a new hydrophobic crystalline silica molecular sieve », *Nature* 271, 512–516 (1978).

- [134] Y. Oumi, A. Miyajima, J. Miyamoto et T. Sano, « Binary mixture adsorption of water and ethanol on silicalite », *Stud. Surf. Sci. Catal.* 142, 1595–1602 (2002).
- [135] M. A. Camblor, A. Corma et S. Valencia, « Spontaneous nucleation and growth of pure silica zeolite- β free of connectivity defects », *Chem. Commun.* pages 2365–2366 (1996).
- [136] A. Kuperman, S. Nadimi, S. Oliver, G. A. Ozin, J. M. Garcés et M. M. Olken, « Non-aqueous synthesis of giant crystals of zeolites and molecular sieves », *Nature* 365, 239–242 (1993).
- [137] N. Desbiens, I. Demachy, A. H. Fuchs, H. Kirsch-Rodeschini, M. Soulard et J. Patarin, « Water condensation in hydrophobic nanopores », *Angew. Chem. Int. Edit.* 44, 5310–5313 (2005).
- [138] A. H. Fuchs et A. K. Cheetham, « Adsorption of guest molecules in zeolitic materials: computational aspects », *J. Phys. Chem. B* 105, 7375–7383 (2001).
- [139] F. Leroy, *Étude de la diffusion d’alcane dans la silicalite par dynamique moléculaire*, thèse de doctorat de l’Université Paris-Sud 11, Orsay (2004).
- [140] S. C. Turaga et S. M. Auerbach, « Calculating free energies for diffusion in tight-fitting zeolite-guest systems: local normal-mode Monte Carlo », *J. Chem. Phys.* 118, 6512–6517 (2003).
- [141] A. N. Fitch, H. Jobic et A. Renouprez, « Localization of benzene in sodium-Y zeolite by powder neutron diffraction », *J. Phys. Chem.* 90, 1311–1318 (1986).
- [142] P. Pascual, P. Ungerer, B. Tavitian, P. Pernot et A. Boutin, « Development of a transferable guest-host force field for adsorption of hydrocarbons in zeolites — I. Reinvestigation of alkane adsorption in silicalite by grand canonical Monte Carlo simulation », *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5, 3684–3693 (2003).
- [143] E. Jaramillo et S. M. Auerbach, « New force field for Na cations in faujasite-type zeolites », *J. Phys. Chem. B* 103, 9589–9594 (1999).
- [144] L. Uytterhoeven, D. Dompas et W. J. Mortier, « Theoretical investigations on the interaction of benzene with faujasite », *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 88, 2753–2760 (1992).
- [145] W. J. Mortier, S. K. Ghosh et S. Shankar, « Electronegativity-equalization method for the calculation of atomic charges in molecules », *J. Am. Chem. Soc.* 108, 4315–4320 (1986).
- [146] N. Desbiens, *Simulation moléculaire de l’adsorption d’eau dans des zéolithes hydrophobes*, thèse de doctorat de l’Université Paris-Sud 11, Orsay (2006).
- [147] J. Åqvist, « Ion-water interaction potentials derived from free energy perturbation simulations », *J. Phys. Chem.* 94, 8021–8024 (1990).
- [148] L. X. Dang, « Mechanism and thermodynamics of ion selectivity in aqueous solutions of 18-crown-6 ether: a molecular dynamics study », *J. Am. Chem. Soc.* 117, 6954–6960 (1995).
- [149] *NIST Chemistry WebBook*, NIST Standard Reference Database Number 69, June 2005 Release, available online at <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [150] O. M. Dzhigit, A. V. Kiselev, K. N. Mikos et G. G. Muttik, *Russ. J. Phys. Chem.* 38, 973–978 (1964).
- [151] J.-C. Moise, J.-P. Bellat et A. Méthivier, « Adsorption of water vapor on X and Y zeolites exchanged with barium », *Micropor. Mesopor. Mat.* 43, 91–101 (2001).
- [152] C. J. Fecko, J. J. Loparo, S. T. Roberts et A. Tokmakoff, « Local hydrogen bonding dynamics and collective reorganization in water: ultrafast infrared spectroscopy of HOD/D₂O », *J. Chem. Phys.* 122, 054506 (2005).
- [153] D. Laage et J. T. Hynes, « A molecular jump mechanism of water reorientation », *Science* 311, 832–835 (2006).
- [154] E. R. Caffarena et J. R. Grigera, « On the hydrogen bond structure of water at different densities », *Physica A* 342, 34–39 (2004).
- [155] R. Metzler et J. Klafter, « The random walk’s guide to anomalous diffusion: a fractional dynamics approach », *Phys. Rep.* 339, 1–77 (2000).

