

Simulation moléculaire de monocouches auto-assemblées sur l'or

Gaëlle Filippini

▶ **To cite this version:**

Gaëlle Filippini. Simulation moléculaire de monocouches auto-assemblées sur l'or. Autre. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2013. Français. NNT : 2013CLF22369 . tel-00905250

HAL Id: tel-00905250
https://theses.hal.science/tel-00905250

Submitted on 18 Nov 2013

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.

Numéro d'ordre : D.U. 2369

UNIVERSITÉ BLAISE PASCAL

U.F.R. Sciences et Technologies

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

N° : 755

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITÉ

Spécialité : Chimie Physique

PAR

Gaëlle FILIPPINI

Master Recherche

spécialité Physique-Chimie

SIMULATION MOLÉCULAIRE DE MONOCOUCHES AUTO-ASSEMBLÉES SUR L'OR

Soutenue publiquement le 12 juillet 2013, devant la commission d'examen

X. Assfeld (Professeur, Université de Lorraine)	rapporteur
A. Boutin (Directrice de Recherche, ENS Paris)	rapporteur
V. Hubscher (Maître de Conférences, Université de Strasbourg)	examinateur
B. Limoges (Directeur de Recherche, Université Paris-Diderot)	président de jury
L. Soulard (Ingénieur de Recherche, CEA-DAM Ile-de-France)	examinateur
C. Bonal (Maître de Conférences, Université de Clermont-Ferrand)	directrice de thèse
P. Malfreyt (Professeur, Université de Clermont-Ferrand)	directeur de thèse

Remerciements

Ce travail a été effectué à l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF) dans le groupe Architectures Moléculaires aux Interfaces. Je remercie Anne-Marie Delort, directrice de l'ICCF, pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire.

J'exprime toute ma gratitude envers Anne Boutin et Xavier Assfeld pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse. Je les remercie pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail ainsi que pour leurs conseils ayant contribué à l'amélioration de ce manuscrit. J'adresse ma profonde reconnaissance à Véronique Hubscher, Benoit Limoges et Laurent Soulard qui m'ont fait l'honneur d'examiner ce travail.

J'adresse mes plus sincères remerciements à mes directeurs de thèse, Patrice Malfreyt et Christine Bonal, pour avoir encadré et suivi mon travail au jour le jour durant ces trois années. Je les remercie infiniment pour leur grande disponibilité, leur patience, leur aide, leur soutien et pour la confiance qu'ils m'ont accordée. Comme chacun le sait, une thèse comporte toujours des hauts et des bas et, dans les moments un peu plus difficiles, ils ont toujours su m'encourager et me remotiver. Pour cela, je leur témoigne ma plus grande reconnaissance. Merci pour nos nombreuses discussions, plus ou moins scientifiques, qui ont permis de travailler dans une ambiance particulièrement agréable. Je remercie Patrice pour le temps conséquent qu'il a accordé à mon travail malgré ses nombreuses responsabilités, pour ses qualités scientifiques, son enthousiasme et pour la bonne humeur qu'il fait régner au sein de son équipe. Je remercie particulièrement Christine pour avoir suivi mon parcours universitaire depuis de nombreuses années, pour m'avoir encouragée et conseillée dans mes choix. Je la remercie aussi pour son encadrement plus qu'exemplaire et pour ses grandes qualités humaines. Je lui adresse également mes plus vifs remerciements pour le temps passé à la correction cette thèse et pour la justesse de ses critiques qui ont été d'une grande aide pour mener à bien ce travail.

Je souhaite également remercier Florent Goujon pour son aide, ses conseils et ses debogages précieux et à qui la réalisation de ce travail doit beaucoup. Un grand merci également pour tes talents culinaires (chocolats et cannelés), pour nos discussions diverses (y compris les déprimantes du vendredi soir) ainsi que pour tes merveilleux films sans lesquels nous n'aurions pas la même vision de l'association

entre un ferrocène et une cyclodextrine.

Je remercie Yaël Israëli pour son soutien et ses encouragements depuis de nombreuses années maintenant, bien avant le début de cette thèse. Merci pour tout, vous faites partie des personnes et enseignants qui ont compté pour moi et grâce à qui j'en suis arrivée là.

Merci également à Aziz Ghoufi pour son aide et sa grande disponibilité. Merci pour les diverses discussions, scientifiques ou non, que nous avons eu ainsi que pour ton soutien tout au long de cette thèse.

Un grand merci à Catarina pour avoir partagé mon bureau et m'avoir supportée durant ces années de thèse. Ce fut vraiment un plaisir de travailler à tes côtés, merci pour tes encouragements et ton réconfort. Merci pour ton amitié, pour tous les moments passés ensemble, pour ta bonne humeur et avoir ainsi contribué à rendre ces années de thèse si agréables. J'espère que nous continuerons à nous voir. Tu me manques. Bonne chance pour la suite.

Merci à Alfonso, Yohann, Leila, João et Gaëtan pour les bons moments partagés durant cette thèse. Je vous remercie pour votre soutien et vous souhaite le meilleur pour la suite.

Je remercie l'ensemble des membres du laboratoire que j'ai côtoyé durant ces trois années et notamment Julien Devemy pour son aide en informatique.

Au cours de cette thèse, j'ai eu l'oppurtunité d'effectuer mon enseignement à l'IUT Mesures Physiques. Je tiens à remercier toutes les personnes avec qui j'ai partagé cette expérience et qui m'ont aidé pour que tout se déroule au mieux, Bénédicte Mailhot-Jensen, Oscar Awitor, Priscilla Artarit, Yves Sibaud, Vincent Raspal, Rémi Pollès et Annick Chastang.

Un grand merci à Emilie et Yoan pour leur précieux soutien.

J'adresse mon infinie reconnaissance à mes parents qui ont toujours été derrière moi pour m'encourager. Je les remercie pour leur soutien inconditionnel sans lequel je n'en serai jamais arrivée là.

Je remercie Emilien pour avoir été à mes côtés et n'avoir cessé de m'encourager durant ces trois années. Merci pour ta grande patience et ton soutien. Désormais, tu n'auras plus à me dire que "c'est bientôt fini" car c'est bel et bien terminé !

Liste des acronymes et symboles

Acronymes

SAM	Self-Assembled Monolayer
SPME	Smooth Particle Mesh Ewald
FEP	Free Energy Perturbation
TI	Thermodynamic Integration
PMF	Potential of Mean Force
DFT	Density Functional Theory
AFM	Atomic Force Microscopy
STM	Scanning Tunneling Microscopy

Symboles

E_p	Potentiel de pic
i_p	Courant de pic
Q_e	Quantité d'électricité
$E^{0'}$	Potentiel rédox
$\mathcal{H}$	Hamiltonien
U	Energie potentielle
K	Energie cinétique
E	Energie totale
$\vec{\nabla}$	Opérateur gradient
F, G	Energie libre, Enthalpie libre
H, S	Enthalpie, Entropie
p	Pression
V	Volume
T	Température

N	Nombre de particules
$\mathbf{r^N}$	Vecteurs position des N atomes du système
$\mathbf{p^N}$	Vecteurs impulsion des N atomes du système
$\vec{v_i}$	Vitesse de l'atome i
$\vec{f_i}$	Force s'exerçant sur l'atome i
m_i	Masse de l'atome i
q_i	Charge de l'atome i
k_x, k_y, k_z	Vecteurs dans l'espace de Fourier
Q	Fonction de partition
Z	Intégrale configurationnelle
k_B	Constante de Boltzmann
R	Constante des gaz parfaits
h	Constante de Planck
F	Constante de Faraday
λ	Paramètre de couplage
β	Température réciproque, $\frac{1}{k_B T}$
δ	Fonction de Dirac
$< X >$	Moyenne d'ensemble d'une propriété X
$p(X)$	Distribution de Boltzmann-Gibbs d'une propriété X
$\mathcal{W}$	Potentiel de force moyenne
$\vec{F}$	Force contrainte
C	Concentration
$\mathcal{N}$	Nombre d'Avogadro
K	Constante d'association
$\Delta_r G^0$	Variation d'enthalpie libre de réaction standard
$\Delta_r H^0$	Variation d'enthalpie de réaction standard
$\Delta_r S^0$	Variation d'entropie de réaction standard
$\mathcal{C}$	Capacité
ϵ_0	Permittivité du vide
ϵ_r	Permittivité relative

Table des figures

1 Description d'une monocouche auto-assemblée. 3
2 Schéma des différentes applications des monocouches auto-assemblées 4
3 Schéma des différentes étapes de formation d'une SAM d'alcanethiols sur l'or 7
4 Schéma représentant les structures $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30°$ et c(4×2) formées par les thiolates sur une surface d'or Au(111) 8
5 Schéma représentant les différentes structures S-Au proposées pour les monocouches de thiolates sur l'or Au(111) 9
6 Représentations de la β-cyclodextrine localisant la cavité hydrophobe et les deux cercles hydrophiles. 10
7 Schéma d'une SAM formée à partir de CDs 10
8 Voltammogramme d'un système hétérogène 11
9 Représentations du ferrocène. 12
10 Schéma représentant les informations apportées sur les SAMs par quelques techniques d'étude de surface 13

1.1 Conditions aux limites périodiques à deux dimensions 28
1.2 Convention d'image minimum et rayon de coupure 29
1.3 Illustration de la méthode de sommation d'Ewald 32
1.4 Boite de simulation utilisée dans le cas de systèmes hétérogènes pour pouvoir appliquer la méthode d'Ewald tridimensionnelle. 35
1.5 Chaine ferrocenylhexanethiol et nomenclature des atomes perturbés. 44
1.6 Cellule de simulation du système $FcC_6S - /C_{12}S - Au$ dans une solution aqueuse de $NaClO_4$ 1 mol.L^{-1}. 45
1.7 Moyenne cumulée des termes $\exp(-\frac{\Delta U}{RT})$ pour FEP et $\frac{\partial U_\lambda}{\partial \lambda}$ pour TI en fonction du temps à $\lambda = 0.7$ 50
1.8 Histogrammes des distributions de probabilité de ΔU et des intégrandes correspondants 51
1.9 Histogrammes des distributions de probabilité de ΔU calculées avec FEP dans les sens direct et inverse à partir d'un même état λ avec $\Delta\lambda$=0.1 et $\Delta\lambda = 0.005$. 52

1.10 Schéma illustrant l'algorithme SHAKE. 60
1.11 Géométrie de la β-cyclodextrine a) vue de dessus et b) vue de côté. . 60
1.12 Schéma représentant le volume accessible à la molécule invitée pour former un complexe avec la β-CD. 61
1.13 Illustration du positionnement de l'atome X fictif servant de référence pour fixer la distance contrainte h sur l'axe z entre la β-CD et la molécule invitée a) pour le système libre et b) pour le système greffé. 63
1.14 Potentiel de force moyenne en fonction de la distance de séparation entre les centres de masse du ferrocèneméthanol et de la β-CD libre en phase aqueuse obtenu avec les méthodes FEP et TI 65
1.15 Décomposition de la contribution totale de la courbe de PMF pour la β-CD libre en solution en contributions FcOH-β-CD et FcOH-H_2O calculée avec les méthodes TI et FEP 66
1.16 Profils de PMF pour l'association entre la β-CD greffée et a) l'ion SO_4^{2-} et b) l'ion ClO_4^- 67

2.1 Étude par voltammétrie cyclique du système $FcC_{12}S-/C_{10}S-Au$ en fonction de la densité de greffage 73
2.2 Configurations des systèmes FcC_6S-/C_4S-Au (système A) et $FcC_6S-/C_{12}S-Au$ (système B) 74
2.3 Voltammogrammes du système FcC_6S-/C_nS-Au en fonction de la longueur des chaines diluantes 75
2.4 Configuration du système B illustrant la formation de la paire d'ions entre le cation Fc^+ et l'anion ClO_4^- 76
2.5 Profils de masse volumique des chaines diluantes butanethiols, de la chaine ferrocenylhexanethiol et des anions en fonction de l'électrolyte selon la direction normale à la surface pour les systèmes A et B à l'état neutre et oxydé. 79
2.6 Configurations à $\lambda = 1$ a) du système A avec PF_6^-, b) du système A avec SO_4^{2-}, c) du système B avec ClO_4^- et d) du système B avec SO_4^{2-}. 81
2.7 Distributions de distance entre le groupement ferrocène et l'anion le plus proche dans le système B pour chacun des électrolytes à $\lambda = 0$ et $\lambda = 1$. 82
2.8 Fonction de distribution radiale anions-O_w en phase aqueuse homogène. 83

2.9 Profils du nombre de molécules d'eau entourant chaque anion en fonction de z pour les systèmes A et B à $\lambda = 0$ et $\lambda = 1$. 85

2.10 Voltammogrammes des systèmes A et B réalisés dans $HClO_4$ 1 mol.L^{-1} avec une vitesse de balayage en potentiel de 100 mV/s. 90

2.11 Positions des atomes de la chaine alkylferrocène selon l'axe z à χ_{Fc}=0.2 et χ_{Fc}=0.05 dans les systèmes A et B avant et après oxydation. . . . 91

2.12 Schéma des deux chaines alkylferrocènes étudiées présentant la numérotation des atomes utilisée. 92

2.13 Profils de masse volumique selon l'axe z des constituants des systèmes A et B. 92

2.14 Configurations issues des simulations du système A et du système B avec $\chi_{Fc} = 0.05$. 93

2.15 Configurations des différents systèmes étudiés. 96

2.16 Profils de masse volumique de la chaine ferrocenylalcanethiol, des chaines alcanethiols et des cations Na^+ selon l'axe z pour les différents groupements terminaux 98

2.17 Pourcentages de défauts gauches dans les chaines pour les différents groupements en fonction du numéro d'angle dièdre 100

2.18 Profils de masse volumique de l'eau selon l'axe z normal à la surface 101

2.19 Schéma de l'angle θ_{H_2O} entre le moment dipolaire de la molécule d'eau et la normale à la surface, valeurs du cosinus de l'angle θ_{H_2O} en fonction de la position des molécules selon l'axe z et profils de masse volumique des chaines alkyles. 102

2.20 Représentation tridimensionnelle de la position des atomes d'oxygène des molécules d'eau et de l'atome de fer du groupement ferrocène dans la monocouche présentant les groupements carboxylates 102

2.21 Configuration de la monocouche portant les groupements carboxylates montrant la rétractation du groupement ferrocène dans les chaines alkyles. 103

2.22 Distributions des liaisons hydrogène entre le groupe terminal et les molécules d'eau pour les différentes monocouches fonctionnalisées et distribution des liaisons hydrogène entre les chaines alkyles pour la monocouche portant les groupements OH 105

2.23 Différences de contributions énergétiques mettant en jeu le groupement ferrocène entre les états neutre et oxydé en fonction du groupement terminal 107

3.1 Structures des complexes d'inclusion entre le ferrocèneméthanol et une β-CD libre et une β-CD immobilisée sur une surface 114
3.2 Profils de PMF pour les complexes d'inclusion entre le FcOH et la β-CD en phase homogène (CD libre) et en phase hétérogène (CD greffée). 116
3.3 Structures des complexes entre le FcOH et la β-CD aux minima des profils de PMF en milieux homogène et hétérogène. 116
3.4 Contributions de Lennard-Jones mettant en jeu le ferrocèneméthanol en milieux homogène et hétérogène. 118
3.5 Décomposition du profil de PMF en contributions FcOH-CD, FcOH-H_2O et FcOH-surface en milieu homogène (courbes en pointillés) et en milieu hétérogène (courbe en traits pleins). 118
3.6 Distributions du carré du rayon de giration de la β-CD avant et après oxydation en milieu homogène et en milieu hétérogène 119
3.7 Distributions de l'angle θ entre les axes du groupement ferrocène et de la β-CD 120
3.8 Profils d'énergie libre obtenus pour les complexes d'inclusion entre le FcOH et la β-CD en milieu homogène et en milieu hétérogène dans le vide et en phase aqueuse 123
3.9 Décomposition des profils de PMF en contributions FcOH-CD, FcOH-H_2O et FcOH-surface pour l'association entre le FcOH et la β-CD en milieux homogène et hétérogène dans le vide et en phase aqueuse . . 124
3.10 Contributions énergétiques de Lennard-Jones et électrostatiques obtenues dans le vide et en phase aqueuse entre le FcOH et la β-CD libre et entre le FcOH et la β-CD greffée. Pourcentage d'atomes insérés dans la cavité de la β-CD libre et de la β-CD greffée, dans le vide et en phase aqueuse. 125
3.11 Corrélation entre le nombre de liaisons hydrogène FcOH-CD et la partie électrostatique de la contribution énergétique FcOH-CD en fonction de la distance de séparation entre les deux molécules en milieux homogène et hétérogène, dans le vide et en phase aqueuse 126

3.12 Configurations représentant l'approche du FcOH vis à vis de la β-CD greffée dans le vide et en phase aqueuse 128

3.13 Potentiels de force moyenne entre l'ion SO_4^{2-} et la β-CD en milieu homogène et en milieu hétérogène. 131

3.14 Configuration du système mettant en évidence la formation de liaisons hydrogène entre l'ion SO_4^{2-} et la β-CD et distribution de l'angle et de la distance des liaisons hydrogène formées. 132

3.15 Contributions SO_4^{2-}-CD et SO_4^{2-}-H_2O du PMF en milieux homogène et hétérogène. 133

3.16 Contributions énergétiques SO_4^{2-}-CD et SO_4^{2-}-H_2O en milieux homogène et hétérogène. 134

3.17 Profils de PMF pour l'association entre l'ion SO_4^{2-} et la β-CD obtenus en phase aqueuse et dans le vide en milieux homogène et hétérogène. 136

3.18 Potentiels de force moyenne entre l'ion ClO_4^- et la β-CD en milieu homogène et en milieu hétérogène. 137

3.19 Contributions énergétiques ClO_4^--CD, ClO_4^--H_2O, SO_4^{2-}-CD et SO_4^{2-}-H_2O en milieu homogène. 138

3.20 Contributions PMF a) entre l'ion SO_4^{2-} et la β-CD greffée et b) entre le FcOH et la β-CD greffée. 139

4.1 Equilibres chimiques et électrochimiques mettant en jeu le Fc et la CD.144

4.2 Configurations du système β-CDS-/$FcC_{13}S$-/C_5S-Au montrant la cellule de simulation et la monocouche vue de dessus 145

4.3 Coordonnées z du centre de masse de la tête ferrocène en fonction de la longueur de la chaine ferrocenylalcanethiol avant et après oxydation, en solution aqueuse et dans le vide 147

4.4 Configuration de la monocouche β-CDS-/$FcC_{11}S$-/C_5S-Au montrant le recourbement de la chaine $FcC_{11}S$ sur le film 148

4.5 Contribution de van der Waals FcC_nS/β-CD et pourcentage de la tête ferrocène inséré dans la cavité de la β-CD à l'état neutre et à l'état oxydé en fonction de la longueur de la chaine FcC_nS. 149

4.6 Somme des interactions Lennard-Jones et électrostatiques des contributions FcC_nS/β-CD et FcC_nS/H_2O pour la monocouche β-CDS-/$FcC_{12}S$-/C_5S-Au avant et après oxydation. Pour comparaison, les mêmes contributions énergétiques ont été déterminées pour un système dans lequel la tête Fc^+ a été initialement placée en dehors de la β-CD 150

4.7 Potentiel de force moyenne entre l'ion ferrocénium et la β-CD greffée dans une solution aqueuse de $NaClO_4$ 0.1 mol.L^{-1}. 152

4.8 Position du centre de masse de l'ion ferrocénium selon l'axe z en fonction de la longueur des chaines diluantes et configurations des monocouches β-CDS-/C_5S-Au et β-CDS-/C_9S-Au 153

4.9 Profils de densité selon l'axe z des systèmes β-CDS-/C_5S-Au, β-CDS-/C_7S-Au et β-CDS-/C_9S-Au 154

4.10 Coordonnées du centre de masse de l'ion ferrocénium selon l'axe z en fonction du temps de simulation pour une capacité surfacique nulle, de 3.2 μF.cm^{-2} et de 6.4 μF.cm^{-2}. 156

A.1 Cellule de simulation du système FcC_6S-/C_4S-Au et profil de masse volumique des espèces constituant le système selon l'axe z 166

A.2 Moyenne du terme $\frac{\partial U_\lambda}{\partial \lambda}$ en fonction de λ dans les sens direct et inverse 174

A.3 Valeurs de $\Delta\Delta G$ obtenues pour des cellules de simulation neutre et chargée 175

A.4 Profils de masse volumique des espèces du système dans des cellules de simulation neutre et chargée 176

A.5 Moyenne cumulée du terme $\frac{\partial U}{\partial \lambda}$ en fonction du temps pour la monocouche fonctionnalisée avec les groupements COO^- à $\lambda = 0$ et $\lambda = 1$. 178

A.6 Moyenne cumulée du nombre de liaisons hydrogène par groupement en fonction du temps entre les groupements hydroxyles des chaines et entre les groupements carboxylates et l'eau. 178

A.7 Cellule de simulation contenant le complexe d'inclusion formé entre la β-cyclodextrine libre et le ferrocèneméthanol en phase aqueuse. . . 183

A.8 Numéros et types des atomes d'une unité glucopyranose de la β-CD. 188

A.9 Moyenne cumulée du terme $\frac{\partial U}{\partial \lambda}$ en fonction du temps d'acquisition pour le système libre dans le vide et en phase aqueuse. 191

A.10 Cellule de simulation contenant le complexe d'inclusion formé entre la β-cyclodextrine greffée et le ferrocèneméthanol en phase aqueuse. 192

A.11 Moyenne cumulée du terme $\frac{\partial U}{\partial \lambda}$ en fonction du temps d'acquisition pour le système greffé dans le vide et en phase aqueuse. 193
A.12 Volumes d'approche avec a) r_{cyl} constant et b) $\langle r_{\mathrm{cyl}} \rangle$ variable en fonction de la distance contrainte. 194
A.13 Cellule de simulation du système β-CDS-/$FcC_{13}S$-/C_5S-Au. 196

Liste des tableaux

1.1 Contributions d'enthalpie libre pour le système $FcC_6S-/C_{12}S-Au$ calculées avec les méthodes FEP et TI 49

1.2 Contributions d'enthalpie libre calculées avec TI et FEP entre $\lambda = 0$ et $\lambda = 0.1$ avec $\Delta\lambda_{FEP} = 0.01$ et entre $\lambda = 0$ et $\lambda = 0.05$ avec $\Delta\lambda_{FEP} = 0.005$. 53

2.1 Différences de variations d'enthalpie libre calculées en fonction de l'anion de l'électrolyte comparées aux valeurs expérimentales de potentiel rédox. 78

2.2 Distances entre le groupement ferrocène et l'anion le plus proche dans les systèmes A et B à $\lambda = 0.0$ et $\lambda = 1.0$. 80

2.3 Nombre d'hydratation, énergie d'hydratation calculée et valeur expérimentale correspondante pour les anions en phase aqueuse 84

2.4 Différences de contributions énergétiques et différences de nombre de molécules d'eau entourant les anions entre les états neutre et oxydé dans les systèmes A et B pour les différents électrolytes. 86

2.5 Différences de variation d'enthalpie libre, d'enthalpie et d'entropie associées au processus d'oxydation et nombre de molécules d'eau perdues dans la sphère d'hydratation lors de l'oxydation entre les systèmes A et B pour les ions ClO_4^- et PF_6^- 87

2.6 Différences de variation d'enthalpie libre, d'enthalpie et d'entropie associées au processus d'oxydation du ferrocène entre les systèmes A et B calculées par les méthodes de perturbations. 89

2.7 Valeurs expérimentales de potentiel rédox en fonction de la nature du groupement terminal. Les valeurs de densité de greffage sont données en $mol.cm^{-2}$ et les valeurs de potentiel en V/ESH. 96

2.8 Épaisseur du film, angle d'inclinaison et nombre de défauts gauches en fonction de la nature du groupement terminal. 99

2.9 Nombre moyen de liaisons hydrogène inter-chaines et chaines-eau par groupement. 104

2.10 Différences de potentiel rédox pour les monocouches portant les groupements terminaux X par rapport à celle terminée par CH3, avec X faisant référence aux groupements COOH, COO^-, NH_2, OH. 106

3.1 Grandeurs thermodynamiques caractérisant la complexation du FcOH par la β-CD en milieu homogène et en milieu hétérogène. 117
3.2 Grandeurs thermodynamiques d'association entre le FcOH et la β-CD en milieu homogène et hétérogène, dans le vide est en phase aqueuse 123

A.1 Paramètres du champ de forces utilisés pour modéliser les chaines alcanethiols greffées sur l'or 167
A.2 Paramètres du champ de forces utilisés pour modéliser les chaines ferrocenylalcanethiols greffées sur l'or 168
A.3 Paramètres du champ de forces utilisés pour modéliser les molécules d'eau 169
A.4 Paramètres du champ de forces utilisés pour modéliser les ions de l'électrolyte 170
A.5 Contributions de différences de variations d'enthalpie libre ($kJ.mol^{-1}$) entre les systèmes A et B calculées dans une cellule de simulation neutre et dans une cellule de simulation chargée. 173
A.6 Paramètres du champ de forces utilisés pour modéliser le groupement terminal $-OH$. La liaison $O-H$ est contrainte. 179
A.7 Paramètres du champ de forces utilisés pour modéliser le groupement terminal $-NH_2$. La liaison $N-H$ est contrainte. 180
A.8 Paramètres du champ de forces utilisés pour modéliser le groupement terminal $-COO^-$. 181
A.9 Paramètres du champ de forces utilisés pour modéliser le groupement terminal $-COOH$. La liaison $O-H$ est contrainte. 182
A.10 Paramètres du champ de forces utilisés pour modéliser la β-cyclodextrine 184
A.11 Paramètres du champ de forces utilisés pour modéliser le ferrocèneméthanol 189
A.12 Grandeurs thermodynamiques d'association calculées à partir des profils de PMF pour la β-CD libre et la β-CD greffée avec le FcOH en solution aqueuse pour les deux volumes d'approche considérés. . . . 194
A.13 Paramètres du champ de forces utilisés pour modéliser l'ion ferrocénium 199

Table des matières

Introduction **1**

Avant propos 2

1 Les monocouches auto-assemblées 2

2 Les techniques de caractérisation expérimentales 11

3 Les apports de la simulation 14

4 Les objectifs de l'étude 17

1 Dynamique moléculaire et calcul de grandeurs thermodynamiques 21

1.1 La dynamique moléculaire 22

1.2 Calcul de grandeurs rédox 36

1.3 Calcul de grandeurs thermodynamiques d'association 54

1.4 Calculs d'incertitudes 67

1.5 Conclusion 68

2 Propriétés rédox de SAMs électroactives : effet de l'environnement 71

2.1 Contexte scientifique et objectifs 72

2.2 Effet de la nature de l'électrolyte 77

2.3 Effet de la longueur des chaines alkylferrocènes 88

2.4 Effet de la nature des groupements terminaux 95

2.5 Conclusion 109

3 Comparaison de l'association en phase homogène et hétérogène 111

3.1 Contexte scientifique et objectifs 112

3.2 Etude du complexe d'inclusion entre la β-CD et le FcOH 114

3.3 Étude de l'association entre la β-CD et les anions ClO_4^- et SO_4^{2-} . . 129

3.4 Conclusion 140

4 Effet de l'oxydation du groupement ferrocène sur l'association avec la β-cyclodextrine 143

4.1 Contexte scientifique et objectifs 144

4.2 Etude structurale et énergétique des systèmes 146
4.3 Potentiel de force moyenne 151
4.4 Effet de l'environnement sur la stabilité du complexe Fc^+/β-CD . . 153
4.5 Conclusion 156

Conclusion et perspectives **159**

Annexes **163**
A.1 Méthode des différences finies 164
A.2 Simulation des systèmes $FcC_nS-/C_{n'}S-Au$ 165
A.3 Effet des groupements terminaux 177
A.4 Association β-CD libre/FcOH 183
A.5 Association β-CD greffée/FcOH 191
A.6 Calcul des grandeurs d'association 193
A.7 Association β-CD/anions 195
A.8 Monocouche β-CDS-/FcC_nS-/$C_{n'}S$-Au 195
A.9 Association β-CD greffée/Fc^+ 198

Références **201**

Liste de publications **215**

Index **215**

Introduction

Avant propos **2**
1 Les monocouches auto-assemblées **2**
1.1 Présentation générale 2
1.2 Les monocouches d'alcanethiols sur l'or 5
1.3 Les SAMs et la chimie supramoléculaire 9
2 Les techniques de caractérisation expérimentales **11**
3 Les apports de la simulation **14**
3.1 Description moléculaire 14
3.2 Description quantique 16
3.3 Descriptions classique/quantique (méthodes mixtes) 17
4 Les objectifs de l'étude **17**

Avant propos

Le sujet de cette thèse porte sur l'étude des propriétés de monocouches auto-assemblées sur l'or par simulation moléculaire. Nous avons fait le choix d'étudier deux types de systèmes. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à des monocouches électroactives constituées de chaines ferrocenylalcanethiols et alcanethiols puis, à des monocouches formées à partir de β-cyclodextrines et capables de former des complexes d'inclusion à l'interface par chimie supramoléculaire. Dans cette partie introductive, nous allons tout d'abord présenter les monocouches auto-assemblées en nous focalisant sur les monocouches d'alcanethiols sur l'or. Nous verrons ensuite les techniques, à la fois expérimentales et théoriques, utilisées pour caractériser ces SAMs. Nous nous attarderons plus particulièrement sur la simulation et décrirons quelques un des travaux effectués afin de mettre en évidence l'intérêt de cette technique pour l'étude de ces systèmes. Cela nous amènera ensuite à présenter les objectifs du travail.

1 Les monocouches auto-assemblées

1.1 Présentation générale

La notion d'auto-assemblage correspond à l'arrangement spontané d'unités (atomes, molécules, biomolécules, *etc.*) pour former une structure secondaire plus complexe présentant une certaine organisation. Les auto-assemblages sont omni-présents dans la nature, les membranes biologiques ou les structures cellulaires en sont des exemples particulièrement sophistiqués. Les monocouches auto-assemblées (self-assembled monolayers ou SAMs) sont des structures beaucoup plus simples formées par adsorption spontanée d'un film monomoléculaire sur une surface. Ces systèmes connaissent un essor considérable depuis une vingtaine d'années car la fonctionnalisation de surface offre de nombreuses perspectives d'applications.

La première étude concernant les SAMs a été publiée en 1946 par Zisman *et al.*[1]. Ils ont remarqué, après avoir immergé un objet en platine dans une solution de molécules amphiphiles, que celui-ci devenait hydrophobe. Ils en ont déduit que les molécules avaient été adsorbées à la surface pour former une monocouche. La formation de cette monocouche modifie les propriétés physico-chimiques de la surface (mouillabilité, conductivité, résistance à la corrosion *etc.*)[2]. La découverte de ces

films a permis d'envisager diverses applications du fait de la variété des molécules pouvant être déposées et des substrats pouvant être fonctionnalisés. A l'époque, ces systèmes ont surtout été utilisés pour modifier les propriétés macroscopiques telles que la tension de surface ou la mouillabilité.

Les SAMs sont formées par adsorption spontanée de molécules organiques sur un substrat à partir d'une solution ou d'une phase gazeuse. Les molécules adsorbées sont constituées d'une fonction d'accroche, d'un espaceur qui est généralement une chaine carbonée et, d'un groupe fonctionnel terminal (figure 1). La fonction d'accroche est à l'origine du processus d'auto-assemblage, elle permet le greffage de la molécule sur la surface. Les interactions favorables de van der Waals entre les chaines permettent ensuite la formation de l'assemblage et la stabilisation de la structure. Le groupement terminal, quant à lui, confère les propriétés à la monocouche et peut également servir de point d'attache pour des molécules, des biomolécules ou des nanostructures par le biais de liaisons covalentes ou d'interactions faibles[2]. Le caractère modulable de ces monocouches permet leur utilisation dans un grand nombre d'applications. En effet, leurs propriétés physico-chimiques peuvent être modifiées et contrôlées en changeant uniquement le groupement terminal. Par exemple, des groupements terminaux de type $-CH_3$ vont conduire à une monocouche hydrophobe et présentant des propriétés anti-adhérantes tandis que des groupements de type $-COOH$, $-OH$ ou $-NH_2$ vont rendre la surface hydrophile et favoriser l'affinité avec les protéines[3].

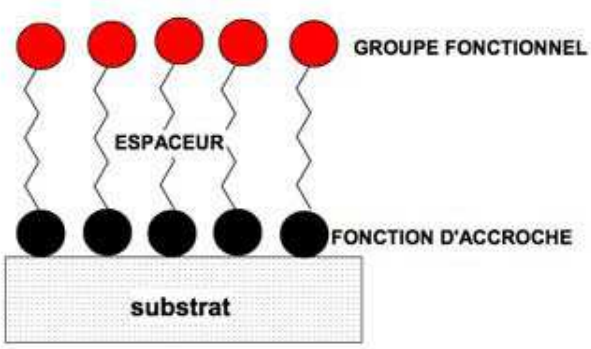


Figure 1 – Description d'une monocouche auto-assemblée.

A partir du début des années 1980, avec le développement d'outils permettant la caractérisation de ces films à l'échelle microscopique, il a ensuite été possible d'établir

des relations structure-propriétés pour créer des dispositifs à propriétés visées. Les SAMs ont donc par la suite peu à peu évolué vers des applications nouvelles liées à leur propriétés optiques, électriques, optoélectroniques ou chimiques[2,4–7]. Les SAMs sont utilisées, entre autres, pour la stabilisation et la fonctionnalisation de nano-objets[2], pour la protection contre la corrosion[8] et la réduction de la friction[9], pour l'élaboration de capteurs et de biocapteurs[10,11], dans la fabrication de composants électroniques moléculaires[12] ou encore dans les domaine de la biologie et de la médecine pour la reconnaissance moléculaire et la création de dispositifs permettant la vectorisation de biomolécules[13]. Quelques unes de ces applications sont illustrées sur la figure 2.

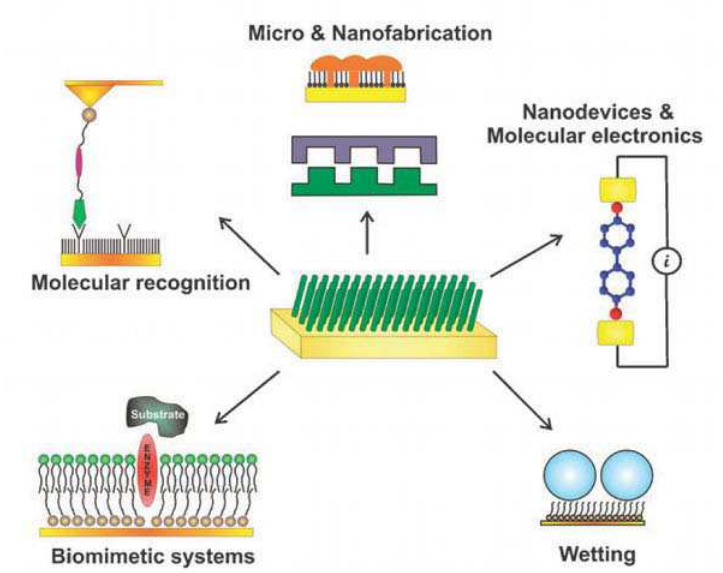


Figure 2 – Schéma des différentes applications des monocouches auto-assemblées extrait de la référence [3].

Les monocouches peuvent être formées sur des surfaces planes mais aussi sur des objets présentant des tailles et des formes différentes. Un grand nombre de combinaisons substrats-adsorbats ont été étudiées[3]. Les composés soufrés peuvent être adsorbés sur des métaux (Au, Ag, Cu, Pd, Pt, Ni, *etc.*) ou sur des semi-conducteurs (GaAs, InP). Les silanes et les phosphates sont utilisés pour la fonctionnalisation des surfaces hydroxylées (SiO_2/Si, mica, verre, *etc.*). Des assemblages peuvent également être formés à partir d'acides gras sur les oxydes métalliques et à partir de molécules

hydrocarbonées sur le silicium[5]. Les SAMs les plus utilisées sont celles formées à partir de composés organosoufrés sur l'or car elles présentent de nombreuses applications dans le domaine des nanotechnologies.

1.2 Les monocouches d'alcanethiols sur l'or

Ces monocouches ont été découvertes par Nuzzo et Allara[14] en 1983. Elles se distinguent des films formés de molécules amphiphiles car elles ont une structure très ordonnée et exposent leurs groupements terminaux à la surface. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à l'étude de ces monocouches car il s'agit de systèmes modèles très souvent utilisés pour la compréhension des phénomènes et pouvant également servir pour la description d'assemblages plus complexes.

1.2.1 Les avantages de l'or

L'or est très utilisé que ce soit pour les études fondamentales ou les applications technologiques. Les substrats peuvent être des monocristaux, des électrodes polycristallines ou des films formés par des techniques de déposition. La forme cristalline Au(111) est très souvent rencontrée pour la formation de SAMs sur l'or car elle présente l'énergie de surface la plus faible et se forme donc préférentiellement lors de l'utilisation des techniques de déposition sur des surfaces planes. L'or a l'avantage d'être un substrat relativement inerte, il ne s'oxyde pas et ne réagit pas avec la plupart des composés chimiques, permettant ainsi de conserver une surface intacte dans les conditions atmosphériques. De plus, la force de la liaison S-Au permet l'obtention de monocouches particulièrement stables. L'or est également biocompatible, ce qui permet d'utiliser ces SAMs pour des applications en milieu biologique.

1.2.2 La formation des films

Les techniques de préparation

La méthode de préparation la plus répandue pour les SAMs d'alcanethiols sur l'or consiste en la simple immersion du substrat dans une solution diluée préparée à partir d'un solvant organique et contenant les molécules tensio-actives à greffer. L'affinité importante que présentent les subtances thiolées pour l'or permet en théorie d'obtenir une adsorption rapide et la formation de monocouches stables[2,4,15]. Cette

technique de préparation a l'avantage de ne nécessiter aucun dispositif expérimental particulier. La formation d'une monocouche dense nécessite une solution de concentrations allant du micro au milli-molaire et un temps d'adsorption de plusieurs heures à plusieurs jours. Une fois la monocouche formée, elle est retirée de la solution puis séchée en présence d'azote ou d'argon.

Une autre technique de préparation des SAMs est le dépot des molécules sur le substrat à partir d'une phase gazeuse en utilisant un dispositif ultra-vide[6,16,17]. Cette technique est surtout adaptée pour les chaines alcanethiols courtes qui sont plus volatiles et faciles à évaporer sous vide. L'avantage de cette technique est de permettre la préparation du substrat, l'adsoprtion des molécules et la caractérisation de la monocouche dans des conditions expérimentales controlées.

La déposition électrochimique[18,19] est également utilisée pour la préparation des SAMs. Elle permet de contrôler la chimisorption des molécules à la surface en appliquant un potentiel anodique au niveau de l'électrode d'or pendant l'adsorption à partir d'une solution. La qualité et la reproductibilité des SAMs est ainsi améliorée et le temps de préparation est réduit à quelques minutes.

Cependant, avec ces méthodes de préparation, la structure et la stabilité des monocouches reste fortement liée aux conditions de préparation (temps d'adsorption, type de substrat, longueur et type d'espaceur choisi, température, concentration de la solution, *etc.*)[2]. Il est difficile d'obtenir des SAMs ordonnées de manière reproductible. Les propriétés physico-chimiques de ces SAMs dépendent donc de nombreux paramètres ce qui les rend difficilement prédictibles et cela peut s'avérer problématique notamment pour les études fondamentales[2].

La formation des assemblages

L'étude de la formation des SAMs à partir de phases gazeuses a permis d'identifier plusieurs étapes[20]. Il y a d'abord une étape de physisorption, suivie de la chimisorption des molécules puis l'organisation de l'assemblage (figure 3). Il a été montré que ce processus d'assemblage est identique pour les SAMs formées à partir d'une solution[21].

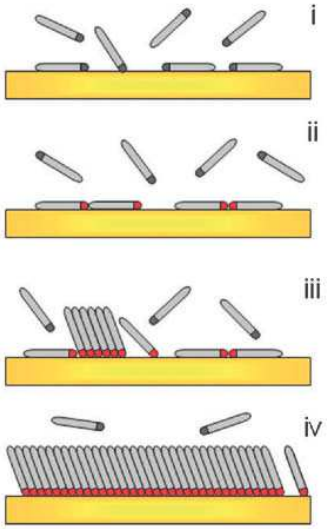


Figure 3 – Schéma des différentes étapes de formation d'une SAM d'alcanethiols sur l'or extrait de la référence [3]. (i) Physisorption, (ii) formation d'une phase parallèle à la surface et chimisorption, (iii) nucléation de la phase perpendiculaire, (iv) complétion de l'assemblage.

L'étape de physisorption fait intervenir les interactions de van der Waals et correspond à un état particulièrement désorganisé, de type phase gazeuse. La chimisorption sur l'or se fait par l'intermédiaire de l'atome de soufre. Il s'agit d'un processus rapide (de l'ordre de quelques minutes) qui conduit à la formation d'une liaison covalente forte[22]. L'adsorption des molécules à la surface se fait donc en deux étapes correspondant aux réactions suivantes,

$$CH_3(CH_2)_nSH + Au \rightarrow (CH_3(CH_2)_nSH)_{phys}Au \quad (1)$$

$$(CH_3(CH_2)_nSH)_{phys}Au \rightarrow CH_3(CH_2)_nS - Au + \frac{1}{2}H_2 \ . \quad (2)$$

Il a été montré que la nucléation des assemblages se fait au niveau des défauts de surface. La croissance de l'assemblage débute avec une orientation des molécules parallèlement à la surface, ce n'est qu'après qu'elles se redressent pour former un assemblage plus compact. Débute ensuite l'étape longue de complétion de la monocouche qui peut durer plusieurs heures voire même plusieurs jours selon le type de chaine carbonnée, et, qui va conduire à l'obtention d'une phase particulièrement organisée.

Organisation sur une surface d'or Au(111)

Il a tout d'abord été suggéré que les thiolates s'adsorbent sur une surface d'or Au(111) au sommet d'une pyramide à base trigonale constituée de 3 atomes d'or pour former un assemblage de type $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30°)$[22]. Puis, des techniques d'études de surface[23,24] ont finalement révélé l'existence d'une superstructure de type c(4×2) en mettant en évidence une orientation différente des chaines appartenant à une maille $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30°)$. Ces deux structures sont illustrées sur la figure 4. Ces assemblages correspondent à une densité de greffage de 1/3 par rapport aux atomes d'or.

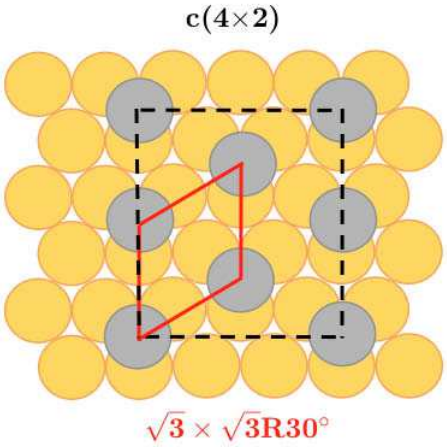


Figure 4 – Schéma représentant les structures $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30°$ et c(4×2) formées par les thiolates sur une surface d'or Au(111), vue de dessus. Les atomes d'or sont représentés en jaune et les atomes de soufre en gris.

Cependant, s'il est désormais largement accepté que l'interaction entre le soufre et l'or est de nature covalente et se fait par l'intermédiaire d'un radical[25] RS•, c'est maintenant l'organisation de l'interface S−Au qui est sujette à discussions. En effet, la force de l'interaction S−Au, proche de celle de l'interaction entre les atomes d'or, peut conduire à une modification des liaisons Au−Au. Depuis quelques années, différentes techniques d'étude de surface[26–28] ainsi que des calculs quantiques[29–31] ont mis en évidence des réarrangements au niveau de la surface. Les différentes structures proposées sont représentées sur la figure 5. La structure (i) est la structure classique tandis que la structure (v) est celle qui a été proposée le plus récemment.

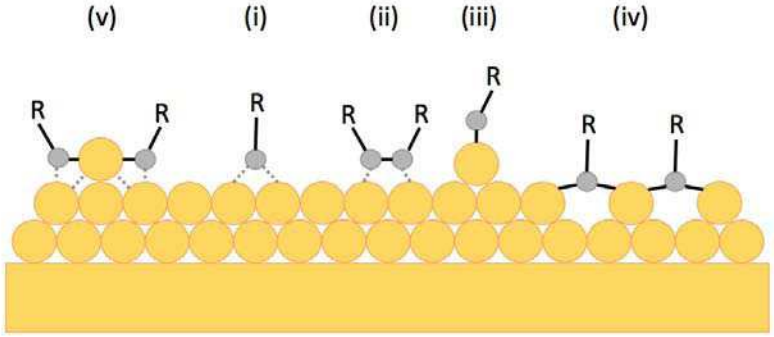


Figure 5 – Schéma représentant les différentes structures S-Au proposées pour les monocouches de thiolates sur l'or Au(111), d'après la référence [32]. Les atomes d'or sont représentés en jaune et les atomes de soufre en gris. (i) correspond à la structure classique, (ii) met en jeu la formation d'un pont disulfure, (iii) fait intervenir un atome d'or adsorbé, (iv) structure polymérique dans laquelle les thiolates sont reliés entre eux via un atome d'or, (v) structure RS-Au(I)-SR dans laquelle l'atome d'or pontant est au degré d'oxydation (+I).