- [156] J. Kärger et D. M. Ruthven, *Diffusion in zeolites and other microporous solids*, Wiley, New York (1992).
- [157] A. Luzar et D. Chandler, « Structure and hydrogen bond dynamics of water-dimethyl sulfoxide mixtures by computer simulations », *J. Chem. Phys.* 98, 8160–8173 (1993).
- [158] A. Luzar et D. Chandler, « Hydrogen-bond kinetics in liquid water », *Nature* 379, 55–57 (1996).
- [159] M. Dal Peraro, S. Raugei, P. Carloni et M. L. Klein, « Solute-solvent charge transfer in aqueous solution », *ChemPhysChem* 6, 1715–1718 (2005).
- [160] J. M. Heuft et E. J. Meijer, « Density functional theory based molecular-dynamics study of aqueous chloride solvation », *J. Chem. Phys.* 119, 11788–11791 (2003).
- [161] J. Blumberger, L. Bernasconi, I. Tavernelli, R. Vuilleumier et M. Sprik, « Electronic structure and solvation of copper and silver ions: a theoretical picture of a model aqueous redox reaction », *J. Am. Chem. Soc.* 126, 3928–3938 (2004).
- [162] P. L. Silvestrelli, F. Toigo et F. Ancilotto, « Interfacial water on Cl- and H-terminated Si(111) surfaces from first-principles calculations », *J. Phys. Chem. B* 110, 12022–12028 (2006).
- [163] F.-X. Coudert, R. Vuilleumier et A. Boutin, « Dipole moment, hydrogen bonding and IR spectrum of confined water », *ChemPhysChem* 7, 2464–2467 (2006).
- [164] Y. Huang et Z. Jiang, « Vibrational spectra of completely siliceous zeolite A », *Microporous Mater.* 12, 341–345 (1997).
- [165] V. M. Zolotarev, B. A. Mikhailov, L. I. Alperovich et S. I. Popov, *Opt. Spectrosc.* 27, 430 (1969).
- [166] M. Martinez, M.-P. Gageot, D. Borgis et R. Vuilleumier, « Extracting effective normal modes from equilibrium dynamics at finite temperature », *J. Chem. Phys.* page 144106 (2006).
- [167] M. L. J. Connolly, « Computation of molecular volume », *J. Am. Chem. Soc.* 107, 1118–1124 (1985).
- [168] *The Cambridge cluster database*, D. J. Wales, J. P. K. Doye, A. Dullweber, M. P. Hodges, F. Y. Naumkin, F. Calvo, J. Hernández-Rojas and T. F. Middleton, available online at <http://www-wales.ch.cam.ac.uk/CCD.html>.
- [169] S. Maheshwary, N. Patel, N. Sathyamurthy, A. D. Kulkarni et S. R. Gadre, « Structure and stability of water clusters (H₂O)_n, n = 8–20: an ab initio investigation », *J. Phys. Chem. A* 105, 10525–10537 (2001).
- [170] D. J. Wales et M. P. Hodges, « Global minima of water clusters (H₂O)_n, n ≤ 21, described by an empirical potential », *Chem. Phys. Lett.* 286, 65–72 (1998).
- [171] K. Shirono et H. Daiguji, « Dipole moments of water molecules confined in Na-LSX zeolites – Molecular dynamics simulations including polarization of water », *Chem. Phys. Lett.* 417, 251–255 (2006).
- [172] R. S. Mulliken, « Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. I », *J. Chem. Phys.* 23, 1833–1840 (1955).
- [173] F. L. Hirshfeld, « Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities », *Theoret. Chim. Acta* 44, 129–138 (1977).
- [174] I. A. Beta, H. Böhlig et B. Hunger, « Structure of adsorption complexes of water in zeolites of different types studied by infrared spectroscopy and inelastic neutron scattering », *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6, 1975–1981 (2004).
- [175] P. B. Miranda et Y. R. Shen, « Liquid interfaces: a study by sum-frequency vibrational spectroscopy », *J. Phys. Chem. B* 103, 3292–3307 (1999).
- [176] R. Y. Yanagida, A. A. Amaro et K. Seff, « Redetermination of the crystal structure of dehydrated zeolite 4A », *J. Phys. Chem.* 77, 805–809 (1973).
- [177] E. J. Hart et J. W. Boag, « Absorption spectrum of the hydrated electron in water and in aqueous solutions », *J. Am. Chem. Soc.* 84, 4090–4095 (1962).
- [178] M. Mostafavi, *L'électron solvaté, un bref aperçu*, CNRS Éditions (2006).