1.3 Les SAMs et la chimie supramoléculaire

Plus récemment, pour diverses applications des SAMs dans le domaine des capteurs chimiques ou biologiques[33–35] et de l'électronique moléculaire[36,37], le développement de microsystèmes analytiques a nécessité de fonctionnaliser des surfaces planes en utilisant des méthodes qui doivent répondre à un certain nombre d'exigences. En particulier, ces méthodes doivent être simples à mettre en oeuvre et conduire à des surfaces stables, à la fois reproductibles et biocompatibles[38]. Pour cela, il a été envisagé de greffer des macrocycles capables de former des complexes d'inclusion par chimie supramoléculaire à la surface. Les interactions supramoléculaires mises en jeu dans la formation de ces complexes sont des interactions faibles, non covalentes, spécifiques et directionnelles, réversibles et sensibles à l'environnement. La formation de complexes d'inclusion à l'interface permet donc d'avoir des structures très sélectives, parfaitement définies et qui sont difficiles à obtenir par d'autres techniques[38].

Les molécules immobilisées à la surface possèdent une cavité dans laquelle vont pouvoir venir se loger des molécules invitées. Les molécules utilisées pour former ces SAMs sont très souvent des macrocycles de type cyclodextrine[39–41].

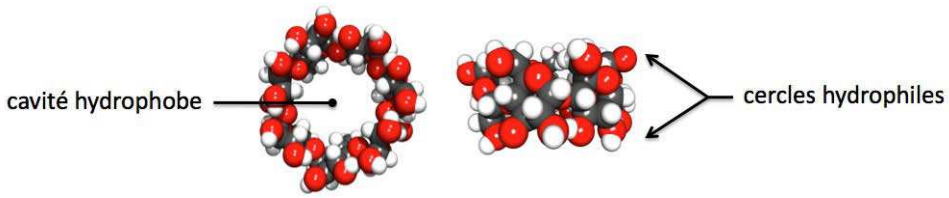


Figure 6 – Représentations de la β-cyclodextrine localisant la cavité hydrophobe et les deux cercles hydrophiles.

Les cyclodextrines sont des oligomères cycliques formés à partir d'unités glucopyranose. Les $\alpha-$, $\beta-$ et $\gamma-$cyclodextrines sont constituées respectivement de 6, 7 et 8 unités glucopyranose. Les cyclodextrines (CDs) ont une forme de bol, elles possèdent une cavité hydrophobe et deux cercles hydrophiles dont un petit cercle constitué des groupements hydroxyles primaires et un grand cercle comportant les groupements hydroxyles secondaires (figure 6). La structure des CDs permet l'inclusion de différents types de molécules invitées organiques, inorganiques ou biologiques en solution aqueuse. Une fois modifiées par l'introduction de groupements thiols, les CDs peuvent s'assembler sur une surface d'or, par exemple, pour former une monocouche[40,42]. Un exemple de SAM formée à partir de CDs est représenté sur la figure 7. Du fait de leurs propriétés, les cyclodextrines sont utilisées dans diverses applications comme la vectorisation de principes actifs, les capteurs, les cosmétiques, l'industrie agroalimentaire, la catalyse ou encore l'industrie textile[43–46]. Bon nombre de ces applications nécessitent l'immobilisation des cyclodextrines sur des surfaces.

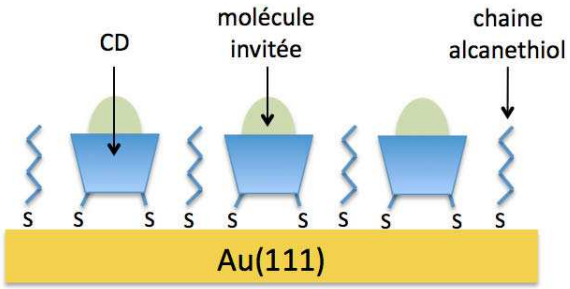


Figure 7 – Schéma d'une SAM formée à partir de CDs[40].

2 Les techniques de caractérisation expérimentales

L'électrochimie est utilisée, à la fois comme application directe des SAMs mais aussi comme technique de caractérisation. Les monocouches contenant des groupements électroactifs sont utilisées dans le cadre de l'étude des processus biologiques, de la photosynthèse artificielle, des capteurs et de l'électronique moléculaire[47]. Ces monocouches permettent d'étudier les processus rédox dans un milieu chimique bien défini[47,48]. La cinétique et la thermodynamique de ces processus dépendent de l'environnement du centre rédox. L'étude de ces SAMs permet donc d'observer ces effets d'environnement et de comprendre les paramètres qui influencent le transfert électronique. Une des méthodes les plus utilisées pour caractériser les SAMs est la voltammétrie cyclique. Elle renseigne sur l'environnement au voisinage du centre rédox, sur la densité de greffage et sur la stabilité de la monocouche. Elle consiste à effectuer un balayage en potentiel et à observer la réponse en courant du système. Les voltammogrammes obtenus (figure 8) permettent de caractériser le transfert électronique.

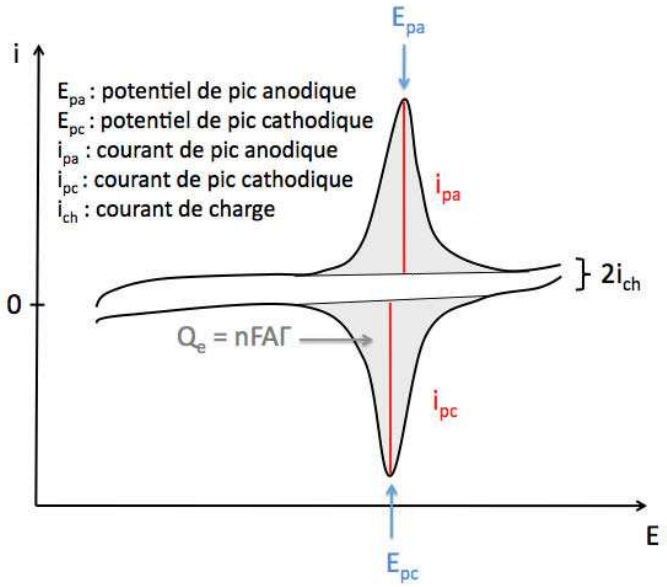


Figure 8 – Voltammogramme d'un système hétérogène. La relation $Q = nFA\Gamma$ relie la quantité d'électricité Q_e au nombre d'électrons échangé n, à la surface de l'électrode A et à la quantité d'oxydant ou de réducteur immobilisée sur la surface Γ.

Les potentiels de pic, E_p, traduisent la plus ou moins grande facilité à oxyder ou

réduire le groupement électroactif. Le potentiel rédox est calculé à partir de la moyenne du potentiel de pic anodique et du potentiel de pic cathodique. Le courant de charge, i_{ch}, est relié à l'épaisseur de la monocouche. L'intégration du pic à laquelle est retranché le courant de charge correspond à la quantité d'électricité Q_e et donne accès à la quantité d'espèce électroactive immobilisée sur la surface Γ. Les expériences de voltammétrie cyclique permettent également de déterminer la constante de vitesse associée au transfert électronique.

L'électrochimie nécessite l'utilisation de SAMs électroactives et donc l'introduction d'un centre rédox directement dans la monocouche. Dans le cas de l'étude des chaines d'alcanethiols sur l'or, les systèmes sont alors des monocouches dites mixtes, comprenant deux types de chaines greffées, des chaines électroactives et des chaines diluantes. La présence de chaines diluantes permet de contrôler la densité de greffage en espèce électroactive. Les méthodes électrochimiques peuvent également être utilisées pour caractériser les SAMs formées par chimie supramoléculaire. Cela est possible directement si la molécule invitée est électroactive, sinon, dans le cas d'une molécule non électroactive, la détection de l'association peut se faire par association compétitive avec une sonde électrochimique[49].

Le groupement ferrocène (figure 9) est souvent utilisé comme sonde électrochimique, il s'agit d'un metallocène constitué de deux cycles anioniques cyclopentadiényles et d'un cation Fe(II) formant un complexe neutre. Ce groupement est parfaitement connu des électrochimistes et son comportement électrochimique est bien décrit dans la littérature. Les états d'oxydation les plus stables du fer accessibles par voie électrochimique sont Fe(II) et Fe(III). Le ferrocène à l'état oxydé est donc chargé +1.

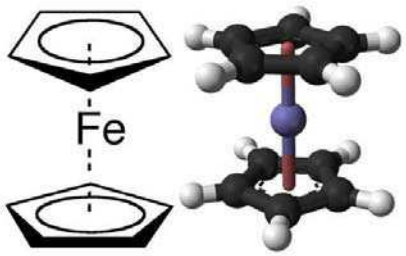


Figure 9 – Représentations du ferrocène.

Cependant, la voltammétrie cyclique ne renseigne qu'à l'échelle macroscopique et doit être couplée à des techniques permettant une caractérisation microscopique pour permettre d'expliquer les phénomènes observés. Différentes techniques d'étude de surface peuvent alors être utilisées[50]. Quelques unes de ces techniques ainsi que les renseignements qu'elles apportent sur les systèmes sont représentés sur la figure 10.

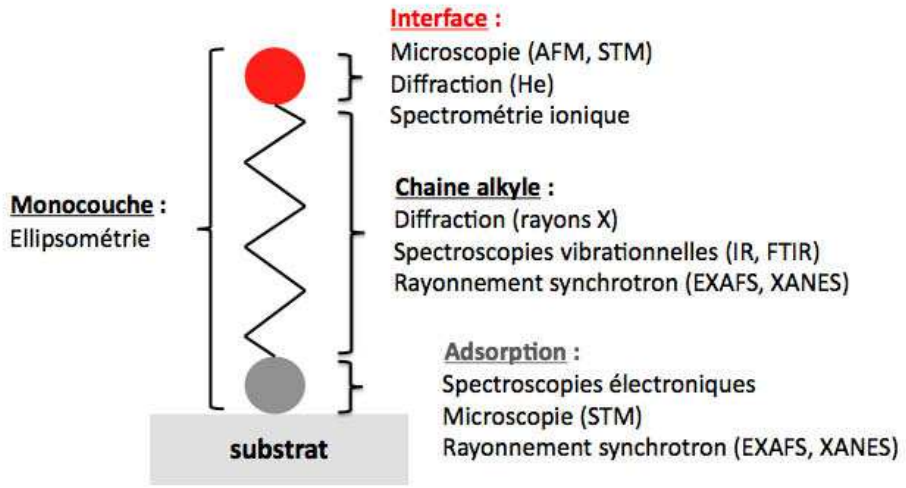


Figure 10 – Schéma représentant les informations apportées sur les SAMs par quelques techniques d'étude de surface. AFM (Atomic Force Micrscopy), STM (Scanning Tunneling Microscopy), IR (Infrared), FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure), XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure).

Les mesures ellipsométriques permettent de déterminer l'épaisseur de la monocouche. Les microscopies de type AFM et STM sont les techniques les plus utilisées pour connaitre l'organisation et la structure des molécules à la surface. Néanmoins, ces techniques ne renseignent qu'à l'échelle locale et doivent être couplées avec des techniques plus globales, comme la spectroscopie ou la diffraction, qui vont donner des informations moyennées sur l'ensemble de la surface. Plusieurs techniques de diffraction sont utilisées (électron, neutron, atome, ion, rayon X). Elles permettent d'obtenir des renseignements sur l'organisation des chaines et des groupements terminaux ainsi que sur la périodicité des structures. Par contre, ces méthodes sont destructives car l'émission d'électrons peut affecter la structure des molécules et les résultats obtenus doivent donc être interprétés avec précaution. Les spectroscopies vibrationnelles sont utilisées pour connaitre la densité de greffage, l'ordre dans la mo-

nocouche, l'orientation des molécules et la présence de défauts. Les spectroscopies électroniques et les techniques utilisant les rayonnements synchrotrons apportent des renseignements sur la liaison entre la fonction d'accroche et la surface et sur les propriétés électroniques des molécules greffées. Les techniques de rayonnement synchrotron donnent, en plus, accès à la structure et à l'organisation de la monocouche. La spectrométrie par faisceau d'ions est utilisée pour caractériser l'interface et les groupements terminaux.

Ces méthodes d'étude de surface nécessitent des dispositifs expérimentaux particuliers et sont relativement compliquées à mettre en oeuvre. Les méthodes théoriques apparaissent alors comme des techniques de caractérisation alternatives pour obtenir des informations à l'échelle microscopique.

3 Les apports de la simulation

Les premières simulations moléculaires sur ces systèmes ont été réalisées par Hautmann et Klein[51] en 1989. Une monocouche formée de 90 chaines $CH_3(CH_2)_{15}S$ sur une surface d'or a été simulée durant 250 ps. Ce travail a permis la détermination de paramètres structuraux tels que l'angle d'inclinaison des chaines par rapport à la surface ou encore le nombre de défauts configurationnels. La simulation permet donc une description structurale détaillée des systèmes. Cependant, du fait des différentes interactions intervenant dans les SAMs (chaine-substrat, chaines-chaines, chaines-solvant), une description théorique complète et précise des systèmes ne peut pas être obtenue par simulation et les études se concentrent uniquement sur certains aspects. Les deux types de méthodes permettant la caractérisation des SAMs sont la simulation moléculaire et les calculs de structures électroniques.

3.1 Description moléculaire

Les deux méthodes de simulation moléculaire permettant d'étudier des systèmes tels que les SAMs sont la dynamique moléculaire (MD) et la simulation Monte-Carlo (MC).

La dynamique moléculaire consiste à résoudre numériquement les équations classiques du mouvement pour les particules constituant le système. A partir d'une configuration initiale du système (positions et vitesses), les forces agissant sur les

particules peuvent être calculées au cours du temps, ce qui permet d'évaluer leur trajectoire. Les avantages de cette méthode sont son caractère déterministe et la possibilité d'accéder à la vraie dynamique du système. Cependant, le pas de temps utilisé pour la discrétisation des équations du mouvement est imposé par le mouvement le plus rapide que l'on souhaite observer. Pour des systèmes moléculaires classiques, le pas de temps est généralement déterminé par le mouvement de vibration des liaisons et il est de l'ordre de la femtoseconde. Avec les moyens de calcul actuels, cette méthode permet la simulation de systèmes de dizaine de milliers d'atomes sur plusieurs nanosecondes.

Les méthodes Monte-Carlo consistent à générer des configurations du système (seulement les positions) en effectuant des mouvements de particules de manière aléatoire. Ces mouvements peuvent être des changements de positions, d'orientation ou de conformation associés au déplacement d'une seule particule. Ces mouvements sont acceptés ou rejetés selon un critère défini par les lois de la mécanique statistique et qui fait en sorte que les configurations retenues satisfont à la statistique de Maxwell-Boltzmann. La méthode MC n'étant pas reliée à l'évolution temporelle du système, il est possible d'échantillonner des états qui seraient très éloignés l'un de l'autre en considérant une évolution temporelle et qui nécessiteraient donc des temps de simulation longs pour pouvoir être observés par simulation MD. Les méthodes MC permettent donc un échantillonnage plus efficace des différents états du système mais n'apportent aucune information quant à sa dynamique réelle. Ces méthodes permettent d'explorer l'espace des configurations de systèmes de taille comparable à ceux étudiés par dynamique moléculaire.

Nous allons donner quelques exemples d'études de SAMs réalisées par simulation moléculaire, en nous limitant au cas des SAMs d'alcanethiols sur l'or, afin d'illustrer les différentes propriétés pouvant être obtenues grâce à la simulation.

Après les premiers travaux de Hautman et Klein[51,52] de nombreuses simulations ont été réalisées pour étudier la structure et la dynamique des SAMs. La plupart de ces simulations ont permis de reproduire la structure ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30°$) et l'angle d'inclinaison des chaines sur l'or Au(111)[53]. La structure des SAMs en fonction de la température a également été étudiée par dynamique moléculaire et la transition de phase ordre-désordre a ainsi pu être reproduite[52,54]. Une fois la superstructure

c(4×2) mise en évidence expérimentalement, des champs de forces basés sur des calculs quantiques ont été développés et ont permis de reproduire cette structure par simulation[55]. Des simulations MD ont mis en évidence plusieurs dispositions des atomes de soufre sur la surface compatibles avec une structure de type c(4×2)[54]. La formation d'une SAM de chaines méthanethiols à partir d'une phase gazeuse a été simulée par MD contrainte[56].

La simulation a aussi été utilisée pour le calcul d'autres propriétés et l'étude de systèmes plus complexes. Des monocouches mixtes formées de chaines de différentes longueurs ont été étudiées par MC[57]. Les propriétés de mouillage à la surface de monocouches présentant des groupements terminaux hydrophiles et hydrophobes ont été calculées[58,59]. La simulation a également permis d'étudier les propriétés tribologiques et mécaniques des SAMs et d'identifier les facteurs les influençant à l'échelle microscopique. Ainsi, les paramètres structuraux agissant sur les phénomènes de friction et d'adhésion ont été analysés[60,61]. L'effet de la compression sur les SAMs a pu être observé et le module de Young a été déterminé pour différentes longueurs de chaine[62].

3.2 Description quantique

La méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) est la plus utilisée pour la description des structures électroniques des SAMs. Cette méthode consiste à exprimer l'énergie d'un système à partir d'une fonctionnelle de la densité électronique et non plus à partir de la fonction d'onde multiélectronique. La densité électronique ne dépend que de trois variables alors que la fonction d'onde dépend de $3N$ variables (N étant le nombre d'électrons du système). Cette méthode permet donc de meilleures performances de calcul et l'étude de systèmes pouvant aller jusqu'à plusieurs centaines d'atomes. La formulation exacte de cette théorie a été proposée par Hohenberg et Kohn en 1964[63]. Ils ont démontré que toutes les propriétés, et en particulier l'énergie, de l'état fondamental non dégénéré d'un système d'électrons sont entièrement déterminées par la densité électronique du système.

Plusieurs calculs de structure électronique[64–67] ont été réalisés pour étudier des SAMs formées à partir de chaines CH_3-S sur l'or afin de décrire les interactions S-Au et d'étudier le positionnement des atomes de soufre à la surface. Ces méthodes ont surtout été limitées à l'étude de systèmes à chaines courtes. En effet, avec des

chaines plus longues, les interations inter-chaines interviennent or, ces méthodes présentent des lacunes pour la description des interactions faibles et ne peuvent donc pas représenter correctement les interactions de van der Waals. Cependant, récemment, les propriétés géométriques et chimiques de SAMs formées de chaines undécanethiols sur l'or présentant des groupements terminaux $-$OH et $-$COOH ont été étudiées par des calculs DFT périodiques[68]. L'adsorption à la surface, la géométrie des chaines, la formation de liaisons hydrogène ont été analysées et les fréquences de vibration de la structure ont été calculées. Dans une autre étude[69], les sites réactifs de ces SAMs ont été mis en évidence. La DFT a également été très employée ces dernières années pour étudier la réorganisation de la surface d'or sous l'effet des interactions S-Au[29–31]. Dernièrement, ces méthodes ont même été utilisées pour caractériser la structure moléculaire et électronique de SAMs électroactives formées de chaines ferrocenylalcanethiols[70].

3.3 Descriptions classique/quantique (méthodes mixtes)

Les méthodes mixtes permettent, par rapport aux méthodes quantiques, la prise en compte des effets d'environnement. Une partie du système pour laquelle on souhaite avoir une description électronique est traitée par des méthodes quantiques tandis que les effets liés au reste du système sont pris en compte en utilisant une description classique. Cette approche permet de combiner la précision des calculs quantiques et la rapidité de la simulation moléculaire. Ces méthodes sont souvent utilisées pour l'étude de processus chimiques en solution.

Ces méthodes ont été utilisées pour étudier la réactivité d'atomes d'oxygène et de fluor en phase gazeuse à la surface de monocouches d'alcanethiols sur l'or[71]. Récemment, Osnis *et al*[72] ont utilisé les méthodes QM/MM pour calculer les modes de vibration en fonction du degré de déprotonation de SAMs formées sur de la silice et présentant des groupements terminaux $-$COOH.

4 Les objectifs de l'étude

Une des spécialités de la thématique "Architectures Moléculaires aux Interfaces" de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF) est la simulation moléculaire de systèmes hétérogènes. En effet, la simulation moléculaire est une technique performante pour interpréter les résultats des expériences et prédire les propriétés de

ces systèmes interfaciaux dans de nouvelles conditions.

Un des objectifs de la thèse est de calculer des propriétés thermodynamiques de SAMs directement comparables aux grandeurs expérimentales. Nous nous intéresserons tout d'abord à la simulation de SAMs électroactives car ces surfaces modèles peuvent être caractérisées facilement par électrochimie. Cependant, ces mesures électrochimiques ne permettent en général qu'une caractérisation globale de ces SAMs. Nous proposons alors de coupler ces mesures à de la simulation pour obtenir une description plus fine de ces systèmes et interpréter ainsi les résultats expérimentaux à l'échelle microscopique.

Dans un premier temps, nous appliquerons les méthodes de perturbation thermodynamique au cas des SAMs pour déterminer des valeurs d'enthalpie libre rédox directement comparables aux potentiels obtenus par voltammétrie cyclique. La reproduction de potentiels rédox expérimentaux permettra de valider la méthodologie et d'envisager ensuite d'utiliser la simulation comme méthode prédictive. Nous interpréterons ensuite la variation de ces potentiels rédox en fonction des différents types d'interactions qui coexistent dans les différentes SAMs.

Une seconde partie de la thèse consistera à comparer les différences entre les complexes d'inclusion formés en phase homogène et en phase hétérogène. Pour cela, nous utiliserons comme molécules cages, les β-CD. Nous avons envisagé de calculer des potentiels de force moyenne pour déduire les grandeurs thermodynamiques d'association entre une molécule invitée et une β-CD libre puis une β-CD greffée sur une surface d'or. De nouveau, la simulation moléculaire sera utilisée pour interpréter les processus d'association au niveau microscopique.

La présentation de ce travail est organisée en quatre chapitres. Tout d'abord, nous présenterons les principes de base de la dynamique moléculaire, les méthodes de perturbation thermodynamique utilisées pour le calcul des grandeurs thermodynamiques rédox et les méthodes permettant d'accéder au potentiel de force moyenne et aux grandeurs thermodynamiques d'association. Ensuite, nous détaillerons l'étude de l'effet de l'environnement du groupement ferrocène sur les propriétés rédox de monocouches électroactives. Dans le troisième chapitre nous comparerons l'association avec les β-cyclodextrines en milieu homogène et en milieu hétérogène avec différents types de molécules invitées. Dans un premier temps, nous nous intéresserons au complexe d'inclusion formé avec le ferrocèneméthanol puis à l'association avec des anions inorganiques. Enfin, dans le dernier chapitre, nous analyserons l'effet de l'oxydation du groupement ferrocène sur son association avec une β-CD immobilisée sur une surface. En conclusion, nous résumerons les principaux résultats obtenus au cours de cette étude et envisagerons des perspectives à ce travail.