- [179] M. Haissinsky et A.-M. Pujol, « Catalyse hétérogène en chimie des radiations », *C. R. Acad. Sci.* 240, 2530–2532 (1955).
- [180] J. K. Thomas, « Physical aspects of radiation-induced processes on SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, zeolites, and clays », *Chem. Rev.* 105, 1683–1734 (2005).
- [181] G. Zhang, Y. Mao et J. K. Thomas, « Surface chemistry induced by high energy radiation in silica of small particle structures », *J. Phys. Chem. B* 101, 7100–7113 (1997).
- [182] S. C. Chemerisov, D. W. Werst et A. D. Trifunac, « Formation, trapping and kinetics of H atoms in wet zeolites and mesoporous silica », *Radiat. Phys. Chem.* 60, 405–410 (2001).
- [183] A. R. Silin et L. N. Skuja, « Spectroscopic properties and mutual conversion reactions of quasimolecular hydroxyl and non-bridging oxygen defects in vitreous silica », *J. Molec. Struct.* 61, 145–148 (1980).
- [184] D. L. Griscom, « Thermal bleaching of x-ray-induced defect centers in high purity fused silica by diffusion of radiolytic molecular hydrogen », *J. Non-Cryst. Solids* 68, 301–325 (1984).
- [185] P. Rotureau, J. P. Renault, B. Lebeau, J. Patarin et J.-C. Mialocq, « Radiolysis of confined water: molecular hydrogen formation », 6, 1316–1323 (2005).
- [186] P. Rotureau, *Étude de la radiolyse de l'eau en milieu poreux*, thèse de doctorat de l'Université d'Évry Val d'Essonne (2004).
- [187] S. Le Caër, P. Rotureau, F. Brunet, T. Charpentier, G. Blain, J. P. Renault et J.-C. Mialocq, « Radiolysis of confined water: hydrogen production at a high dose rate », *ChemPhysChem* 6, 2585–2596 (2005).
- [188] P. H. Kasai, « Electron spin resonance studies of γ - and X-ray-irradiated zeolites », *J. Chem. Phys.* 43, 3322–3327 (1965).
- [189] M. Nakashima et Y. Aratono, « Radiolytic hydrogen gas formation from water adsorbed on type A zeolites », *Radiat. Phys. Chem.* 41, 461–465 (1993).
- [190] M. Nakashima et N. M. Masaki, « Radiolytic hydrogen gas formation from water adsorbed on type Y zeolites », *Radiat. Phys. Chem.* 47, 241–245 (1996).
- [191] X. Liu, G. Zhang et J. K. Thomas, « Spectroscopic studies of electron trapping in zeolites: cation cluster trapped electrons and hydrated electrons », *J. Phys. Chem.* 99, 10024–10034 (1995).
- [192] X. Liu, G. Zhang et J. K. Thomas, « Spectroscopic studies of electron and hole trapping in zeolites: formation of hydrated electrons and hydroxyl radicals », *J. Phys. Chem. B* 101, 2182–2194 (1997).
- [193] G. Zhang, X. Liu et J. K. Thomas, « Radiation induced physical and chemical processes in zeolite materials », *Radiat. Phys. Chem.* 51, 135–152 (1998).
- [194] J. Kecht, Z. Tahri, V. De Waele, M. Mostafavi, S. Mintova et T. Bein, « Colloidal zeolites as host matrix for copper nanoclusters », *Chem. Mater.* 18, 3373–3380 (2006).
- [195] L. Turi, W.-S. Shey et P. J. Rossky, « Characterization of excess electrons in water-cluster anions by quantum simulations », *Science* 309, 914–917 (2005).
- [196] K. D. Jordan et F. Wang, « Theory of dipole-bound anions », *Annu. Rev. Phys. Chem.* 54, 367–396 (2003).
- [197] R. N. Barnett, U. Landman, C. L. Cleveland et J. Jortner, « Electron localization in water clusters. II. Surface and internal states », *J. Chem. Phys.* 88, 4429–4447 (1988).
- [198] I. A. Shkrob, « The structure of the hydrated electron. Part 1. Magnetic resonance of internally trapping water anions: a density functional theory study », *J. Phys. Chem. A* 111, 5223–5231 (2007).
- [199] V. Ludwig, K. Coutinho et S. Canuto, « Sequential classical-quantum description of the absorption spectrum of the hydrated electron », *Phys. Rev. B* 70, 214110 (2004).
- [200] M. Boero, M. Parrinello, K. Terakura, T. Ikeshoji et C. C. Liew, « First-principles molecular-dynamics simulations of a hydrated electron in normal and supercritical water », *Phys. Rev. Lett.* 90, 226403 (2003).

- [201] F.-X. Coudert et A. Boutin, « Confinement effect on the hydrated electron behaviour », *Chem. Phys. Lett.* 428, 68–72 (2006).
- [202] R. E. Larsen et B. J. Schwartz, « Mixed quantum/classical molecular dynamics simulations of the hydrated dielectron: the role of exchange in condensed-phase structure, dynamics, and spectroscopy », *J. Phys. Chem. B* 108, 11760–11773 (2004).
- [203] R. Spezia, C. Nicolas, A. Boutin et R. Vuilleumier, « Molecular dynamics simulations of a silver atom in water: dipolar excitonic state evidence », *Phys. Rev. Lett.* 91, 208304 (2003).
- [204] R. Spezia, F.-X. Coudert et A. Boutin, « Studying neutral dipolar atoms in water via atomistic simulations: structure, spectroscopy and formation of an excitonic state », *Modern Physics Letters B* 18, 1327–1345 (2004).
- [205] F.-X. Coudert, P. Archirel et A. Boutin, « Molecular dynamics simulations of electron-alkali cation pairs in bulk water », *J. Phys. Chem. B* 110, 607–615 (2006).
- [206] A. Boutin, R. Spezia, F.-X. Coudert et M. Mostafavi, « Molecular dynamics simulations of the temperature and density dependence of the absorption spectra of hydrated electron and solvated silver atom in water », *Chem. Phys. Lett.* 409, 219–223 (2005).
- [207] M. Lin, Y. Kumagai, I. Lampre, F.-X. Coudert, Y. Muroya, A. Boutin, M. Mostafavi et Y. Katsumura, « Temperature effect on the absorption spectrum of the hydrated electron paired with a lithium cation in deuterated water », *J. Phys. Chem. A* 111, 3548–3553 (2007).
- [208] B. J. Schwartz et P. J. Rossky, « Aqueous solvation dynamics with a quantum mechanical solute: computer simulation studies of the photoexcited hydrated electron », *J. Chem. Phys.* 101, 6902–6916 (1994).
- [209] L. Mitáš, E. L. Shirley et D. M. Ceperley, « Nonlocal pseudopotentials and diffusion Monte Carlo », *J. Chem. Phys.* 95, 3467–3475 (1991).
- [210] *OpenMP Application Program Interface*, version 2.5 (mai 2005). Disponible en ligne à l'adresse <http://www.openmp.org/drupal/mp-documents/spec25.pdf>.
- [211] *The Message Passing Interface (MPI) standard*, version 2.0. Le standard est disponible en ligne à l'adresse <http://www.mpi-forum.org/docs/>.
- [212] D. M. Bartels, K. Takahashi, J. A. Cline, T. W. Marin et C. D. Jonah, « Pulse radiolysis of supercritical water. 3. Spectrum and thermodynamics of the hydrated electron », *J. Phys. Chem. A* 109, 1299–1307 (2005).
- [213] Y. Katsumura, communication privée.
- [214] Y. Dua, E. Pricea et D. M. Bartels, « Solvated electron spectrum in supercooled water and ice », *Chem. Phys. Lett.* 438, 234–237 (2007).
- [215] J. Schnitker et P. J. Rossky, « Excess electron migration in liquid water », *J. Phys. Chem.* 93, 6965–6969 (1989).
- [216] D. Laage, communication privée.
- [217] K. H. Schmidt, P. Han et D. M. Bartels, « Temperature dependence of solvated electron diffusion in water and water-d₂ », *J. Phys. Chem.* 96, 199–206 (1992).
- [218] R. Spezia, C. Nicolas, F.-X. Coudert, P. Archirel, R. Vuilleumier et A. Boutin, « Reactivity of an excess electron with monovalent cations in bulk water by mixed quantum classical molecular dynamics simulations », *Mol. Simulat.* 30, 749–754 (2004).
- [219] P. Mulvaney et A. Henglein, « Formation of unstabilized oligomeric silver clusters during the reduction of Ag⁺ ions in aqueous solution », *Chem. Phys. Lett.* 168, 391–394 (1990).
- [220] E. Janata, A. Henglein et B. G. Ershov, « First clusters of Ag⁺ ion reduction in aqueous solution », *J. Phys. Chem.* 98, 10888–10890 (1994).
- [221] E. Janata, J. Lilia et M. Martin, « Instrumentation of kinetic spectroscopy — 11. An apparatus for a.c.-conductivity measurements in laser flash photolysis and pulse radiolysis experiments », *Radiat. Phys. Chem.* 43, 353–356 (1994).