Chapitre 1

Dynamique moléculaire et calcul de grandeurs thermodynamiques

1.1 La dynamique moléculaire 22

1.1.1 Principes 22

1.1.2 Intégration des équations du mouvement 24

1.1.3 Contrôle de la température et de la pression 26

1.1.4 Conditions aux limites 27

1.1.5 Potentiel d'interaction 29

1.2 Calcul de grandeurs rédox 36

1.2.1 Méthodes de perturbation thermodynamique 37

1.2.2 Application aux monocouches électroactives 43

1.2.3 Comparaison avec l'expérience 46

1.2.4 Comparaison des méthodes FEP et TI 47

1.3 Calcul de grandeurs thermodynamiques d'association . 54

1.3.1 Potentiel de force moyenne 54

1.3.2 Détermination des grandeurs thermodynamiques 60

1.3.3 Mise en oeuvre du calcul de PMF 63

1.4 Calculs d'incertitudes 67

1.5 Conclusion 68

Dans ce chapitre, nous décrivons la théorie et les méthodes qui ont conduit aux résultats qui seront présentés par la suite. La première partie rappelle les principes de base de la dynamique moléculaire, présente les champs de forces employés ainsi que la méthode utilisée pour la simulation de systèmes hétérogènes. Ensuite, les méthodes de perturbation thermodynamique permettant d'obtenir les grandeurs rédox de SAMs électroactives sont détaillées. A notre connaissance, ces méthodes n'avaient jamais été utilisées pour le calcul de propriétés rédox de systèmes hétérogènes. Enfin, les méthodes de perturbation et la méthode de la force contrainte donnant accès au potentiel de force moyenne lors de l'association entre une molécule hôte et une molécule invitée sont présentées. Les relations permettant d'obtenir les grandeurs thermodynamiques d'association à partir du potentiel de force moyenne sont appliquées au cas d'une géométrie cylindrique pour pouvoir par la suite étudier l'association de molécules invitées avec la β-cyclodextrine en milieux homogène et hétérogène.

1.1 La dynamique moléculaire

1.1.1 Principes

La description complète de la matière à l'échelle atomique nécessiterait en toute rigueur la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps pour le système {électrons + noyaux}. Or, une telle modélisation reste inenvisageable pour des systèmes d'une taille supérieure à une dizaine d'atomes et ce, malgré l'évolution des moyens de calculs. La dynamique moléculaire permet l'étude de la structure et de la dynamique de systèmes moléculaires pouvant aller jusqu'à quelques dizaines de milliers d'atomes tout en restant dans le cadre de la mécanique classique. Néanmoins, ceci n'est possible qu'en considérant certaines approximations :

i) l'approximation de Born-Oppenheimer (1927), selon laquelle le mouvement des électrons est beaucoup plus rapide que celui des noyaux, permet la description d'un système à partir des positions et des impulsions des noyaux, les mouvements des électrons n'étant pas considérés

ii) les effets quantiques sont négligeables car la longueur d'onde de de Broglie associée à une particule est inférieure à la distance intermoléculaire

iii) les effets relativistes ne sont pas pris en compte, la vitesse des particules étant faible comparée à celle de la lumière.

L'évolution temporelle d'un système moléculaire composé de N particules peut être décrite dans le formalisme de la mécanique Hamiltonienne (1833) par les relations,

$$\frac{d\vec{r_i}}{dt} = \vec{\nabla}_{\vec{p_i}}\mathcal{H}, \qquad \frac{d\vec{p_i}}{dt} = -\vec{\nabla}_{\vec{r_i}}\mathcal{H}, \qquad i = 1, ..., N\,. \tag{1.1}$$

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, l'hamiltonien $\mathcal{H}$ du système s'écrit comme une fonction des positions $\vec{r_i}$ et des impulsions $\vec{p_i}$ des atomes. Pour un système à N particules, l'Hamiltonien peut donc se décomposer de la manière suivante,

$$\mathcal{H}(\vec{p_1}, \vec{p_2}, \ldots, \vec{p_N}, \vec{r_1}, \vec{r_2}, \ldots, \vec{r_N}) = K(\vec{p_1}, \vec{p_2}, \ldots, \vec{p_N}) + U(\vec{r_1}, \vec{r_2}, \ldots, \vec{r_N}) \tag{1.2}$$

où K est l'énergie cinétique et U l'énergie potentielle.

Pour simplifier la notation nous écrirons par la suite $(\mathbf{p}^N) = (\vec{p_1}, \vec{p_2}, \ldots, \vec{p_N})$ et $(\mathbf{r}^N) = (\vec{r_1}, \vec{r_2}, \ldots, \vec{r_N})$.

L'énergie cinétique a pour forme,

$$K(\mathbf{p}^N) = \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p_i}^2}{2m_i} \tag{1.3}$$

où m_i est la masse de la particule i.

A partir des équations du mouvement de Hamilton et avec $\vec{p_i} = m_i\vec{v_i}$ où $\vec{v_i}$ est la vitesse de la particule i, nous obtenons directement les équations du mouvement de Newton,

$$\frac{d\vec{r_i}}{dt} = \vec{v_i}, \qquad m_i\frac{d\vec{v_i}}{dt} = -\vec{\nabla}_{\vec{r_i}}U(\mathbf{r}^N) = \vec{f_i}, \qquad i = 1, ..., N \tag{1.4}$$

où $\vec{f_i}$ est la force s'exerçant sur la particule i.

Par conséquent, si les positions et les vitesses initiales des particules sont données, l'évolution temporelle du système ne dépend que de l'énergie potentielle gouvernant les interactions entre les particules.

L'énergie potentielle se décompose dans sa forme la plus complète en une somme de N termes associés respectivement aux atomes seuls, aux doublets, aux triplets etc. Son expression est la suivante,

$$U(\mathbf{r}^N) = \sum_i u_1(\vec{r_i}) + \sum_i \sum_{j>i} u_2(\vec{r_i}, \vec{r_j}) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} u_3(\vec{r_i}, \vec{r_j}, \vec{r_k}) + ... \qquad (1.5)$$

$u_1(\vec{r_i})$ représente le potentiel associé à un champ extérieur tandis que les termes suivants correspondent aux interactions entre particules. $u_2(\vec{r_i}, \vec{r_j})$ décrit les interactions de paires, il est prépondérant et dépend de la distance entre les particules. $u_3(\vec{r_i}, \vec{r_j}, \vec{r_k})$ est un potentiel à trois corps, ce terme n'est pas négligeable devant $u_2(\vec{r_i}, \vec{r_j})$ contrairement aux termes supérieurs. Cependant, ce terme est rarement inclus dans les simulations car sa prise en compte est coûteuse en temps de calcul mais il est généralement considéré implicitement sous forme d'un potentiel de paires effectif $u_2^{\text{eff}}(\vec{r_i}, \vec{r_j})$. Dans ce cas, l'énergie potentielle a pour expression,

$$U(\mathbf{r}^N) = \sum_i u_1(\vec{r_i}) + \sum_i \sum_{j>i} u_2^{\text{eff}}(\vec{r_i}, \vec{r_j}) \ . \qquad (1.6)$$

1.1.2 Intégration des équations du mouvement

L'intégration numérique des équations du mouvement fait intervenir la notion de discrétisation du temps. Ceci est réalisé en utilisant la méthode des différences finies. Les équations différentielles sont résolues en étant transformées en équations discrètes dont les solutions approximent celles des équations analytiques seulement en certains points. Dans le cadre de la dynamique moléculaire, cela permet de calculer les nouvelles positions et vitesses des particules à partir des anciennes positions, vitesses et forces.

L'algorithme de Verlet[73,74] permet la résolution des équations du mouvement en utilisant les opérateurs discrets introduits par la méthode des différences finies (annexe A.1). Si nous considérons la décomposition d'un intervalle de temps en pas de temps Δt, plus la valeur de Δt sera petite et plus la solution obtenue sera exacte. Cependant, il est nécessaire de trouver un bon compromis entre précision et temps de calcul. Dans tous les cas, Δt doit être choisi inférieur au plus petit temps de relaxation du système. La relation A.5 donnée dans l'annexe A.1 permet d'accéder à la position au temps $t + \Delta t$ à partir des positions à t et $t - \Delta t$ et de la force au

temps t,

$$\vec{r}_i(t+\Delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t-\Delta t) + \Delta t^2 \, \frac{\vec{f}_i(t)}{m_i} \ . \tag{1.7}$$

Le terme contenant la force étant petit comparé aux positions du fait de la présence du facteur Δt^2, cette relation peut conduire à des erreurs d'arrondi. De plus, cette relation ne fait pas intervenir les vitesses. La vitesse au temps t peut être calculée à partir de l'expression,

$$\vec{v}_i(t) = \frac{\vec{r}_i(t+\Delta t) - \vec{r}_i(t-\Delta t)}{2\Delta t} \ . \tag{1.8}$$

Cette relation devant être symétrique afin de respecter la condition de réversibilité du temps, elle présente l'inconvénient d'avoir une imprécision de l'ordre de $\mathcal{O}(\Delta t^2)$ (voir annexe A.1). De plus, avant de pouvoir calculer la vitesse à t, il faut attendre la détermination de la position à $t + \Delta t$.

Pour palier à ces différents inconvénients, des variantes de cet algorithme ont été proposées et notamment celle de Verlet-Leapfrog[75]. Cet algorithme est probablement l'un des plus utilisés actuellement et il s'agit de celui choisi pour nos simulations car il permet un bon compromis entre précision et temps de calcul. Dans cet algorithme, la vitesse est calculée à $t + \frac{\Delta t}{2}$ à partir de la vitesse à $t - \frac{\Delta t}{2}$ et de la force à t selon la relation,

$$\vec{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2}) = \vec{v}_i(t - \frac{\Delta t}{2}) + \frac{\Delta t}{m_i}\vec{f}_i(t) \ . \tag{1.9}$$

Les positions sont ensuite obtenues par,

$$\vec{r}_i(t+\Delta t) = \vec{r}_i(t) + \Delta t \, \vec{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2}) \ . \tag{1.10}$$

Cet algorithme permet donc la prise en compte des vitesses dans le calcul des positions et améliore la précision sur le calcul des vitesses. La vitesse à t est finalement calculée par,

$$\vec{v}_i(t) = \frac{\vec{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2}) + \vec{v}_i(t - \frac{\Delta t}{2})}{2} \ . \tag{1.11}$$

1.1.3 Contrôle de la température et de la pression

L'énergie totale E du système est donnée par l'Hamiltonien. Sa différentielle est,

$$dE \quad = \quad = d(K+U) = \frac{\partial K}{\partial \vec{p}_i} d\vec{p}_i + \frac{\partial U}{\partial \vec{r}_i} d\vec{r}_i \tag{1.12}$$

La dérivée totale par rapport au temps est donc,

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dt} &= \frac{\partial K}{\partial \vec{p}_i}\frac{d\vec{p}_i}{dt} + \frac{\partial U}{\partial \vec{r}_i}\frac{d\vec{r}_i}{dt} \qquad (1.13) \\ &= \frac{d\vec{p}_i}{dt}\vec{\nabla}_{\vec{p}_i} K + \frac{d\vec{r}_i}{dt}\nabla_{\vec{r}_i} U \\ &= \sum_{i=1}^{N} m_i \vec{v}_i \frac{d\vec{v}_i}{dt} + \sum_{i=1}^{N} \vec{v}_i \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} U \\ &= \sum_{i=1}^{N} \vec{v}_i \left[m_i \frac{d\vec{v}_i}{dt} - \vec{f}_i \right] = 0 \ . \qquad (1.14) \end{aligned}$$

L'énergie totale E est de ce fait une constante du mouvement. Une simulation de dynamique moléculaire basée sur les équations du mouvement données par la relation 1.4 échantillonne donc l'ensemble microcanonique (NVE).

Si l'on souhaite échantillonner d'autres ensembles statistiques tels que les ensembles canonique (NVT) ou isobarique-isothermique (NPT), il faut alors coupler le système à un thermostat ou un barostat qui vont maintenir la température et la pression proches des valeurs imposées. Ceci implique une modification des équations du mouvement. Nous allons illustrer ceci sur l'exemple des thermostat et barostat de Hoover[76,77] qui sont ceux utilisés dans nos simulations.

Pour pouvoir échantillonner l'ensemble NVT, les équations du mouvement deviennent,

$$\frac{d\vec{r}_i}{dt} = \vec{v}_i, \qquad \frac{d\vec{v}_i}{dt} = \frac{\vec{f}_i}{m_i} - \chi(t)\,\vec{v}_i, \qquad i = 1, ..., N \tag{1.15}$$

où $\chi(t)$, le coefficient de friction, est contrôlé par la relation différentielle,

$$\frac{d\chi(t)}{dt} = \frac{N_f k_B}{Q}(\mathcal{T}(t) - T_{\text{ext}}) \tag{1.16}$$

avec $Q = N_f k_B T_{\text{ext}} \tau_T^2$ représentant la masse effective du thermostat. τ_T est la constante de temps du thermostat, N_f est le nombre de degrés de liberté du système, $\mathcal{T}(t)$ est la température instantanée au temps t et T_{ext} est la température imposée.

Pour échantillonner l'ensemble NPT, les équations du mouvement sont couplées à la fois à un thermostat et un barostat. La pression est maintenue à la pression imposée P_{ext} en ajustant le volume de la cellule de simulation. Les équations du mouvement deviennent,

$$\frac{d\vec{r}_i}{dt} = \vec{v}_i + \eta(\vec{r}_i - \vec{R}_0), \qquad \frac{d\vec{v}_i}{dt} = \frac{\vec{f}_i}{m_i} - (\chi(t) + \eta(t))\,\vec{v}_i, \qquad i = 1, ..., N \tag{1.17}$$

où $\chi(t)$ et $\eta(t)$ sont respectivement les coefficients de friction du thermostat et du barostat. Leurs valeurs sont contrôlées par les équations suivantes,

$$\frac{d\chi(t)}{dt} = \frac{N_f k_B}{Q}(\mathcal{T}(t) - T_{\text{ext}}) + \frac{1}{Q}(W\eta(t)^2 - k_B T_{\text{ext}}) \tag{1.18}$$

$$\frac{d\eta(t)}{dt} = \frac{3}{W}V(t)(\mathcal{P}(t) - P_{\text{ext}}) - \chi(t)\eta(t) \tag{1.19}$$

$$\frac{dV(t)}{dt} = 3\,\eta(t)V(t) \tag{1.20}$$

où $W = N_f k_B T_{\text{ext}} \tau_P^2$ est la masse effective du barostat. $\vec{R}_0$ correspond à la position du centre de masse du système, τ_P est la constante de temps associée aux fluctuations de pression, $\mathcal{P}(t)$ est la pression instantanée et V, le volume du système.

1.1.4 Conditions aux limites

En simulation moléculaire, la taille du système étudié est limitée par le temps de calcul et par les capacités de stockage. Les systèmes étudiés sont généralement constitués d'un nombre de particules N compris entre 10^2 et 10^6. Le temps nécessaire pour calculer l'énergie potentielle est proportionnel à N^2. Pour réduire les temps de calcul tout en reproduisant correctement les conditions expérimentales sur un système fini contenant un nombre de particules raisonnable, nous appliquons les conditions aux limites périodiques, la convention d'image minimum et nous utilisons un rayon de coupure pour le calcul des interactions entre les particules.

1.1.4.1 Conditions aux limites périodiques

Le système simulé est contenu dans une cellule de simulation le plus souvent de géométrie parallélépipédique. Pour s'affranchir des effets de bord pouvant exister aux limites de la cellule de simulation, il est nécessaire d'appliquer les conditions aux limites périodiques. Ceci revient à répliquer la cellule de simulation, appelée cellule centrale, dans les 3 directions de l'espace afin de simuler un réseau infini. Au cours de la simulation, les molécules se déplacent de la même manière dans la cellule centrale et dans les cellules images. Lorsqu'une molécule sort de la cellule centrale par une face, une de ses molécules images entre par la face opposée. La figure 1.1 illustre les conditions périodiques aux limites pour un système à 2 dimensions.

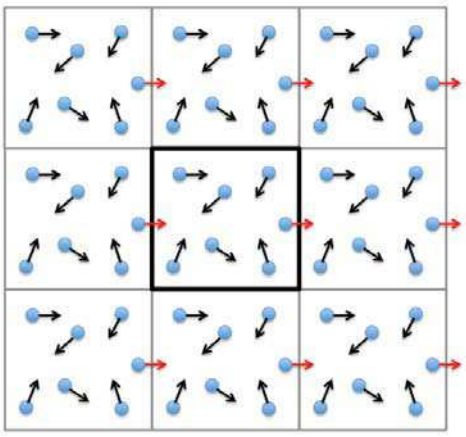


Figure 1.1 – Conditions aux limites périodiques à deux dimensions

1.1.4.2 Convention d'image minimum et rayon de coupure

Dans une simulation de dynamique moléculaire, le calcul des interactions intermoléculaires est le plus coûteux en temps de calcul. Selon le type de potentiel utilisé, il n'est pas forcément nécessaire de prendre en compte les interactions entre chaque atome. Pour cela, il est fréquent d'appliquer la convention d'image minimum. Ceci consiste à définir, pour un atome i, une cellule centrée sur i de même forme et de même dimension que la boite centrale. Ainsi, l'atome i interagit avec les $N-1$ particules de cette nouvelle cellule. Pour réduire encore le temps de calcul, il est possible d'utiliser un rayon de coupure à partir duquel les interactions entre les particules ne seront plus prises en compte. Ce rayon de coupure est choisi inférieur à une demi-

longueur de boite de sorte qu'il n'y ait pas plus d'une image de chaque particule prise en compte. Les notions de cellule image et de rayon de coupure sont illustrées sur la figure 1.2.

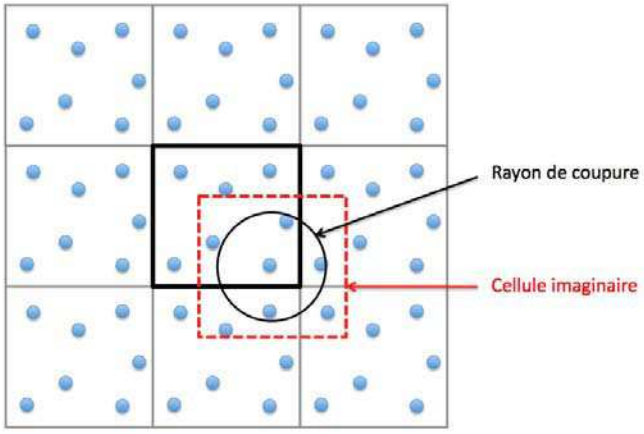


Figure 1.2 – Convention d'image minimum et rayon de coupure

1.1.5 Potentiel d'interaction

Le potentiel utilisé pour décrire les interactions de paires intra et intermoléculaires considère plusieurs contributions dont la forme et le nombre peuvent dépendre du champ de forces. Le plus souvent, l'énergie totale peut s'écrire

$$U = U_{\text{liaison}} + U_{\text{angle}} + U_{\text{dièdre}} + U_{\text{LJ}} + U_{\text{élec}} \ . \tag{1.21}$$

Termes liés

Les termes U_{liaison}, U_{angle} et $U_{\text{dièdre}}$ traduisent les interactions intramoléculaires liées. Ils décrivent l'élongation des liaisons, la déformation des angles et la torsion des angles dièdres. Leur expression dans le champ de forces AMBER[78] développé par Cornell *et al.* est de la forme,

$$U_{\text{liaison}} = \sum_{\text{liaisons}} \frac{1}{2} k_b \left(r - r_0\right)^2 \tag{1.22}$$

$$U_{\text{angle}} = \sum_{\text{angles}} \frac{1}{2} k_\theta \left(\theta - \theta_0\right)^2 \tag{1.23}$$

$$U_{\text{dièdre}} = \sum_{\text{dièdres}} k_\phi \left[1 + \cos(n\phi - \delta)\right] \tag{1.24}$$

où k_b, k_θ et k_ϕ sont les constantes de force pour les déformations des liaisons, des angles et des dièdres, respectivement. r_0 et θ_0 sont les distances d'équilibre des liaisons et des angles de valence. Dans le terme correspondant aux angles dièdres, n est la périodicité et δ le facteur de phase.

Dans le cas du champ de force CHARMM[79], en plus des termes précédents, il y a deux termes supplémentaires pour la description des interactions liées. Un terme de Urey-Bradley est ajouté pour décrire les interactions 1-3 entre atomes séparés par 2 liaisons,

$$U_{\text{UB}} = \sum_{\text{paires } 1-3} \frac{1}{2} k_s \left(s - s_0\right)^2 \tag{1.25}$$

où k_s est la constante de force et s_0 la distance d'équilibre entre les atomes 1-3.

Un terme de dièdre impropre est utilisé pour le maintien de la chiralité et de l'alignement dans le plan. Ce terme a pour expression,

$$U_{\text{impropre}} = \sum_{\text{impropres}} \frac{1}{2} k_\psi \left(\psi - \psi_0\right)^2 \tag{1.26}$$

où k_ψ est la constante de force et ψ_0 l'angle d'équilibre.

Terme de répulsion-dispersion

Les interactions intra et intermoléculaires traduisant la répulsion des atomes à courte distance et les interactions attractives dipôle-dipôle de van der Waals sont représentées par le potentiel de Lennard-Jones,

$$U_{\text{LJ}} = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>1}^{N} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{6} \right]. \tag{1.27}$$

Dans le champ de forces AMBER[78], les interactions de Lennard-Jones intramoléculaires 1-4 entre les atomes séparés par 3 liaisons sont multipliées par un facteur 1/2.

Les paramètres de Lennard-Jones σ_{ij} et ϵ_{ij}, pour les interactions croisées entre les atomes i et j, peuvent être obtenus à partir des termes d'interaction purs σ_{ii}, σ_{jj}, ϵ_{ii} et ϵ_{jj} grâce aux relations de Lorentz-Berthelot ,

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \tag{1.28}$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}} \tag{1.29}$$

Terme électrostatique

Le terme électrostatique $U_{\text{élec}}$ est calculé par la méthode de la sommation d'Ewald[80,81]. Dans le cas de systèmes périodiques, des difficultés surviennent lorsque la portée des interactions devient supérieure à une demi-longueur de cellule de simulation. C'est le cas du potentiel coulombien qui décroît faiblement, en $\frac{1}{r}$. Plusieurs méthodes ont été proposées pour prendre en compte ces interactions à longue distance, l'une d'entre elles, la méthode d'Ewald a été mise au point en 1921 pour étudier l'énergie des cristaux ioniques[82]. Dans cette méthode, une particule interagit avec les particules de la cellule de simulation mais aussi avec toutes celles des cellules périodiques images. Le potentiel d'interaction pour un système comprenant N particules est de la forme

$$U = \frac{1}{2}\sum_{n}^{*}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0\left|\vec{r}_{ij}+\vec{n}\right|} \tag{1.30}$$

où $\vec{n}$ est un vecteur du réseau périodique, $\vec{n} = (n_x L_x, n_y L_y, n_z L_z)$, n_x, n_y et n_z étant des entiers et L_x, L_y et L_z étant les dimensions de la cellule de simulation selon les axes x, y et z. $\sum_n^*$ signifie que $i \neq j$ pour $\vec{n} = \vec{0}$.

Or, cette série converge extrêmement lentement car il s'agit d'une somme de termes positifs et négatifs qui, pris séparément, divergent. Pour résoudre ce problème, le potentiel est décomposé en série de Fourier dont les termes sont plus rapidement convergents. Une partie du potentiel est traitée dans l'espace réel tandis que l'autre

est évaluée dans l'espace réciproque.

Chaque charge est écrantée par une distribution gaussienne de charge opposée mais de même amplitude. Cet ensemble, rapidement convergent, est traité dans l'espace réel. Pour que le système initial de charges ne soit pas modifié, il faut alors ajouter une distribution de charge opposée à la précédente. Elle est évaluée dans l'espace réciproque car elle est faiblement convergente dans l'espace réel. Cette méthode est illustrée sur la figure 1.3.

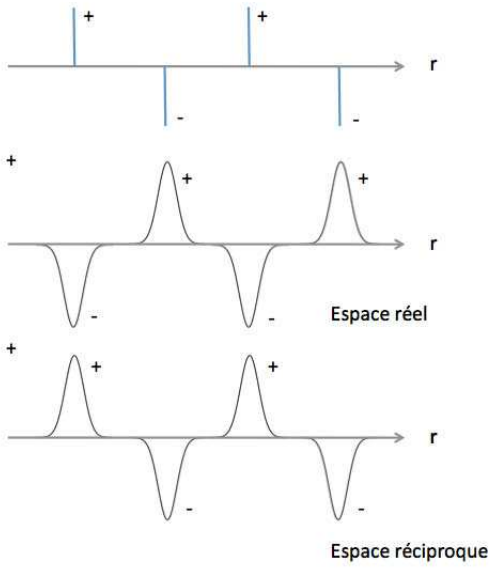


Figure 1.3 – Illustration de la méthode de sommation d'Ewald

Le potentiel étant solution de l'équation de Poisson $\nabla^2\phi(\vec{r}) = -4\pi\rho(\vec{r})$, l'étude est faite en considérant la densité de charge.

Nous avons alors,

$$\rho(\vec{r}) = \rho_R(\vec{r}) + \rho_K(\vec{r}) = \left[\rho(\vec{r}) + \rho_i^{\text{écran}}(\vec{r})\right] - \rho_i^{\text{écran}}(\vec{r}) \tag{1.31}$$

avec $\rho_i^{\text{écran}}(\vec{r})$, une distribution gaussienne de la forme

$$\rho_i^{\text{écran}}(\vec{r}) = q_i \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\right)^3 e^{-\alpha^2 r^2} \tag{1.32}$$

Pour chacun des espaces, l'énergie potentielle est obtenue en résolvant l'équation de

Poisson pour obtenir le potentiel électrostatique $\phi(\vec{r})$, puis en intégrant le produit $\rho(\vec{r})\phi(\vec{r})$ car $U(\vec{r}) = \iiint_{R^3} \rho(\vec{r'})\phi(\vec{r'})d\vec{r'}$.

Pour le terme calculé dans l'espace réciproque, après transformation de Fourier inverse, nous obtenons

$$U_{\mathrm{K}} = \frac{1}{2V\epsilon_0} \sum_{k\neq 0} \frac{1}{k^2} \exp\left(-\frac{k^2}{4\alpha^2}\right) \left| \sum_i \sum_a q_{ia} \exp(i\vec{k}\vec{r}_{ia}) \right|^2 \tag{1.33}$$

où V est le volume de la cellule de simulation, $V = L_x L_y L_z$. $\vec{r}_{ia}$ est la coordonnée cartésienne du site a de la molécule i. $\vec{k}$ est le vecteur de l'espace réciproque, $\vec{k} = 2\pi\left(\frac{l}{L_x}, \frac{m}{L_y}, \frac{n}{L_z}\right)$, l, m et n étant des entiers compris entre $-\infty$ et $+\infty$.

Pour le terme calculé dans l'espace réel, nous obtenons

$$U_{\mathrm{R}} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_a \sum_{j\neq i} \sum_b \left(\sum_{|n|=0}^{\infty} \frac{q_{ia}q_{jb}}{|\vec{r}_{iajb} + \vec{n}|} \mathrm{erfc}(\alpha|\vec{r}_{iajb} + \vec{n}|) \right) \tag{1.34}$$

où les sommes s'effectuent sur les atomes a de la molécule i et les atomes b de la molécule j. $\vec{r}_{iajb}$ est la distance entre les atomes a et b des molécules i et j. $\vec{n}$ est un vecteur du réseau périodique, $\vec{n} = (n_x L_x, n_y L_y, n_z L_z)$, n_x, n_y et n_z étant des entiers. q_{ia} et q_{jb} sont les charges des atomes a et b. α est le paramètre de convergence utilisé avec des conditions aux limites périodiques. $\mathrm{erfc}(x)$ est la fonction d'erreur complémentaire,

$$\mathrm{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} \exp(-t^2)dt \ . \tag{1.35}$$

Les paramètres permettant de contrôler la convergence de la sommation d'Ewald sont donc le nombre n_{max} de cellules images dans l'espace réel, le nombre k_{max} de vecteurs dans l'espace réciproque et le paramètre de convergence α. La valeur de α, correspondant à la largeur de la distribution gaussienne de charge, permet de fixer les taux de convergence relatifs des sommes dans les espaces réel et réciproque. Plus α est grand (plus la distribution de charge est étroite), plus la somme dans l'espace réel converge rapidement. En effet, dans la relation 1.34, lorsque α tend vers l'infini, la fonction d'erreur complémentaire tend vers 0. Dans ce cas, le nombre n_{max} peut être réduit. Au contraire, lorsque α est petit, la somme dans l'espace réciproque

converge plus rapidement. Dans l'équation 1.33, lorsque α tend vers 0, le terme exponentiel tend vers 0. Le nombre k_{max} peut alors être diminué. Il a été montré que pour une valeur de α égale à $\frac{\sqrt{\pi}}{L}$, où L est la dimension de la cellule de simulation, les sommes dans les espaces réel et réciproque convergent à la même vitesse[83].

Des méthodes ont été développées pour optimiser le calcul dans l'espace réciproque. Parmi elles, la méthode Smooth Particule Mesh Ewald (SPME)[84] interpole la somme dans l'espace réciproque sur une grille à 3 dimensions permettant ensuite son calcul par transformée de Fourier rapide. Dans ce cas, il apparait donc plus avantageux de limiter la somme dans l'espace réel en choisissant une valeur de α grande et en réduisant le rayon de coupure.

Le potentiel électrostatique est un terme intermoléculaire. Or, dans les calculs menant aux expressions précédentes, aucune distinction n'a été faite entre les paires d'atomes intermoléculaires et intramoléculaires. Il faut donc retrancher les contributions intramoléculaires qui sont de deux natures :

- un terme U_{auto} correspondant au potentiel créé par la distribution de charge gaussienne d'un atome i et ressenti par lui-même,
- un terme U_{excl} correspondant aux effets des gaussiennes $j \neq i$ et appartenant à la même molécule.

$$U_{\text{auto}} = -\frac{\alpha}{4\pi^{3/2}\epsilon_0} \sum_i \sum_a q_{ia}^2 \tag{1.36}$$

$$U_{\text{excl}} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_a \sum_{b \neq a} q_{ia} q_{ib} \frac{\text{erf}(\alpha \vec{r}_{iaib})}{\vec{r}_{iaib}} \tag{1.37}$$

où les sommes portent sur les atomes liés aux atomes a et b de la même molécule i. $\text{erf}(x)$ est la fonction d'erreur, $\text{erf}(x) = 1 - \text{erfc}(x)$.

Soit, finalement, l'expression de l'énergie potentielle électrostatique

$$U_{\text{élec}} = U_{\text{R}} + U_{\text{K}} + U_{\text{auto}} + U_{\text{excl}} \ . \tag{1.38}$$

Cas particulier des systèmes non neutres

Lorsque la cellule de simulation n'est pas globalement neutre, le terme de Fuchs[85] U_{ch} est ajouté au calcul de l'énergie électrostatique. Ce terme permet de retrancher les artefacts pouvant résulter de l'interaction du système avec le fond de charge continu créé de manière intrinsèque lorsque l'on applique la méthode d'Ewald standard sur un système chargé.

$$U_{\text{ch}} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_o}\frac{1}{V\alpha^2}\left(\sum_i^N q_i\right)^2 \tag{1.39}$$

Cas particulier des systèmes hétérogènes

Les monocouches auto-assemblées étant des systèmes hétérogènes, elles ne sont donc pas périodiques selon l'axe normal à la surface. Dans ce cas, deux solutions coexistent. Il est possible d'appliquer la méthode d'Ewald spécifique aux systèmes 2D ou alors adapter la géométrie de la cellule de simulation pour utiliser la sommation d'Ewald 3D. Les deux méthodes donnent des résultats tout à fait comparables mais l'utilisation de la sommation d'Ewald 2D multiplie le temps de calcul[86] par un facteur 20.

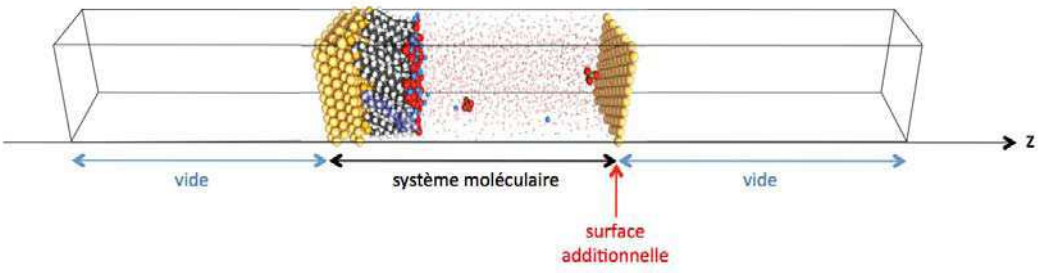


Figure 1.4 – Boite de simulation utilisée dans le cas de systèmes hétérogènes pour pouvoir appliquer la méthode d'Ewald tridimensionnelle.

Afin de pouvoir appliquer la méthode d'Ewald 3D malgré la non périodicité du système, il est nécessaire de fermer la cellule de simulation avec une surface supplémentaire et d'allonger ensuite la cellule de simulation de part et d'autre des deux

surfaces par l'ajout de vide[87] (figure 1.4).

Dans ce cas, un terme associé au moment dipolaire de la cellule de simulation est ajouté,

$$U_{M_z} = \frac{1}{2\epsilon_0 V} M_z^2 \tag{1.40}$$

où $\vec{M}$ est le moment dipolaire de la cellule de simulation, $\vec{M} = \sum_i \sum_a q_{ia} \vec{r}_{ia}$.

L'ajout de ce terme à l'énergie totale implique l'utilisation d'une force pour chaque atome dont la composante selon l'axe z est

$$F_{i,z} = -\frac{q_i}{2\epsilon_0 V} M_z \ . \tag{1.41}$$

Polarisabilité

Dans les simulations réalisées au cours de travail, nous considérons dans un premier temps des distributions de charges permanentes sans prendre en compte les effets de polarisabilité. La polarisabilité correspond à la modification de la distribution de charge d'un atome ou d'une molécule sous l'effet d'un champ électrique extérieur. Notamment, le champ électrique créé par les molécules environnantes donne lieu à la formation de dipôles induits dans les molécules. Dans les simulations, ces effets électrostatiques peuvent être pris en compte de différentes manières. Par exemple, les modèles core-shell consistent à délocaliser une partie de la charge partielle des atomes sur une particule mobile de masse très faible reliée à l'atome considéré par un potentiel harmonique. Il existe également des modèles de charges fluctuantes dans lesquels la charge partielle des atomes est une variable dynamique qui est réajustée tout au long de la simulation. L'utilisation de ce type de modèles pourra être envisagée par la suite pour les systèmes pour lesquels la polarisabilité serait susceptible d'avoir un effet non négligeable sur les grandeurs recherchées.

1.2 Calcul de grandeurs rédox

Notre objectif est de calculer par simulation des grandeurs qui puissent être directement comparées aux potentiels rédox de l'électrochimie. Ceci nous conduit à

déterminer la variation d'enthalpie libre associée au processus rédox car elle est reliée au potentiel par la relation,

$$\Delta_r G^0 = -nFE^0 \tag{1.42}$$

où $\Delta_r G^0$ est la variation d'enthalpie libre standard associée à la réaction rédox, n est le nombre d'électrons échangés lors de la réaction rédox et E^0, le potentiel standard.

Dans ce qui suit, nous allons donc détailler les méthodes de physique statistique qui permettent d'accéder aux grandeurs thermodynamiques par simulation. Nous avons vu précédemment que l'utilisation de la méthode d'Ewald 3D dans le cas de systèmes hétérogènes nous obligeait à ajouter une surface d'or pour fermer la cellule de simulation. De ce fait, les simulations ont été réalisées à volume constant, ce qui nous conduit à décrire les méthodes suivantes dans l'ensemble statistique NVT.

1.2.1 Méthodes de perturbation thermodynamique

Les méthodes de perturbation thermodynamique sont des méthodes de physique statistique qui permettent de calculer la différence d'énergie libre entre un état d'intérêt et un état de référence d'un système. Les propriétés thermodynamiques étant des fonctions d'état, elles ne dépendent pas du chemin suivi au cours de la transformation chimique. Cette transformation peut donc être décomposée en une succession d'états d'équilibre intermédiaires. Plus le nombre d'états intermédiaires choisi est grand et plus la réversibilité de la transformation est assurée. Cependant, il nous faut trouver un compromis entre le nombre d'étapes intermédiaires et le temps de calcul nécessaire pour réaliser la totalité de la transformation. Différentes méthodes de perturbation thermodynamique existent. Nous allons nous intéresser à deux d'entre elles qui sont la méthode de perturbation de l'énergie libre (FEP)[88,89] et la méthode d'intégration thermodynamique (TI)[88–91].

1.2.1.1 Perturbation de l'énergie libre (FEP)

Dans l'ensemble canonique (NVT), l'énergie libre F s'exprime à partir de la fonction de partition Q_{NVT} du système selon la relation,

$$F = -k_B T \ln Q_{NVT}. \tag{1.43}$$

Considérons maintenant un état initial (0) et un état final (1). La différence d'énergie libre $\Delta F_{0\to 1}$ entre ces deux états s'exprime à partir des fonctions de partition associées à chacun de ces états.

$$\Delta F_{0\to 1} = F_1 - F_0 = -k_B T \ln Q_1 - (-k_B T \ln Q_0) = -k_B T \ln \frac{Q_1}{Q_0} \tag{1.44}$$

La fonction de partition Q dans l'ensemble NVT a pour expression,

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N!}\frac{1}{h^{3N}} \int\int d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \exp\left(-\frac{\mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)}{k_B T}\right) \tag{1.45}$$

$\mathcal{H}$ est l'hamiltonien du système, $\mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N) = K(\mathbf{p}^N) + U(\mathbf{r}^N)$, où K est l'énergie cinétique, dépendant des quantités de mouvement des particules et U est l'énergie potentielle, dépendant de la position des particules. h est la constante de Planck.

La fonction de partition peut donc se mettre sous la forme

$$\begin{aligned} Q_{NVT} &= \frac{1}{N!}\frac{1}{h^{3N}} \int d\mathbf{p}^N \exp\left(-\frac{K(\mathbf{p}^N)}{k_B T}\right) \int d\mathbf{r}^N \exp\left(-\frac{U(\mathbf{r}^N)}{k_B T}\right) \\ &= \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int d\mathbf{r}^N \exp\left(-\frac{U(\mathbf{r}^N)}{k_B T}\right) \\ &= \frac{Z}{\Lambda^{3N} N!} \end{aligned}$$

où Λ est la longueur d'onde de de Broglie, $\Lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m k_B T}}$.
Z est l'intégrale configurationnelle ne dépendant que de la position des particules.

En posant $\beta = \frac{1}{k_B T}$, nous avons donc

$$\begin{aligned} \Delta F_{\text{FEP } 0\to 1} &= -k_B T \ln \left(\frac{\int d\mathbf{r}^N \exp\left(-\beta U_1\right)}{\int d\mathbf{r}^N \exp\left(-\beta U_0\right)}\right) \\ &= -k_B T \ln \left(\frac{\int d\mathbf{r}^N \exp\left(-\beta (U_1 - U_0)\right) \exp\left(-\beta U_0\right)}{\int d\mathbf{r}^N \exp\left(-\beta U_0\right)}\right) \end{aligned}$$

soit finalement,

$$\Delta F_{\text{FEP } 0\to 1} = -k_B T \ln \left\langle \exp\left(-\beta (U_1 - U_0)\right)\right\rangle_0 \tag{1.46}$$

où $\langle\ \rangle_0$ indique une moyenne sur les configurations associées à l'état 0.

La même grandeur peut être obtenue à partir de l'état (1) en utilisant la formule suivante,

$$\Delta F_{\mathrm{FEP}\ 0\to1} = k_B T \ln \langle \exp\left(\beta(U_1 - U_0)\right)\rangle_1 \ . \tag{1.47}$$

Dans un souci de simplification nous omettrons désormais l'indice $0 \to 1$ et utiliserons la notation ΔF_{FEP} uniquement.

Une difficulté apparaît avec cette approche si les espaces des phases des états initial et final ne se recouvrent pas. La différence d'énergie calculée avec la formule 1.46 ne sera pas précise car l'espace des phases de l'état final ne sera pas correctement échantillonné en simulant l'état initial. Nous avons alors $U_1 - U_0 \gg k_B T$, le terme exponentiel est très faible et la convergence de ΔF est lente.

Ce problème peut être résolu en introduisant N_f états intermédiaires entre 0 et 1, d'énergie U_λ. λ est alors le paramètre de couplage, il varie entre 0 et 1, $\lambda = 0$ correspond à l'état initial et $\lambda = 1$ à l'état final. Nous avons alors la relation,

$$U_\lambda = (1 - \lambda)\, U_0 + \lambda\, U_1 \ . \tag{1.48}$$

La différence d'énergie libre peut alors s'écrire,

$$\Delta F_{\mathrm{FEP}} = F_1 - F_0 = \sum_{i=1}^{N_f} \Delta F(\lambda_i) = \sum_{i=1}^{N_f} -k_B T \ln \langle \exp\left(-\beta(U_{\lambda_i \pm \Delta\lambda} - U_{\lambda_i})\right)\rangle_{\lambda_i} \tag{1.49}$$

Les perturbations sont réalisées dans les sens direct ($+\Delta\lambda$) et inverse ($-\Delta\lambda$) ce qui permet d'évaluer l'erreur statistique sur le calcul et vérifier la réversibilité de la transformation.

Dans cette méthode, la perturbation de l'énergie correspond à l'écart réel $\Delta\lambda$ existant entre deux simulations. Ainsi, afin d'être certain d'utiliser suffisamment de fenêtres pour décomposer l'ensemble de la transformation, il faut vérifier le recouvrement des espaces des phases entre deux états consécutifs. Pour cela, nous évaluons la différence d'énergie libre entre les états λ_i et $\lambda_i + \Delta\lambda$.

Dans le sens direct,

$$\Delta F_{\mathrm{FEP}}(\lambda_i) = -k_B T \ln \left\langle \exp\left(\frac{-(U_{\lambda_i+\Delta\lambda} - U_{\lambda_i})}{k_B T}\right)\right\rangle_{\lambda_i} \tag{1.50}$$

$$= -k_B T \ln \int d\mathbf{r}^N \; p_{\lambda_i}(\mathbf{r}^N) \; \exp\left(\frac{-\Delta U_{\lambda_i}(\mathbf{r}^N)}{k_B T}\right) \tag{1.51}$$

où,

$$p_{\lambda_i}(\mathbf{r}^N) = \frac{\exp\left(-\frac{U_{\lambda_i}(\mathbf{r}^N)}{k_B T}\right)}{Z_{\lambda_i}} = \frac{\exp\left(-\frac{U_{\lambda_i}(\mathbf{r}^N)}{k_B T}\right)}{\int d\mathbf{r}^N \; \exp\left(-\frac{U_{\lambda_i}(\mathbf{r}^N)}{k_B T}\right)} \tag{1.52}$$

est la distribution de Boltzmann-Gibbs décrivant l'état d'équilibre λ_i. Etant donné que la fonction dont nous calculons la moyenne ne dépend que des positions et pas des impulsions, l'Hamiltonien total est remplacé par l'énergie potentielle et la fonction de partition canonique est remplacée par l'intégrale configurationnelle Z_{λ_i} dans l'expression usuelle de p_{λ_i}.

La différence d'énergie libre est obtenue dans le sens indirect en échantillonnant l'état $\lambda_i + \Delta\lambda$,

$$\Delta F_{\mathrm{FEP}}(\lambda_i) = k_B T \ln \left\langle \exp\left(\frac{\Delta U_{\lambda_i}(\mathbf{r}^N)}{k_B T}\right)\right\rangle_{\lambda_i+\Delta\lambda} \tag{1.53}$$

$$= k_B T \ln \int d\mathbf{r}^N \; p_{\lambda_i+\Delta\lambda}(\mathbf{r}^N) \; \exp\left(\frac{\Delta U_{\lambda_i}(\mathbf{r}^N)}{k_B T}\right). \tag{1.54}$$

Comme la fonction mise en jeu dans la moyenne ne dépend que de ΔU et comme ΔU est une fonction des coordonnées $\mathbf{r}^N$, $p_{\lambda_i}(\mathbf{r}^N)$ peut être remplacée par $P_{\lambda_i}(\Delta U)$[92] selon la relation,

$$p_{\lambda_i}(\mathbf{r}^N) d\mathbf{r}^N = P_{\lambda_i}(\Delta U) d\Delta U \tag{1.55}$$

où $P_{\lambda_i}(\Delta U)$ est la distribution des valeurs de ΔU obtenues en échantillonnant l'état λ_i.