- [222] M. Mostafavi, M. Lin, G. Wu, Y. Katsumura et Y. Muroya, « Pulse radiolysis study of absorption spectra of Ag^0 and Ag_2^+ in water from room temperature up to 380°C », *J. Phys. Chem. A* 106, 3123–3127 (2002).
- [223] D. E. Logan, « Mean field theory of a dipolar excitonic insulator transition in matrix-bound systems », *J. Chem. Phys.* 86, 234–252 (1987).
- [224] M. D. Winn et D. E. Logan, « The dipolar Frenkel excitonic insulator phase of an impurity in a liquid solvent: theory », *J. Phys.: Condens. Matter* 5, 3103–3120 (1993).
- [225] M. D. Baker et J. Zhang, « Silver ion exchanged zeolite modified electrodes: observation of electrochemically distinct silver ions », *J. Phys. Chem.* 94, 8703–8708 (1990).
- [226] J.-W. Li, K. Pfanner et G. Calzaferri, « Silver zeolite-modified electrodes: an intrazeolite electron transport mechanism », *J. Phys. Chem.* 99, 2119–2126 (1995).
- [227] M. D. Baker et C. Senaratne, « Establishing the occupation of supercage sites by silver ions using the response of partially silver-exchanged zeolite X- and Y-modified electrodes », *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1, 1673–1677 (1999).
- [228] M. Enescu, communication privée.
- [229] F. Spiegelman, communication privée.
- [230] C. E. Moore, « Atomic energy levels », *Natl. Bur. Stand. Circ. (U.S.)* 467 (1949).
- [231] *NIST Atomic spectra database*, version 3.1.1, Copyright U.S. Department of Commerce 1979–2006. Disponible en ligne à l'adresse <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/index.html>.
- [232] F. Furche et R. Ahlrichs, « Adiabatic time-dependent density functional methods for excited state properties », *J. Chem. Phys.* 117, 7433–7447 (2002).
- [233] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, 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, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez et J. A. Pople. **Gaussian 03, Revision C.02**, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [234] H. Nakano, « Quasidegenerate perturbation theory with multiconfigurational self-consistent-field reference functions », *J. Chem. Phys.* 99, 7983–7992 (1993).
- [235] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis et J. A. Montgomery, « General atomic and molecular electronic structure system », *J. Comput. Chem.* 14, 1347–1363 (1993).
- [236] M. S. Gordon et M. W. Schmidt, *Theory and applications of computational chemistry: the first forty years*, Elsevier, Amsterdam (2005).
- [237] A. Veillard, « Gaussian basis set for molecular wavefunctions containing second-row atoms », *Theoret. Chim. Acta* 12, 405–411 (1968).
- [238] D. R. Lide, éditeur, *Handbook of chemistry and physics*, CRC Press (2001).
- [239] M. Magini. page 97. Elsevier, Amsterdam, (1983).
- [240] M. Anbar et E. J. Hart, « The effect of solvent and solutes on the absorption spectrum of solvated electrons », *J. Phys. Chem.* 69, 1244–1247 (1965).
- [241] R. L. Fork, C. V. Shank, C. Hirlimann, R. Yen et W. J. Tomlinson, « Femtosecond white-light continuum pulses », *Opt. Lett.* 8, 1 (1983).