Par conséquent, les équations 1.51 et 1.54 deviennent

$$\Delta F_{\mathrm{FEP}}(\lambda_i) = -k_B T \ln \int d\Delta U \; P_{\lambda_i}(\Delta U) \; \exp\left(\frac{-\Delta U}{k_B T}\right) \tag{1.56}$$

et,

$$\Delta F_{\mathrm{FEP}}\left(\lambda_i\right) = k_B T \ln \int d\Delta U \; P_{\lambda_i+\Delta\lambda}(\Delta U) \; \exp\left(\frac{\Delta U}{k_B T}\right). \tag{1.57}$$

De plus, il est possible de montrer que les intégrandes des équations 1.56 et 1.57 sont proportionnelles[93,94]. L'expression de la distribution des valeurs de ΔU lorsque l'on échantillonne l'état λ_i est

$$P_{\lambda_i}(\Delta U) = \int_{D(\Delta U)} d\mathbf{r}^N p_{\lambda_i}(\mathbf{r}^N) \tag{1.58}$$

où $D(\Delta U)$ est l'espace des valeurs de $\mathbf{r}^N$ pour lesquelles $\Delta U(\mathbf{r}^N) = \Delta U$. Par conséquent, nous pouvons écrire la distribution $P_{\lambda_i}(\Delta U)$ comme une moyenne canonique de la fonction de Dirac sur l'espace associé à l'état λ_i,

$$P_{\lambda_i}(\Delta U) = \int_0^{+\infty} d\mathbf{r}^N p_{\lambda_i}(\mathbf{r}^N) \; \delta[\Delta U(\mathbf{r}^N) - \Delta U] \tag{1.59}$$

$$= \left\langle \delta[\Delta U(\mathbf{r}^N) - \Delta U] \right\rangle_{\lambda_i} \tag{1.60}$$

avec $\Delta U(\mathbf{r}^N) = U_{\lambda_i+\Delta\lambda}(\mathbf{r}^N) - U_{\lambda_i}(\mathbf{r}^N)$.

La proportionnalité entre $P_{\lambda_i}(\Delta U)$ et $P_{\lambda_i+\Delta\lambda}(\Delta U)$ peut être démontrée comme suit[93],

$$\begin{aligned}
P_{\lambda_i+\Delta\lambda}(\Delta U) &= \int d\mathbf{r}^N p_{\lambda_i+\Delta\lambda}(\mathbf{r}^N) \; \delta[\Delta U(\mathbf{r}^N) - \Delta U] \\
&= \frac{1}{Z_{\lambda_i+\Delta\lambda}} \int d\mathbf{r}^N \exp\left(-\beta U_{\lambda_i+\Delta\lambda}(\mathbf{r}^N)\right) \; \delta[\Delta U(\mathbf{r}^N) - \Delta U] \\
&= \frac{Z_{\lambda_i}}{Z_{\lambda_i+\Delta\lambda}} \frac{1}{Z_{\lambda_i}} \int d\mathbf{r}^N \exp\left(-\beta\Delta U\right) \; \exp\left(-\beta U_{\lambda_i}(\mathbf{r}^N)\right) \; \delta[\Delta U(\mathbf{r}^N) - \Delta U] \\
&= \frac{Z_{\lambda_i}}{Z_{\lambda_i+\Delta\lambda}} \frac{1}{Z_{\lambda_i}} \exp\left(-\beta\Delta U\right) \int d\mathbf{r}^N \exp\left(-\beta U_{\lambda_i}(\mathbf{r}^N)\right) \; \delta[\Delta U(\mathbf{r}^N) - \Delta U] \\
&= \exp\left(\beta\Delta F(\lambda_i)\right) \exp\left(-\beta\Delta U\right) P_{\lambda_i}(\Delta U)
\end{aligned}$$

Ce qui conduit finalement à,

$$P_{\lambda_i+\Delta\lambda}(\Delta U) \exp\left(-\beta\Delta F(\lambda_i)\right) = \exp\left(-\beta\Delta U\right) P_{\lambda_i}(\Delta U) \; . \tag{1.61}$$

Le recouvrement des espaces des phases entre deux états consécutifs est donc vérifié par le recouvrement des distributions[93,95] $P_{\lambda_i}(\Delta U)$ et $P_{\lambda_i+\Delta\lambda}(\Delta U)\exp(\beta\Delta U)$ ainsi que celui des distributions $P_{\lambda_i+\Delta\lambda}(\Delta U)$ et $P_{\lambda}(\Delta U)\exp(-\beta\Delta U)$. D'après l'équation 1.61, ces distributions ne doivent différer que d'un facteur multiplicatif.

1.2.1.2 Intégration thermodynamique (TI)

La variation d'énergie libre dans le formalisme TI s'exprime de la façon suivante,

$$\Delta F_{\mathrm{TI}} = \int_0^1 \frac{\partial F_\lambda}{\partial \lambda} d\lambda \ . \tag{1.62}$$

Sachant que $F_\lambda = -k_B T \ln Q_\lambda$, la dérivée de l'énergie libre a pour expression,

$$\frac{\partial F_\lambda}{\partial \lambda} = -k_B T \frac{\partial \ln Q_\lambda}{\partial \lambda} = -\frac{1}{\beta\, Q_\lambda}\frac{\partial Q_\lambda}{\partial \lambda} = \frac{\int dr^N \left(\frac{\partial U_\lambda}{\partial \lambda}\right) \exp\left(-\beta\, U_\lambda\right)}{\int dr^N \exp\left(-\beta\, U_\lambda\right)} = \left\langle \frac{\partial U_\lambda}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda .$$

Soit finalement,

$$\Delta F_{\mathrm{TI}} = \int_0^1 \left\langle \frac{\partial U_\lambda}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda d\lambda \ . \tag{1.63}$$

La dérivée de U_λ par rapport à λ est calculée par la méthode des différences finies (voir section A.1) dans le sens direct ($+\delta\lambda$) et dans le sens indirect ($-\delta\lambda$),

$$\left\langle \frac{\partial U_\lambda}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda = \left\langle \frac{U_{\lambda\pm\delta\lambda} - U_\lambda}{\delta\lambda} \right\rangle_\lambda . \tag{1.64}$$

La valeur de $\delta\lambda$ est choisie suffisamment faible ($\delta\lambda = 0.0001$) pour éviter le phénomène d'hystérésis entre les calculs effectués dans les sens direct et inverse.

La dérivée peut également être calculée à partir de $U_{\lambda+\delta\lambda}$ et $U_{\lambda-\delta\lambda}$, il s'agit du terme centré dont l'expression est

$$\left\langle \frac{\partial U_\lambda}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda,\,\mathrm{C}} = \left\langle \frac{U_{\lambda+\delta\lambda} - U_{\lambda-\delta\lambda}}{2\delta\lambda} \right\rangle_\lambda . \tag{1.65}$$

L'intégration sur les différentes valeurs de λ est ensuite effectuée de manière numérique

par la méthode des trapèzes.

La variation d'entropie est aussi calculée en utilisant le formalisme TI. En effet,

$$\Delta S = \int_0^1 \frac{\partial S_\lambda}{\partial \lambda} d\lambda \ . \tag{1.66}$$

Or,

$$F = U - TS = \langle U \rangle - TS \tag{1.67}$$

soit,

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_\lambda}{\partial \lambda} &= \frac{1}{T}\frac{\partial \langle U_\lambda \rangle_\lambda}{\partial \lambda} - \frac{1}{T}\frac{\partial F_\lambda}{\partial \lambda} \\ &= \frac{1}{T}\left[\frac{\partial}{\partial \lambda}\left(\frac{\int d\mathbf{r}^N U_\lambda \exp(-\beta U_\lambda)}{\int d\mathbf{r}^N \exp(-\beta U_\lambda)}\right) - \left\langle \frac{\partial U_\lambda}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda\right] \\ &= \frac{1}{k_B T^2}\left[\langle U_\lambda \rangle_\lambda \left\langle \frac{\partial U_\lambda}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda - \left\langle U_\lambda \frac{\partial U_\lambda}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda\right] \ . \end{aligned} \tag{1.68}$$

Finalement,

$$\Delta S = \frac{1}{k_B T^2}\int_0^1 \left[\langle U_\lambda \rangle_\lambda \left\langle \frac{\partial U_\lambda}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda - \left\langle U_\lambda \frac{\partial U_\lambda}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda\right] d\lambda \ . \tag{1.69}$$

1.2.2 Application aux monocouches électroactives

1.2.2.1 Processus de perturbation

Le processus que nous cherchons à modéliser par les méthodes de perturbation est l'oxydation du groupement ferrocène. Il s'agit d'augmenter progressivement la charge du groupement ferrocène de son état neutre à son état oxydé (charge +1) au cours de simulations successives et indépendantes, chacune des simulations étant associée à une valeur de charge différente. La charge du groupement ferrocène est caractérisée par le paramètre de couplage λ ; $\lambda = 0$ pour l'état neutre et $\lambda = 1$ pour l'état oxydé. Les charges partielles de tous les atomes du groupement ferrocène ainsi que celles des atomes des trois derniers groupements méthylènes de la chaine alkyle reliés au groupement ferrocène par des liaisons, des angles et des dièdres sont perturbées. Ces atomes sont représentés sur la figure 1.5.

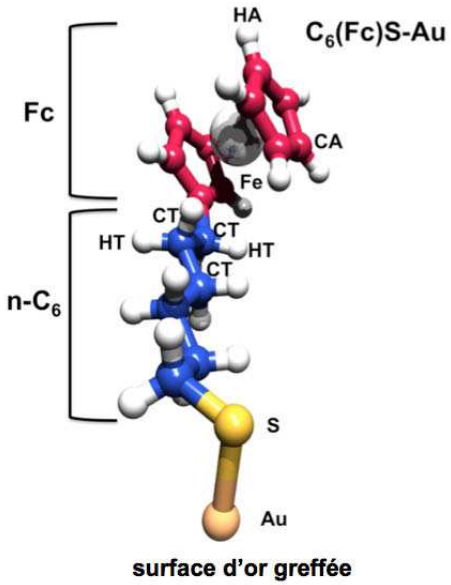


Figure 1.5 – Chaine ferrocenylhexanethiol et nomenclature des atomes perturbés.

La charge partielle q_i de chacun des atomes perturbés s'exprime en fonction du paramètre de couplage,

$$q_i(\lambda) = \lambda\, q_i(1) + (1-\lambda)\, q_i(0) \tag{1.70}$$

où $q_i(0)$ est la valeur de la charge partielle de l'atome i pour le ferrocène et $q_i(1)$ pour l'ion ferrocénium.

La méthode de la sommation d'Ewald utilisée pour le calcul des interactions électrostatiques impose l'électroneutralité de la cellule de simulation. Nous faisons donc disparaitre un ion sodium de l'électrolyte support présent dans la cellule de simulation au fur et à mesure de l'oxydation du ferrocène. De $\lambda = 0$ à $\lambda = 1$, la charge de l'ion ainsi que ses paramètres de Lennard-Jones (σ, ϵ) sont amenés à zéro. Ce cation est immobilisé dans la cellule de simulation à une position proche de la surface supérieure pour qu'il n'interagisse pas avec la monocouche. La boite de simulation et la position du cation sont représentées sur la figure 1.6.

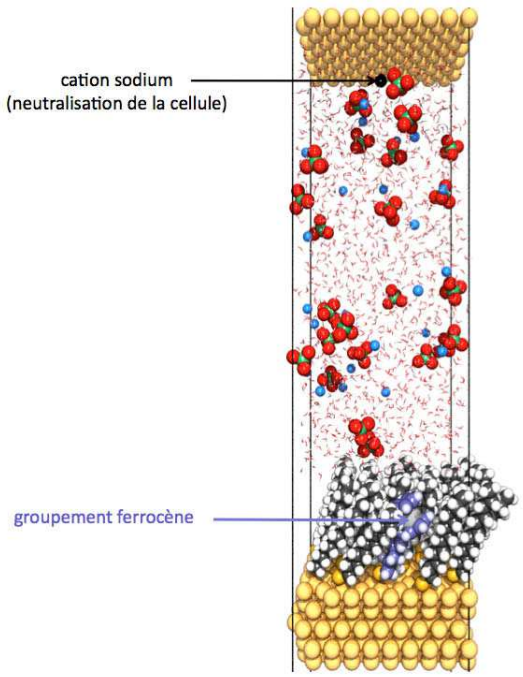


Figure 1.6 – Cellule de simulation du système $FcC_6S - /C_{12}S - Au$ dans une solution aqueuse de $NaClO_4$ 1 mol.L^{-1}. Le cation sodium que nous faisons disparaitre au cours de l'oxydation du ferrocène est représenté en noir. La chaine alkylferrocène est représentée en violet.

Les paramètres de Lennard-Jones associés à cet ion sodium sont obtenus à partir des valeurs à $\lambda = 0$ et $\lambda = 1$ en utilisant les lois de mélange suivantes,

$$\epsilon_{ij}(\lambda) = \lambda \left(\sqrt{(\epsilon_{ii}(1)\epsilon_{jj}} \right) + (1-\lambda) \left(\sqrt{(\epsilon_{ii}(0)\epsilon_{jj})} \right) \tag{1.71}$$

$$\sigma_{ij}(\lambda) = \lambda \left(\frac{\sigma_{ii}(1) + \sigma_{jj}}{2} \right) + (1-\lambda) \left(\frac{\sigma_{ii}(0) + \sigma_{jj}}{2} \right) \tag{1.72}$$

où i et j font référence aux atomes perturbés et non perturbés, respectivement.

Le processus de perturbation est décomposé en 15 simulations. Ces simulations sont espacées de $\Delta\lambda = 0.1$ de $\lambda = 0.0$ à $\lambda = 0.9$. Puis, du fait de la disparition d'un ion sodium, le processus est affiné de $\lambda = 0.9$ à $\lambda = 1.0$ avec $\Delta\lambda = 0.02$ pour éviter la divergence de l'énergie potentielle. Ces simulations supplémentaires ne peuvent être

utilisées pour le calcul de l'énergie libre qu'avec la méthode TI car le formalisme de la méthode FEP impose des états intermédiaires équidistants.

1.2.3 Comparaison avec l'expérience

Puisque les simulations sont réalisées dans l'ensemble NVT, nous accédons aux variations d'énergie libre (section 1.2.1). Cependant, il est possible d'assimiler cette variation d'énergie libre à une variation d'enthalpie libre en vérifiant que le produit pV reste constant entre l'état initial ($\lambda = 0$) et l'état final ($\lambda = 1$).

Du fait de la disparition d'un ion sodium lors du processus de perturbation, une contribution associée à l'enthalpie libre de solvatation de l'ion est incluse dans la valeur de la variation d'enthalpie libre calculée au cours de la transformation, ΔG^{calc}. La contribution de cet ion s'annule si l'on considère une différence de variation d'enthalpie libre entre deux systèmes A et B. Cette contribution est censée être identique dans chacun des systèmes si l'ion sodium est immobilisé au même endroit dans les cellules de simulation. Nous calculerons donc une différence de variation d'enthalpie libre entre les systèmes A et B, $\Delta\Delta G^{\text{calc}} = \Delta G^{\text{calc}}_{\text{B}} - \Delta G^{\text{calc}}_{\text{A}}$

La transformation que nous modélisons par simulation est la réaction d'oxydation du ferrocène tandis que le sens conventionnel pour l'expression des grandeurs rédox est celui de la réduction. La différence de variation d'enthalpie libre calculée $\Delta\Delta G^{\text{calc}}$ aura donc un signe opposé par rapport à l'enthalpie libre obtenue à partir des potentiel rédox de l'expérience $\Delta\Delta G^{\text{exp}}$.

Les équations 1.73 et 1.74 indiquent le signe de la grandeur calculée par rapport au sens conventionnel de l'expérience pour les systèmes A et B.

$$(\text{Fc}^+)_{\text{A}} + \text{e}^- \xrightarrow{-\Delta G^{\text{calc}}_{\text{A}}} (\text{Fc})_{\text{A}} \tag{1.73}$$

$$(\text{Fc}^+)_{\text{B}} + \text{e}^- \xrightarrow{-\Delta G^{\text{calc}}_{\text{B}}} (\text{Fc})_{\text{B}} \tag{1.74}$$

Le lien entre simulation et expérience se fait finalement par l'intermédiaire de la relation suivante,

$$\Delta\Delta G^{\,\mathrm{calc}} = -\Delta\Delta G^{\,\mathrm{exp}} = nF\left(E_{\mathrm{B}}^{0\,\prime} - E_{\mathrm{A}}^{0\,\prime}\right) = nF\Delta E^{0\,\prime} \tag{1.75}$$

avec $n = 1$, le nombre d'électrons échangé et F la constante de Faraday. $E_{\mathrm{A}}^{0\,\prime}$ et $E_{\mathrm{B}}^{0\,\prime}$ sont les potentiels de demi-vague associés à la réduction du ferrocène dans les systèmes A et B. Ces potentiels de demi-vague sont calculés en faisant la demi-somme des potentiels de pic anodique et cathodique sur les voltammogrammes. $\Delta E^{0\,\prime}$ correspond donc à la variation de ces potentiels rédox entre les systèmes A et B.

1.2.4 Comparaison des méthodes FEP et TI

Nous avons cherché à comparer les méthodes FEP et TI pour l'obtention des propriétés rédox de SAMs électroactives. Pour les deux méthodes, nous avons comparé la corrélation des composantes de l'enthalpie libre, le nombre de simulations nécessaire pour décomposer la transformation et la réversibilité du processus modélisé. Les calculs ont été fait dans le cas d'un système modèle. Il s'agit de la monocouche $\mathrm{FcC_6S} - /\mathrm{C_{12}S} - \mathrm{Au}$ en présence de l'électrolyte support $\mathrm{NaClO_4}$ 1 mol.L^{-1}. La cellule de simulation est représentée sur la figure 1.6. La description du système, le champ de forces utilisé ainsi que les conditions de simulation sont données dans l'annexe A.2.

1.2.4.1 Corrélation des termes d'enthalpie libre

Nous admettons dans un premier temps qu'il est possible de décomposer l'énergie libre totale en une somme de contributions ΔG_n.

Avec FEP,

$$\begin{aligned}
\Delta G_{\,\mathrm{FEP,tot}} &= -RT\sum_{i=1}^{N_f}\ln\left\langle\exp\left[-\beta\Delta U_{\lambda_i,\mathrm{tot}}(\mathbf{r}^N)\right]\right\rangle_{\lambda_i} &(1.76)\\
&= -RT\sum_{i=1}^{N_f}\ln\left\langle\exp\left[-\beta\sum_n\Delta U_{\lambda_i,n}(\mathbf{r}^N)\right]\right\rangle_{\lambda_i}\\
&\approx \sum_n\Delta G_{\mathrm{FEP},n} = -RT\sum_n\sum_{i=1}^{N_f}\ln\left\langle\exp\left[-\beta\Delta U_{\lambda_i,n}(\mathbf{r}^N)\right]\right\rangle_{\lambda_i} &(1.77)
\end{aligned}$$

tandis qu'avec TI,

$$\Delta G_{\mathrm{TI,tot}} = \int_0^1 \left\langle \frac{\partial \sum_n U_{\lambda,n}(\mathbf{r}^N)}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda d\lambda \tag{1.78}$$

$$\approx \sum_n \Delta G_{\mathrm{TI},n} = \sum_n \int_0^1 \left\langle \frac{\partial U_{\lambda,n}(\mathbf{r}^N)}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda d\lambda \ . \tag{1.79}$$

L'enthalpie libre totale est décomposée en $\Delta G_{\mathrm{Fc,R}}$, $\Delta G_{\mathrm{Na,R}}$, $\Delta G_{\mathrm{Na,LJ}}$, ΔG_{self}, ΔG_{excl}, ΔG_{K} et ΔG_{M_z}. Avec,

- $\Delta G_{\mathrm{Fc,R}}$, le terme de la sommation d'Ewald dans l'espace réel associé au ferrocène (équation 1.34) calculé en prenant en compte uniquement les atomes perturbés,
- $\Delta G_{\mathrm{Na,R}}$ et $\Delta G_{\mathrm{Na,LJ}}$, la contribution dans l'espace réel de la sommation d'Ewald et la contribution Lennard-Jones associées à la disparition de l'ion sodium durant le processus de perturbation (équations 1.34 et 1.27),
- ΔG_{self}, le terme d'auto-interaction de la sommation d'Ewald, calculé pour les atomes perturbés (équation 1.36),
- ΔG_{excl}, le terme de correction qui retranche les interactions des atomes liés aux atomes perturbés par des liaisons, angles et dièdres (équation 1.37),
- ΔG_{K} associé aux interactions électrostatiques calculées dans l'espace réciproque pour tous les atomes de la cellule de simulation (équation 1.33) et,
- ΔG_{M_z}, la correction du moment dipolaire de la cellule de simulation (équation 1.40).

Les valeurs des contributions d'enthalpie libre pour le système $\mathrm{FcC_6S-/C_{12}S-Au}$ sont présentées dans le tableau 1.1.

Nous comparons tout d'abord l'enthalpie libre totale ΔG_{tot} (équation 1.76 pour FEP et équation 1.78 pour TI) avec la somme des différentes contributions $\sum_n \Delta G_n$ (équation 1.77 pour FEP et équation 1.79 pour TI). La faible différence entre ces deux termes pour la méthode TI indique bien la possibilité de décomposer l'énergie totale en contributions. Par contre, pour FEP, une différence significative est obtenue. Ceci semble montrer une forte corrélation entre les contributions pour un espacement $\Delta\lambda$ de 0.1 entre les simulations. Lorsque la neutralité de la cellule de simulation n'est pas conservée durant le processus de perturbation, cette corrélation

Tableau 1.1 – Contributions d'enthalpie libre ($kJ.mol^{-1}$) pour le système $FcC_6S-/C_{12}S-Au$ calculées avec les méthodes FEP ($\Delta\lambda = 0.1$) et TI ($\delta\lambda = 0.0001$). Les résultats sont obtenus pour le processus d'oxydation du Fc dans les sens direct (d) et inverse (i). La valeur centrée (c) est obtenue à partir de la moyenne des valeurs directe et inverse.

	FEP_d	FEP_i	FEP_c	TI_f	TI_b	TI_c
$\Delta G_{Fc,R}$	0.93	−2.91	−0.99	−1.01	−1.01	−1.01
$\Delta G_{Na,R}$	316.5	389.9	353.3	344.0	343.9	344.0
$\Delta G_{Na,LJ}$	−242.8	−175.8	−209.3	−211.4	−211.6	−211.5
ΔG_{self}	194.1	194.6	194.4	194.3	194.5	194.4
ΔG_{excl}	17.0	17.2	17.1	17.7	17.7	17.7
ΔG_{K}	46.8	2.8	24.8	24.2	24.1	24.2
ΔG_{M_z}	−0.0052	−0.0052	−0.0052	−0.0052	−0.0052	-0.0052
$\sum_n \Delta G_n$	332.5	425.8	379.3	367.8	367.6	367.8
ΔG_{tot}	399.4	353.9	376.7	367.8	367.6	367.7

n'est pas observée. En effet, nous avions également réalisé des simulations sans faire disparaitre d'ion sodium au cours de la transformation pour observer l'effet de la charge de la cellule sur les propriétés des monocouches (voir annexe A.2.4). Dans ce cas, aucune contribution Lennard-Jones n'est mise en jeu. Ceci indique donc qu'avec la méthode FEP et $\Delta\lambda = 0.1$, les interactions Lennard-Jones et les interactions électrostatiques sont corrélées[96]. Des différences importantes sont obtenues pour les valeurs de ΔG avec la méthode FEP entre les sens direct et inverse pour les contributions $\Delta G_{Fc,R}$, ΔG_K, $\Delta G_{Na,R}$ et $\Delta G_{Na,LJ}$ tandis que TI permet une bonne réversibilité du processus. Les résultats obtenus avec FEP indiquent un mauvais recouvrement des espaces des phases de l'état de référence et de l'état perturbé. Les résultats obtenus avec FEP sont donc entachés d'importantes incertitudes et par conséquent, utiliser FEP avec une valeur de $\Delta\lambda$ de 0.1 ne respecte pas les critères de stabilité d'un calcul de perturbation.

1.2.4.2 Recouvrement des espaces des phases et réversibilité

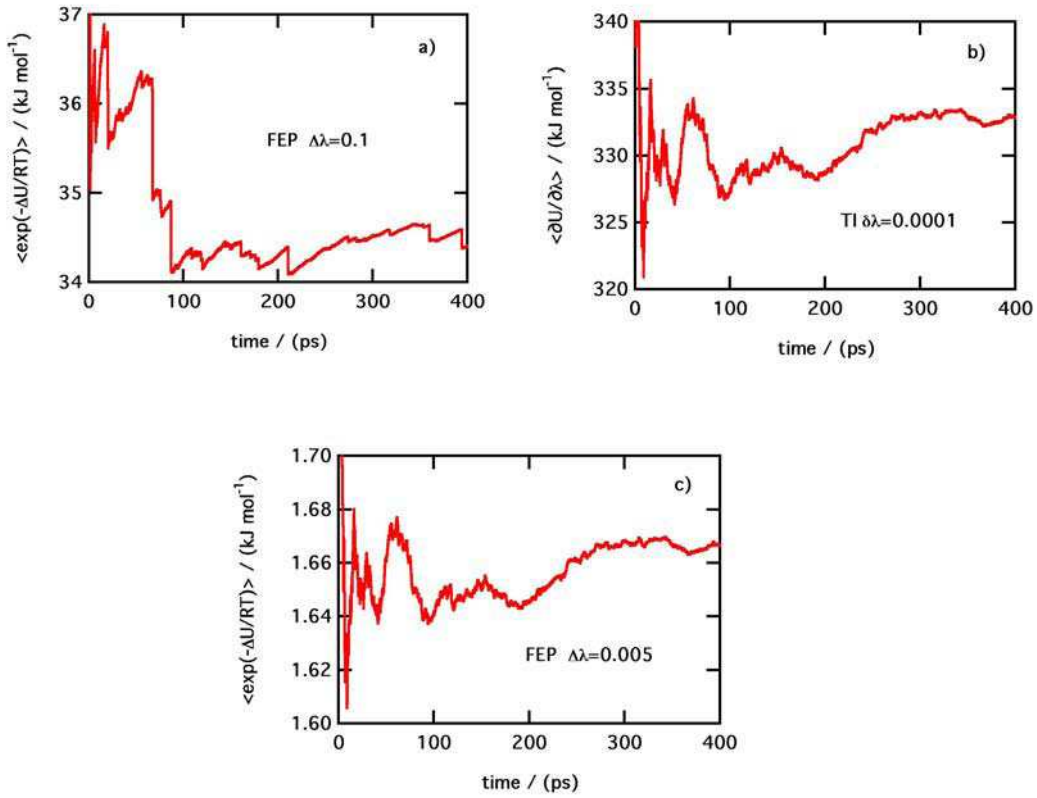


Figure 1.7 – Moyenne cumulée des termes $\exp(-\frac{\Delta U}{RT})$ pour FEP et $\frac{\partial U_\lambda}{\partial \lambda}$ pour TI en fonction du temps à $\lambda = 0.7$. Les résultats sont donnés pour a) FEP_d avec $\Delta\lambda = 0.1$, b) TI_c avec $\delta\lambda = 0.0001$ et c) FEP_d avec $\Delta\lambda = 0.005$.

Nous avons cherché à améliorer les résultats avec la méthode FEP afin de voir quel est le nombre de simulations qu'il faudrait utiliser pour obtenir la même précision qu'avec TI. La figure 1.7 représente la moyenne cumulée du terme $\exp(-\frac{\Delta U}{RT})$ pour FEP et du terme $\frac{\partial U_\lambda}{\partial \lambda}$ pour TI en fonction du temps. Avec FEP et $\Delta\lambda = 0.1$ (figure 1.7a), la courbe présente une allure en dents de scie indiquant des variations brusques de ΔU. Ceci montre un mauvais échantillonnage de l'espace des phase de l'état $\lambda+\Delta\lambda$ lorsque l'on simule l'état λ et une contribution importante d'évènements rares dans la moyenne du terme exponentiel. Lorsque la valeur de $\Delta\lambda$ est réduite à 0.005 (figure 1.7c) nous constatons que la courbe obtenue avec FEP suit la même allure que celle obtenue avec TI (figure 1.7b) ce qui traduit un meilleur recouvrement entre les espaces des phases de l'état de référence et de l'état perturbé.

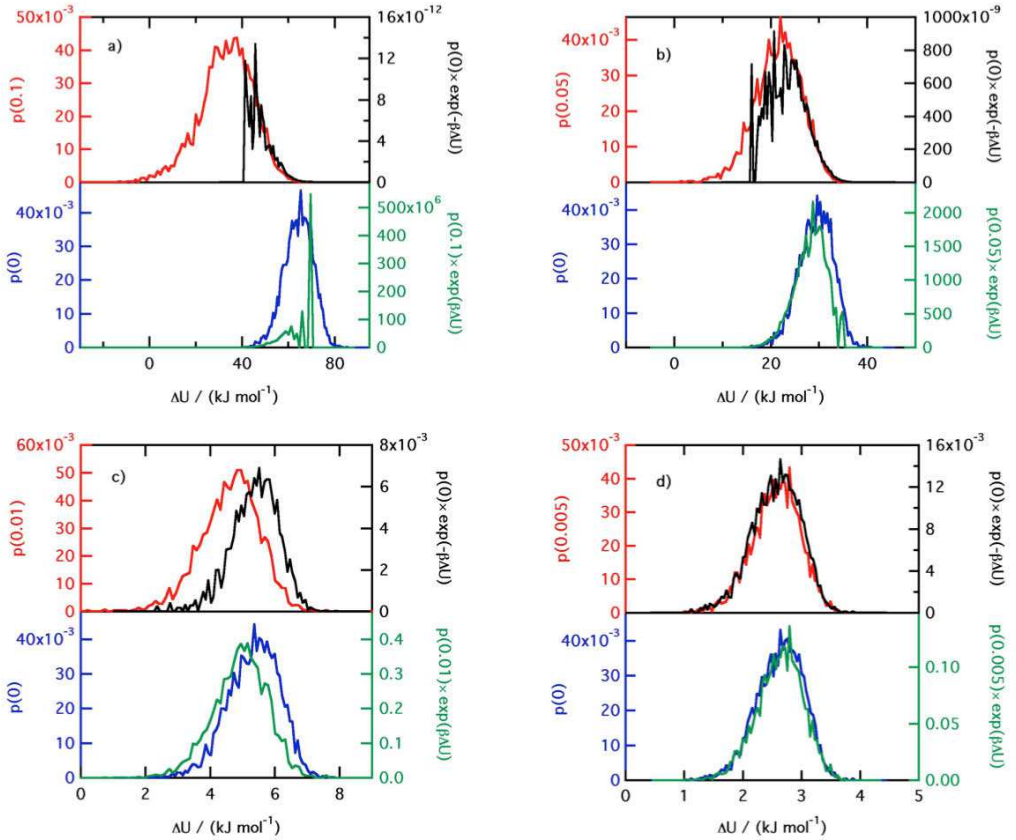


Figure 1.8 – Histogrammes des distributions de probabilité de ΔU et des intégrandes des équations 1.56 et 1.57 obtenus avec la méthode FEP avec a) $\Delta\lambda = 0.1$, b) $\Delta\lambda = 0.05$, c) $\Delta\lambda = 0.01$ et d) $\Delta\lambda = 0.005$. Les courbes sont relatives à l'axe de la même couleur.

La convergence de l'enthalpie libre n'est pas suffisante pour conclure sur le recouvrement des espaces des phases. Nous allons maintenant analyser le recouvrement des distributions[93,95] $P_\lambda(\Delta U)$ et $P_{\lambda+\Delta\lambda}(\Delta U)\exp(\beta\Delta U)$ ainsi que celui des distributions $P_{\lambda+\Delta\lambda}(\Delta U)$ et $P_\lambda(\Delta U)\exp(-\beta\Delta U)$ représentées sur la figure 1.8. D'après l'équation 1.61, les distributions $P_\lambda(\Delta U)$ et $P_{\lambda+\Delta\lambda}(\Delta U)\exp(\beta\Delta U)$ mais aussi $P_{\lambda+\Delta\lambda}(\Delta U)$ et $P_\lambda(\Delta U)\exp(-\beta\Delta U)$ doivent différer uniquement par facteur multiplicatif. La figure 1.8 représente la superposition de ces distributions pour différentes valeurs de $\Delta\lambda$. Sur les graphiques a et b correspondant respectivement à $\Delta\lambda = 0.1$ et $\Delta\lambda = 0.05$, les distributions ne sont pas proportionnelles et présentent des formes différentes. Avec $\Delta\lambda = 0.05$ (figure 1.8b), un meilleur recouvrement est constaté pour les distributions de la partie basse du graphique alors que celles de la partie haute présentent

une zone de non recouvrement aux basses énergies. Avec $\Delta\lambda = 0.01$ (figure 1.8c), les distributions échantillonnent quasiment les mêmes valeurs d'énergie. Nous noterons seulement un léger décalage des maxima de l'ordre de 0.5 kJ.mol^{-1}. Pour $\Delta\lambda = 0.005$ (figure 1.8d) les distributions se superposent parfaitement. Ceci montre clairement que pour des valeurs de $\Delta\lambda$ trop importantes certaines parties de l'espace des phases ne sont jamais échantillonnées. Le nombre d'états intermédiaires utilisé pour décrire la totalité du processus de perturbation doit être augmenté de façon à obtenir des distributions d'énergie plus étroites. La variance des distributions doit être de l'ordre de 1-2 RT[93,95] pour avoir une estimation fiable de l'enthalpie libre. A 298 K, $RT = 2.478$ kJ.mol^{-1} or avec $\Delta\lambda = 0.05$, la variance de la distribution $P_0(\Delta U)$ est de 12.4 kJ.mol^{-1} alors qu'avec $\Delta\lambda = 0.01$, la variance de la distribution $P_0(\Delta U)$ n'est plus que de 0.8 kJ.mol^{-1}.

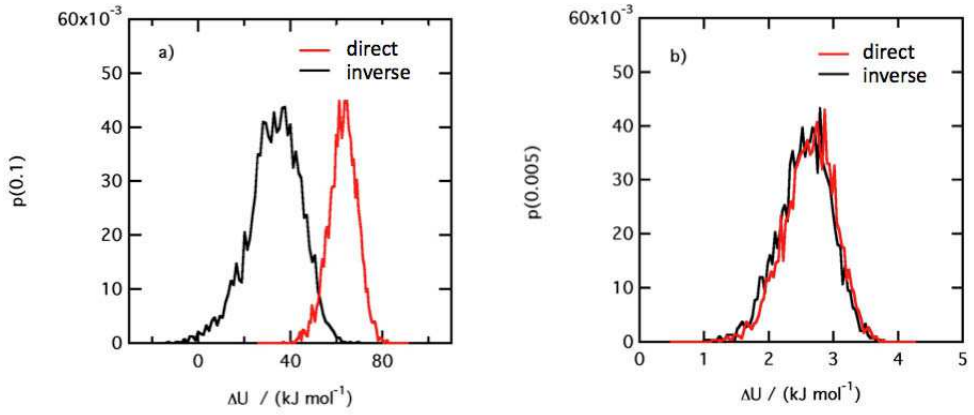


Figure 1.9 – Histogrammes des distributions de probabilité de ΔU dans les sens direct et inverse à partir d'un même état λ avec a) $\Delta\lambda = 0.1$ et b) $\Delta\lambda = 0.005$.

De plus, la figure 1.9 montre que l'augmentation du nombre de fenêtres de simulation améliore également la réversibilité du processus lorsque l'on perturbe dans les sens direct et inverse un même état λ. En effet, nous observons dans ce cas un parfait recouvrement des distributions de probabilité de ΔU avec $\Delta\lambda = 0.005$ (figure 1.9b) alors que celui-ci est faible avec $\Delta\lambda = 0.1$ (figure 1.9a).

Tableau 1.2 – Contributions d'enthalpie libre ($kJ.mol^{-1}$) calculées avec TI et FEP entre $\lambda = 0$ et $\lambda = 0.1$ avec $\Delta\lambda_{FEP} = 0.01$ et entre $\lambda = 0$ et $\lambda = 0.05$ avec $\Delta\lambda_{FEP} = 0.005$. Pour TI, seule la valeur centrée (TI_c) est donnée. Les indices d, i et c font référence aux valeurs directes, inverses et centrées, respectivement.

		TI_c	FEP_d	FEP_i	FEP_c
$\Delta\lambda_{FEP} = 0.01$	$\Delta G_{Fc,R}$	2.2	2.2	2.2	2.2
	$\Delta G_{Na,R}$	38.2	37.9	38.4	38.2
	$\Delta G_{Na,LJ}$	−36.4	−36.8	−36.0	−36.4
	ΔG_{self}	39.3	39.3	39.3	39.3
	ΔG_{excl}	8.9	8.9	8.9	8.9
	ΔG_{K}	−0.9	−0.7	−1.1	−0.9
	ΔG_{M_z}	−0.001	−0.001	−0.001	−0.001
	$\sum_n \Delta G_n$	51.3	50.7	51.6	51.2
	ΔG_{tot}	51.3	51.4	51.1	51.3
$\Delta\lambda_{FEP} = 0.005$	$\Delta G_{Fc,R}$	1.2	1.2	1.2	1.2
	$\Delta G_{Na,R}$	18.9	18.9	19.0	19.0
	$\Delta G_{Na,LJ}$	−18.6	−18.7	−18.5	−18.6
	ΔG_{self}	20.2	20.2	20.2	20.2
	ΔG_{excl}	4.6	4.6	4.6	4.6
	ΔG_{K}	−0.6	−0.5	−0.6	−0.6
	ΔG_{M_z}	−0.0005	−0.0005	−0.0005	−0.0005
	$\sum_n \Delta G_n$	25.8	25.7	25.9	25.8
	ΔG_{tot}	25.8	25.8	25.7	25.8

Les contributions ΔG_n ainsi que ΔG_{tot} et $\sum_n \Delta G_n$ obtenues avec $\Delta\lambda = 0.01$ et $\Delta\lambda = 0.005$ sont reportées dans le tableau 1.2 pour seulement une partie du processus de perturbation (λ allant de 0 à 0.1 pour $\Delta\lambda = 0.01$ et de 0 à 0.05 pour $\Delta\lambda = 0.005$) afin de réduire le temps de simulation. Nous pouvons remarquer que les valeurs centrées sont exactement les mêmes avec TI et FEP mais que la réversibilité est améliorée avec $\Delta\lambda = 0.005$. En effet, dans ce cas, des valeurs identiques sont obtenues lorsque l'on réalise la perturbation dans le sens direct ou inverse. Nous

notons également que la somme des différentes contributions est égale à la contribution totale indiquant une décorrélation des contributions. Cela signifie que pour cette valeur de $\Delta\lambda$, la décomposition en contributions donne des termes qui ne sont pas dépendants du chemin réactionnel.

1.2.4.3 Nombre de fenêtres nécessaire

Finalement, avec la méthode FEP, 101 simulations ($\Delta\lambda = 0.01$) et une dynamique totale du système d'environ 0.1 μs sont requises pour réaliser l'ensemble du processus d'oxydation du ferrocène et obtenir une valeur fiable d'enthalpie libre contre seulement 11 simulations avec TI. Pour avoir la même précision de calcul qu'avec TI, ce nombre de simulations doit être augmenté jusqu'à 201 ($\Delta\lambda = 0.005$), ce qui représente un temps de calcul CPU de 5 mois à comparer à seulement 10 jours avec TI. En conclusion, la méthode TI est bien plus performante que la méthode FEP en terme de coût de calcul pour l'étude de systèmes hétérogènes tels que les SAMs. Par la suite, les calculs d'enthalpie libre seront donc réalisés avec la méthode TI.

1.3 Calcul de grandeurs thermodynamiques d'association

Notre objectif est de comparer l'association en phase homogène et en phase hétérogène entre une molécule invitée et une molécule de β-CD. Pour cela, il nous faut obtenir les grandeurs thermodynamiques d'association $\Delta_r G^0$, $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ dans chacun des cas. Ces grandeurs peuvent être calculées à partir du profil d'enthalpie libre (potentiel de force moyenne) en fonction de la distance de séparation entre les deux molécules. Dans ce qui suit, nous allons donc détailler les méthodes permettant d'accéder au potentiel de force moyenne (PMF), puis nous détaillerons le calcul des grandeurs thermodynamiques d'association.

1.3.1 Potentiel de force moyenne

1.3.1.1 Définition

Dans un système à N particules, le potentiel de force moyenne $\mathcal{W}(r_{12})$ correspond au potentiel d'interaction entre deux particules 1 et 2 maintenues à une distance r_{12} l'une de l'autre indépendamment de la position des $N-2$ autres particules.

Le potentiel de force moyenne permet donc de connaitre le profil d'interaction en fonction de la distance de séparation entre deux particules. Son expression peut être obtenue à partir de celle de la fonction de distribution radiale[97,98] ,

$$\mathcal{W}(r_{12}) = -k_B T \ln g(r_{12}) \tag{1.80}$$

où $g(r_{12})$ est la fonction de distribution radiale représentant la probabilité de trouver les particules 1 et 2 à la distance r_{12} par rapport à la distribution du gaz idéal.

Par conséquent, d'après l'expression de la fonction de distribution radiale dans l'ensemble isobarique-isothermique (NpT),

$$\mathcal{W}(r_{12}) = -k_B T \ln \left[\frac{\int dV \exp\left(-\beta p V\right) \int\int d\vec{r_3}...d\vec{r_N} d\vec{p_3}...d\vec{p_N} \exp(-\beta \mathcal{H})}{\int dV \exp\left(-\beta p V\right) \int\int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \exp(-\beta \mathcal{H})} \right] + C \tag{1.81}$$

où C est une constante.

Cependant, cette relation n'est utilisable que s'il est possible d'échantillonner un nombre suffisamment grand de distances r_{12} au cours de la simulation. Or, dans le cas de l'étude de l'association entre deux molécules dans un solvant, seule la distance d'équilibre sera échantillonnée. Il faut donc contraindre la distance r_{12} et réaliser des simulations successives pour différentes valeurs de r_{12}. Ceci permet alors d'accéder à un nombre de valeurs r_{12} suffisamment important et ainsi modéliser au mieux le trajet réactionnel de l'association. Le calcul de $\mathcal{W}(r_{12})$ se fera avec les méthodes de perturbation thermodynamique et la méthode de la force contrainte.

1.3.1.2 Méthodes de perturbation

Dans l'ensemble NpT, l'enthalpie libre a pour expression,

$$G = -k_B T \ln Q_{NpT}. \tag{1.82}$$

La fonction de partition dans l'ensemble NpT est définie par,

$$Q_{NpT} = \frac{1}{h^{3N} V N!} \int dV \exp\left(-\frac{pV}{k_B T}\right) \int\int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \exp\left(-\frac{\mathcal{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)}{k_B T}\right) . \tag{1.83}$$

Comme nous l'avons vu précédemment au paragraphe 1.2.1.1, en séparant l'opérateur hamiltonien en un terme d'énergie cinétique et un terme d'énergie potentielle, la fonction de partition peut s'écrire en fonction de la longueur d'onde de de Broglie, ce qui conduit à,

$$Q_{NpT} = \frac{1}{\Lambda^{3N} V N!} \int dV \exp\left(-\frac{pV}{k_B T}\right) \int d\mathbf{r}^N \exp\left(-\frac{U(\mathbf{r}^N)}{k_B T}\right). \tag{1.84}$$

Dans le cas où nous appliquons une contrainte de distance entre deux particules et en faisant l'approximation[99] que l'échantillonnage de l'espace des phases non contraint n'est pas affecté par la présence de la contrainte alors,

$$d\phi = d\tau' + d\tau \tag{1.85}$$

avec, $d\phi = d\vec{r_1} \ldots d\vec{r_N}\, d\vec{p_1} \ldots d\vec{p_N}$ l'élément de volume dans l'espace des phases total, $d\tau' = d\vec{r_1} d\vec{r_2}\, d\vec{p_1} d\vec{p_2}$ l'élément de volume dans l'espace des phases contraint et $d\tau = d\vec{r_3} \ldots d\vec{r_N}\, d\vec{p_3} \ldots d\vec{p_N}$ l'élément de volume dans l'espace des phases non contraint.

Dans ce cas, l'enthalpie libre dans l'espace des phases total peut s'écrire,

$$G(\phi) = G(\tau') + G(\tau) \tag{1.86}$$

et donc, dans l'espace contraint,

$$G(\tau') = G(r_{12}) = G(\phi) - G(\tau) \tag{1.87}$$

$$= -k_B T \ln \left[\frac{\int dV \exp\left(-\beta p V\right) \int d\phi \exp(-\beta \mathcal{H})}{\int dV \exp\left(-\beta p V\right) \int d\tau \exp(-\beta \mathcal{H})} \right]. \tag{1.88}$$

Par conséquent, d'après l'équation 1.81,

$$G(r_{12}) = -\mathcal{W}(r_{12}) + C\ . \tag{1.89}$$

Le profil de potentiel de force moyenne est obtenu en sommant toutes les contributions locales pour chaque distance de séparation à partir d'un point de référence. D'après la relation 1.89, le profil obtenu correspond à une mesure de la différence d'enthalpie libre en fonction de la coordonnée de réaction. Le potentiel de force

moyenne peut donc être calculé par les méthodes de perturbation FEP et TI introduites au paragraphe 1.2.1. En effet, dans l'ensemble statistique NpT, en partant de la relation 1.82, ces méthodes donnent directement accès à la variation d'enthalpie libre.