- [242] W. H. Knox, M. C. Downer et R. L. Fork, « **Amplified femtosecond optical pulses and continuum generation at 5-kHz repetition rate** », *Opt. Lett.* 9, 552 (1984).
- [243] P. L. Baldeck, P. P. Ho et R. R. Alfano, « **Effects of self, induced and cross phase modulations on the generation of picosecond and femtosecond white light supercontinua** », *Rev. Phys. App.* 22, 1677 (1987).
- [244] I. V. Kreitus, « **Effect of solution microstructure on the hydrated electron absorption spectrum** », *J. Phys. Chem.* 89, 1987–1990 (1985).
- [245] A. N. Asaad, N. Chandrasekhar, A. W. Nashed et P. Krebs, « **Is there any effect of solution microstructure on the solvated electron absorption spectrum in LiCl/H₂O solutions?** », *J. Phys. Chem. A* 103, 6339–6343 (1999).
- [246] H. Gelabert et Y. Gauduel, « **Short-time electron transfer processes in ionic aqueous solution: counterion and H/D isotope effects on electron-atom pairs relaxation** », *J. Phys. Chem.* 100, 13993–14004 (1996).
- [247] M. C. Sauer, I. A. Shkrob, R. Lian, R. A. Crowell, D. M. Bartels, X. Chen, D. Suffern et S. E. Bradforth, « **Electron photodetachment from aqueous anions. 2. Ionic strength effect on geminate recombination dynamics and quantum yield for hydrated electron** », *J. Phys. Chem. A* 108, 10414–10425 (2004).
- [248] P. W. Atkins et M. C. R. Symons, *The structure of inorganic radicals*, Elsevier, Amsterdam (1967).
- [249] S. A. Dikanov et Y. D. Tsvetkov, « **Structural applications of the electron spin echo method** », *J. Struct. Chem.* 26, 766–804 (1985).
- [250] S. A. Dikanov et Y. D. Tsvetkov, *Electron spin echo envelope modulation (ESEEM) spectroscopy*, CRC Press (1992).
- [251] S. Schlick, P. A. Narayana et L. Kevan, « **ESR line shape studies of trapped electrons in γ -irradiated ¹⁷O enriched 10 M NaOH alkaline ice glass: model for the geometrical structure of the trapped electron** », *J. Chem. Phys.* 64, 3153–3160 (1976).
- [252] S. A. Dikanov, Y. D. Tsvetkov, A. V. Astashkin et M. K. Bowman, « **Modulation effects of metal nuclei in the spin echo of electrons trapped in alkaline glasses** », *Chem. Phys. Lett.* 94, 231–234 (1983).
- [253] A. V. Astashkin, S. A. Dikanov et Y. D. Tsvetkov, « **Hyperfine interactions of deuterium nuclei in the nearest surroundings of trapped electrons in alkaline glass** », *Chem. Phys. Lett.* 144, 258–264 (1988).
- [254] J. J. Lagowski et M. J. Sienko, éditeurs, *Colloque Weyl II (IUPAC)*, Butterworths, London (1970).
- [255] J. A. Delaire, J. Belloni, P. Cordier et M. O. Delcourt, Elsevier, Amsterdam (1978).
- [256] M. Fisher, G. Rämme, S. Claesson et M. Szwarc, « **Collapse of e⁻,Na⁺ pairs into sodium atoms and the reactions of solvated electrons and of e⁻,Na⁺ pairs** », *Chem. Phys. Lett.* 8, 309–311 (1971).
- [257] B. Bockrath et L. M. Dorfman, « **Pulse radiolysis Studies. XXII. Spectrum and kinetics of the sodium cation-electron pair in tetrahydrofuran solutions** », *J. Phys. Chem.* 77, 1002–1006 (1973).
- [258] G. A. Salmon et W. A. Seddon, « **Production of solvated electrons, ion-pairs and alkali metal anions in tetrahydrofuran studied by pulse radiolysis** », *Chem. Phys. Lett.* 24, 366–368 (1974).
- [259] J. W. Fletcher et W. A. Seddon, « **Alkali metals species in liquid amines, ammonia, and ethers. Formation by pulse radiolysis** », *J. Phys. Chem.* 79, 3055–3064 (1975).
- [260] W. A. Seddon, J. W. Fletcher et R. Catterall, « **Correlation of optical and electron spin resonance spectra for metal-electron species in alkali metal solutions** », *Can. J. Chem.* 55, 2017–2021 (1977).
- [261] J. Kroh et P. Polevoi, « **Formation of electron-cation pairs in the radiolysis of alkaline ice** », *Radiat. Phys. Chem.* 11, 111–115 (1978).
- [262] Z. Czerwik, M. Wypych et J. Kroh, « **Pulse radiolysis study of electrons in frozen alkaline solutions** », *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.* 101, 275–283 (1986).
- [263] B. Hickel, « **Effect of ion pairing on the reactivity of solvated electrons in ethyl alcohol** », *J. Phys. Chem.* 82, 1005–1010 (1978).
- [264] J. Bonin, *Solvation de l'électron dans des solutions aqueuses et dans des alcools: étude par spectroscopie d'absorption femtoseconde*, thèse de doctorat de l'Université Paris-Sud 11, Orsay (2005).

Résumé

L'eau et l'électron hydraté en milieu confiné : des propriétés physico-chimiques à la réactivité

Lorsqu'un fluide est confiné dans un espace de dimensions moléculaires, il se produit une modification notable de son comportement physico-chimique par rapport au fluide bulk (ou massique). Le confinement joue un rôle important dans de nombreux systèmes, des membranes biologiques aux matériaux nanoporeux utilisés dans l'industrie. Cette thèse est dévolue à l'étude de l'effet du confinement sur les propriétés de l'eau confinée dans des nanopores de zéolithes.

Dans un premier temps, je présente l'effet du confinement sur les propriétés structurales, dynamiques, thermodynamiques et électroniques de l'eau liquide : le dipôle de la molécule d'eau, son spectre infrarouge, sa dynamique de diffusion et de réorientation sont notamment présentés. L'interaction entre l'eau et la surface interne de la zéolithe a été caractérisée à la fois pour des zéolithes hydrophobes (silicées) et hydrophiles (cationiques). Nous avons montré que, dans le cas d'une zéolithe silicée, il n'existe pas de liaison hydrogène entre l'eau et la zéolithe.

Dans un second temps, j'ai examiné l'effet du confinement sur la structure, la dynamique et la réactivité des espèces solvatées dans l'eau. Cette étude a été menée sur le cas particulier de l'électron solvaté, choisi pour son intérêt tant expérimental (la radiolyse de l'eau confinée est encore mal connue) que théorique (l'électron solvaté est le plus simple des réducteurs). Nous avons montré que l'évolution du spectre de l'électron hydraté confiné dans la zéolithe, observée expérimentalement, peut s'expliquer par un effet de densité locale de l'eau.

Abstract

Water and hydrated electron under confinement: from physical properties to reactivity

When a fluid is confined to spaces of molecular dimensions, it undergoes important changes in its physical and chemical properties compared to the bulk fluid. The role of confinement is a key to understanding the behaviour of many systems, ranging from biological membranes to nanoporous materials used in the oil industry. This thesis is a study of the influence of confinement on water in zeolitic nanopores.

In the first part of this thesis, I show the influence of confinement on the structure, dynamics, thermodynamics and electronic properties of liquid water. Among other results, I exhibit the dipole moment of water molecules, its infrared spectrum, its diffusional and orientational dynamics. We characterized the interaction between water and the zeolite pore surface, for hydrophobic as well as hydrophilic zeolites, to show that water-zeolite hydrogen bonds are a good signature of the zeolite hydrophilicity.

In the second part of this thesis, I show the effect of confinement on the structure, dynamics and reactivity of solutes in water. I studied the case of the solvated electron, because of its experimental as well as theoretical significance (it is the simplest reducing agent, and a key transient species of water radiolysis). We showed that the dependence of the UV-Visible spectrum of the hydrated electron upon water loading in the zeolite can be explained as an effect of the local water density.