Pour l'étude du processus d'association, la variable perturbée est la distance de séparation d entre les deux molécules et celle-ci peut être exprimée en fonction du paramètre de couplage λ selon la relation,

$$d(\lambda) = (1 - \lambda)\, d(0) + \lambda\, d(1) \tag{1.90}$$

avec $d(0)$ et $d(1)$ les distances de séparation maximale et minimale, respectivement.

Le chemin réactionnel entre $d(0)$ et $d(1)$ est divisé en N_f fenêtres correspondant à N_f distances de séparation. La grandeur $\mathcal{W}(d(\lambda))$ correspond à la contribution locale du PMF à la distance de séparation $d(\lambda)$. La différence d'enthalpie libre est considérée comme nulle à la distance de séparation maximale, ce qui conduit à $\mathcal{W}(d(0)) = 0$. Le profil de potentiel de force moyenne est obtenu en sommant chacune des contributions locales à partir de ce point de référence.

Si nous notons k le micro-état correspondant à l'état dissocié ($\lambda = 0$), alors

$$\begin{aligned}
&G(k) = -\mathcal{W}(k) + C = C \\
&\Delta G(k) = G(k+1) - G(k) = G(k+1) - C = -\mathcal{W}(k+1) \\
&\Delta G(k+1) = G(k+2) - G(k+1) = -\mathcal{W}(k+2) + \mathcal{W}(k+1) = -\mathcal{W}(k+2) - \Delta G(k)
\end{aligned}$$

$$\Rightarrow \quad -\mathcal{W}(k+2) = \Delta G(k) + \Delta G(k+1)$$

$$\Rightarrow \quad \mathcal{W}(k) = -\sum_{n=1}^{k-1} \Delta G(n)$$

$$\Rightarrow \quad \mathcal{W}(r(\lambda_i)) = -\sum_{j=0}^{i-1} \Delta G(\lambda_j) \tag{1.91}$$

En appliquant les relations établies au paragraphe 1.2.1 et en les transposant à l'ensemble statistique NpT, avec le formalisme FEP[100,101], nous obtenons

$$\mathcal{W}_{\mathrm{FEP}}(d(\lambda_i)) = -\sum_{j=1}^{i-1} \Delta G(\lambda_j) = -\sum_{j=1}^{i-1} -k_B T \ln \left\langle \exp\left[-\frac{U_{\lambda_j \pm \Delta\lambda}(\mathbf{r}^N) - U_{\lambda_j}(\mathbf{r}^N)}{k_B T} \right] \right\rangle_{\lambda_j} \tag{1.92}$$

et avec la méthode TI[100,101], cela conduit à

$$\mathcal{W}_{\mathrm{TI}}(d(\lambda)) = -\int_0^{\lambda} \left\langle \frac{\partial U_\lambda(\mathbf{r}^N)}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda d\lambda \ . \tag{1.93}$$

1.3.1.3 Méthode de la force contrainte

En prenant le gradient du potentiel de force moyenne par rapport à la position r_j d'un des deux atomes contraints ($j = 1$ ou 2), nous obtenons à partir de la relation 1.81,

$$\begin{aligned} -\vec{\nabla}_{r_j} \mathcal{W}(r_{12}) &= \frac{\int (-\vec{\nabla}_{r_j} U) \exp(-\beta U)\, d\vec{r_3}...d\vec{r_N}}{\int \exp(-\beta U)\, d\vec{r_3}...d\vec{r_N}} + \frac{\vec{\nabla}_{r_j} \int \exp(-\beta U)\, d\vec{r_1}...d\vec{r_N}}{\int \exp(-\beta U)\, d\vec{r_1}...d\vec{r_N}} \\ &= \frac{\int -\vec{\nabla}_{r_j} U \exp(-\beta U)\, d\vec{r_3}...d\vec{r_N}}{\int \exp(-\beta U)\, d\vec{r_3}...d\vec{r_N}} \ . \end{aligned} \tag{1.94}$$

En effet, le second terme de l'équation est nul car l'intégrale au numérateur est une fonction qui ne dépend plus des positions des atomes. $-\vec{\nabla}_{r_j} U$ correspond à la force exercée par l'ensemble des N atomes du système sur l'atome j. La fonction de partition dans l'ensemble contraint étant la suivante,

$$Q^c_{NpT} = \frac{1}{\Lambda^{3N} V N!} \int dV \exp\left(-\frac{pV}{k_B T}\right) \int \exp\left(-\frac{U(\mathbf{r}^N)}{k_B T}\right) d\vec{r_3}...d\vec{r_N} \tag{1.95}$$

la relation 1.94 s'écrit,

$$-\vec{\nabla}_{r_j}\mathcal{W}(r_{12}) = \langle -\vec{\nabla}_{r_j}U\rangle_c = \langle \vec{F}_j\rangle_c \ . \tag{1.96}$$

Cette relation montre que la moyenne de la force contrainte dérive du potentiel de force moyenne. La méthode de la force contrainte consiste donc à déterminer cette force puis à l'intégrer pour obtenir le potentiel de force moyenne,

$$\mathcal{W}(r_{12}) = \int_{\vec{r_1}}^{\vec{r_2}} \langle \vec{F}_j\rangle_c \ d\vec{r_j} \ . \tag{1.97}$$

1.3.1.4 Algorithme de contrainte SHAKE

Au cours de la simulation, la distance entre les deux molécules est maintenue contrainte avec l'algorithme SHAKE[102]. La procédure comporte plusieurs étapes :

- les deux molécules sont déplacées en intégrant les équations du mouvement avec l'algorithme Verlet-Leapfrog sans tenir compte de la contrainte,
- l'écart par rapport à la distance contrainte est évalué pour calculer la force contrainte à appliquer pour corriger la distance,
- la distance corrigée est calculée, si celle-ci excède la tolérance imposée, l'étape précédente de correction est répétée.

L'expression de la force contrainte à l'ordre 1 est la suivante,

$$\vec{F}_j = \frac{\mu}{2\Delta t^2}\frac{d^2 - d'^2}{\vec{d^0}\,.\,\vec{d'}}\vec{d} \tag{1.98}$$

où μ est la masse réduite, Δt est le pas de temps d'intégration, d est la distance contrainte, $\vec{d^0}$ est le vecteur associé à la distance de séparation entre les deux molécules avant le pas d'intégration et $\vec{d'}$ est le même vecteur après l'intégration des équations du mouvement sans contrainte.

Le schéma ci-dessous illustre la procédure SHAKE,

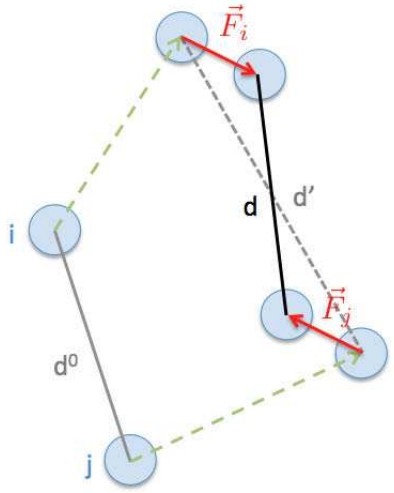


Figure 1.10 – Schéma illustrant l'algorithme SHAKE.

1.3.2 Détermination des grandeurs thermodynamiques

Les grandeurs thermodynamiques d'association ($\Delta_r G^0$, $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$) sont déterminées à partir du calcul de la constante d'association[103] adapté à une géométrie cylindrique. En effet, notre étude concerne un macrocycle présentant une géométrie cylindrique, la β-cyclodextrine (β-CD) (voir figure 1.11).

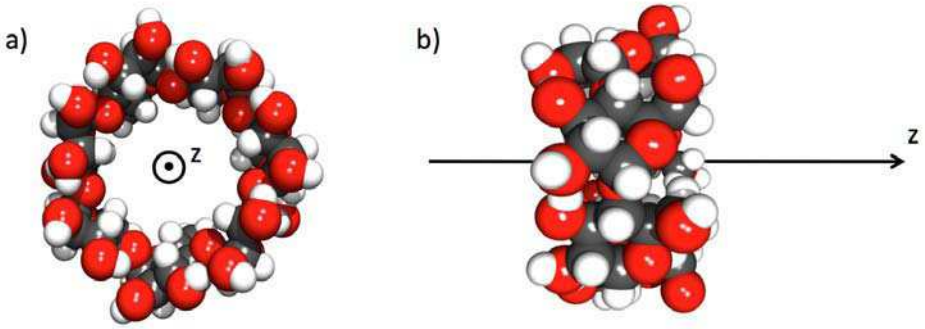


Figure 1.11 – Géométrie de la β-cyclodextrine a) vue de dessus et b) vue de côté.

Considérons dans un premier temps que les molécules hôte (A) et invitée (B) n'ont pas d'interaction. Les deux molécules sont associées et forment le complexe d'inclusion AB lorsque leurs centres de masse sont à une distance h_0 sur l'axe z. Cependant,

du fait de l'agitation thermique, cette distance d'équilibre h_0 peut fluctuer de Δh. Le volume accessible au centre de masse de la molécule B pour former un complexe est donc $\pi r_{\text{cyl}}^2 \Delta h$.

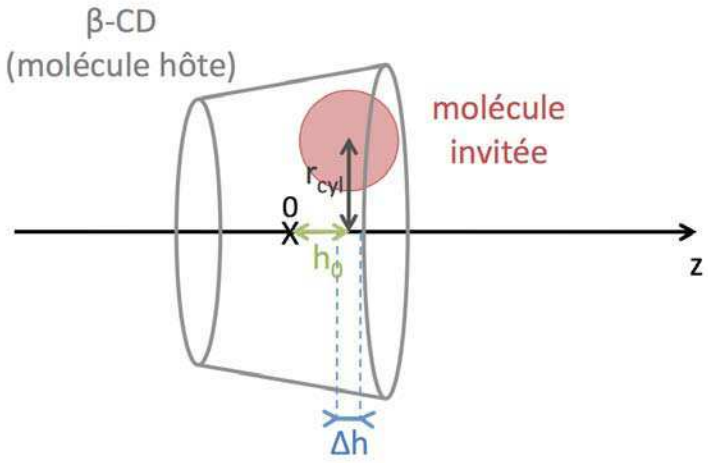


Figure 1.12 – Schéma représentant le volume accessible à la molécule invitée pour former un complexe avec la β-CD.

Soit un volume V de solution dans lequel la concentration en complexes est C_{AB}, la concentration en molécules hôtes est C_{A} et la concentration en molécules invitées est C_{B}. $\mathcal{N}$ étant le nombre d'Avogadro, le nombre de complexes AB formé est $\mathcal{N}VC_{\text{AB}}$. Le rapport du nombre de complexes $\mathcal{N}VC_{\text{AB}}$, sur le nombre de molécules B $\mathcal{N}VC_{\text{B}}$, peut être considéré comme étant égal au rapport du volume de l'espace disponible à B pour former un complexe avec A, sur le volume total V accessible aux molécules B. Nous avons alors la relation,

$$\frac{\mathcal{N}VC_{\text{AB}}}{\mathcal{N}VC_{\text{B}}} = \frac{\pi r_{\text{cyl}}^2 \Delta h \mathcal{N}VC_{\text{A}}}{V} \ . \tag{1.99}$$

Soit la constante d'association,

$$K = \frac{C_{\text{AB}}}{C_{\text{A}}C_{\text{B}}} = \pi r_{\text{cyl}}^2 \Delta h \mathcal{N} \ . \tag{1.100}$$

Considérons désormais que les molécules A et B ont un potentiel d'interaction $\mathcal{W}$. Dans ce cas, la constante d'association est multipliée par le facteur de Boltzmann $\exp(-\beta\mathcal{W})$ [103]. Nous avons alors,

$$K = \frac{C_{\mathrm{AB}}}{C_{\mathrm{A}} C_{\mathrm{B}}} = \pi r_{\mathrm{cyl}}^2 \Delta h \mathcal{N} \exp(-\beta\mathcal{W}) \ . \tag{1.101}$$

Il est possible de s'affranchir des approximations concernant la valeur de Δh en utilisant la relation,

$$K = \int \pi r_{\mathrm{cyl}}^2 \mathcal{N} \exp(-\beta\mathcal{W}(h)) dh \ . \tag{1.102}$$

Les autres grandeurs thermodynamiques sont déduites de l'expression de la constante d'association,

$$\begin{aligned} \Delta_r G^0 &= -k_B T \ln K \\ &= -k_B T \ln \left[\int \pi r_{\mathrm{cyl}}^2 \mathcal{N} \exp\left(-\beta\mathcal{W}(h)\right) dh \right] \end{aligned} \tag{1.103}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H^0 &= k_B T^2 \frac{d \ln K}{dT} \\ &= \frac{\int r_{\mathrm{cyl}}^2 \exp\left(-\beta\mathcal{W}(h)\right) dh}{\int r_{\mathrm{cyl}}^2 \mathcal{W}(h) \exp\left(-\beta\mathcal{W}(h)\right) dh} \end{aligned} \tag{1.104}$$

$$\begin{aligned} T\Delta_r S^0 &= \Delta_r H^0 - \Delta_r G^0 \\ &= \frac{\int r_{\mathrm{cyl}}^2 \exp\left(-\beta\mathcal{W}(h)\right) dh}{\int r_{\mathrm{cyl}}^2 \mathcal{W}(h) \exp\left(-\beta\mathcal{W}(h)\right) dh} \\ &\qquad + k_B T \ln \left[\int \pi r_{\mathrm{cyl}}^2 \mathcal{N} \exp\left(-\beta\mathcal{W}(h)\right) dh \right] \ . \end{aligned} \tag{1.105}$$

1.3.3 Mise en oeuvre du calcul de PMF

1.3.3.1 Méthodologie de simulation

Le logiciel DL_POLY permet de fixer la contrainte de distance entre les centres de masse des deux molécules avec l'algorithme SHAKE[102]. Cependant, étant donné la symétrie cylindrique de la β-CD, nous avons modifié le code DL_POLY de façon à pouvoir contraindre la distance h entre les deux molécules selon l'axe z de la cellule de simulation. Dans ce cas, les molécules sont alors libres de se déplacer dans le plan (x,y). Le potentiel de force moyenne est donc, dans ce cas, uniquement calculé selon l'axe z. Cela ne pose pas de problème lorsque la β-CD est greffée sur une surface car elle ne se déplace pas et reste alignée selon l'axe normal à la surface. Par contre, lorsque la β-CD est libre en solution, celle-ci est susceptible de tourner et son axe de révolution ne sera alors plus aligné avec l'axe z de la cellule de simulation. Afin de s'affranchir de ce problème, nous avons appliqué un potentiel harmonique extérieur sur les 7 atomes d'oxygène glucosidiques. La constante de force de ce potentiel extérieur est faible (k = 30 kJ.mol^{-1}.Å^{-2}), ce qui empêche la rotation et la translation de la β-CD mais pas sa déformation.

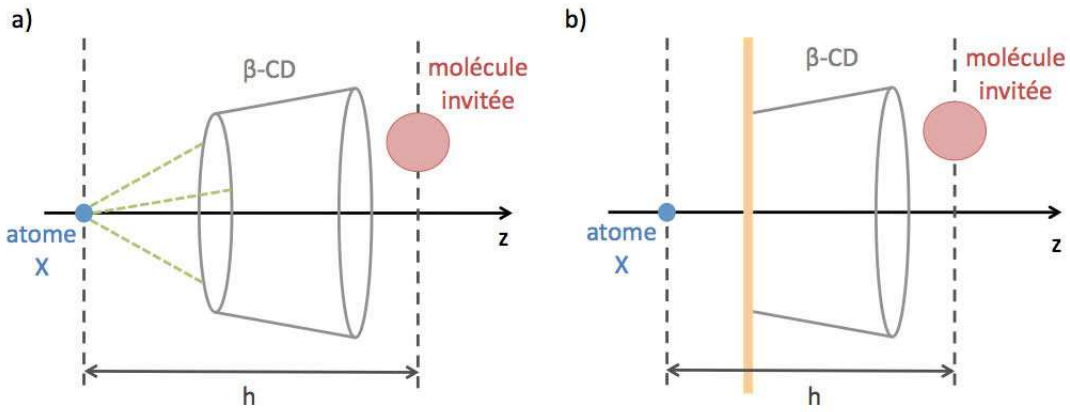


Figure 1.13 – Illustration du positionnement de l'atome X fictif servant de référence pour fixer la distance contrainte h sur l'axe z entre la β-CD et la molécule invitée a) pour le système libre et b) pour le système greffé.

A l'approche de $h = 0$, des problèmes de convergence de l'algorithme de contrainte apparaissent. Pour pouvoir échantillonner facilement des distances h faibles et situées

de part et d'autre du centre de masse de la β-CD, nous avons fait le choix de fixer la distance contrainte h non plus à partir du centre de masse de la β-CD, mais à partir d'un atome "fictif" X immobilisé d'un coté de la β-CD (figure 1.13). Dans le cas de la β-CD libre, cet atome est relié à trois atomes d'oxygène glucosidiques par un potentiel harmonique (k = 500 kJ.mol^{-1}.Å^{-2}). Ainsi, lorsque l'on contraint la distance h, la distance entre la β-CD et la molécule invitée est également fixée.

L'expression de la force contrainte donnée par la relation 1.98 et adaptée à une contrainte selon l'axe z devient,

$$\vec{F}_j = \frac{\mu}{2\Delta t^2} \frac{h^2 - h'^2}{\vec{h^0} \cdot \vec{h'}} \vec{h} \tag{1.106}$$

où $\vec{h^0}$ est la projection sur l'axe z du vecteur reliant les deux unités contraintes avant le pas d'intégration et $\vec{h'}$ est ce même vecteur à la fin du pas d'intégration non contraint.

Cette force dépendant de la masse des deux molécules à travers la masse réduite, nous avons donc donné à l'atome X la masse de la β-CD. Nous avons également vérifié que la position de l'atome X n'affectait pas l'allure de la courbe de PMF en comparant les courbes réalisées avec l'atome X placé sous la surface greffée et l'atome X situé au dessus de la surface fermant la cellule de simulation.

1.3.3.2 Comparaison des méthodes FEP et TI

Nous avons comparé le calcul de potentiel de force moyenne avec les méthodes FEP et TI dans le cas de l'association entre la β-CD libre et le ferrocèneméthanol (FcOH) en phase aqueuse (le protocole de simulation est détaillé dans l'annexe A.4). La perturbation de distance est de 10^{-4} Å avec TI et de 0.05 Å avec FEP. La figure 1.14 montre les courbes de PMF calculées dans les sens direct et inverse avec les deux méthodes. Nous remarquons que la méthode TI (figure 1.14a) donne une meilleure réversibilité que la méthode FEP (figure 1.14b). En effet, les courbes obtenues dans les sens direct et inverse sont parfaitement superposées avec TI alors que pour FEP nous notons un écart de 2.5 kJ.mol^{-1} sur la partie gauche de la courbe, une fois toutes les contributions locales sommées. Néanmoins, la figure 1.14c montre que les valeurs centrées obtenues avec les deux méthodes sont parfaitement coïncidentes.

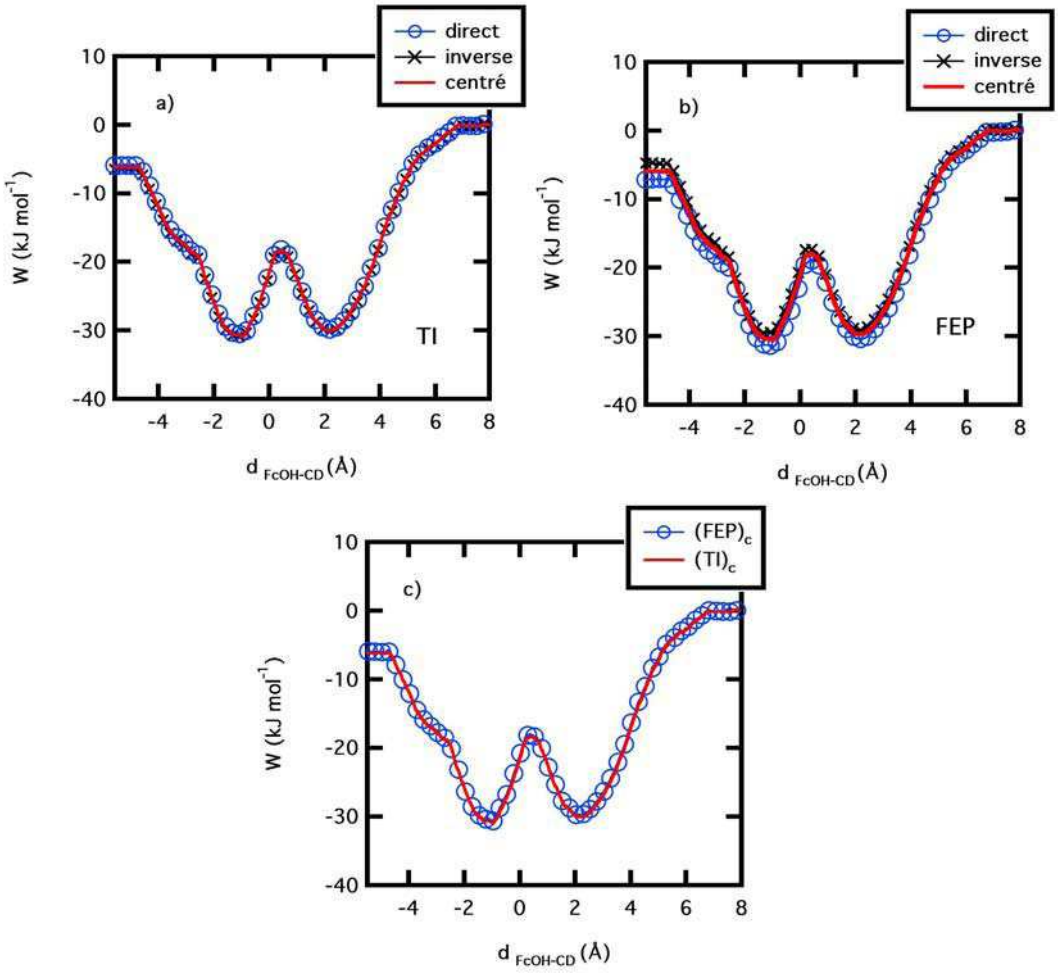


Figure 1.14 – Potentiel de force moyenne en fonction de la distance de séparation entre les centres de masse du ferrocèneméthanol et de la β-CD libre en phase aqueuse obtenu a) avec la méthode TI et b) avec la méthode FEP dans les sens direct et inverse. La valeur centrée est également donnée. Le graphique c) compare les valeurs centrées des deux méthodes.

Nous avons également comparé la décomposition des contributions de la courbe de PMF calculée par les méthodes FEP et TI. Sur la figure 1.15 sont reportées les contributions FcOH-CD et FcOH-H_2O obtenues avec chacune des méthodes.

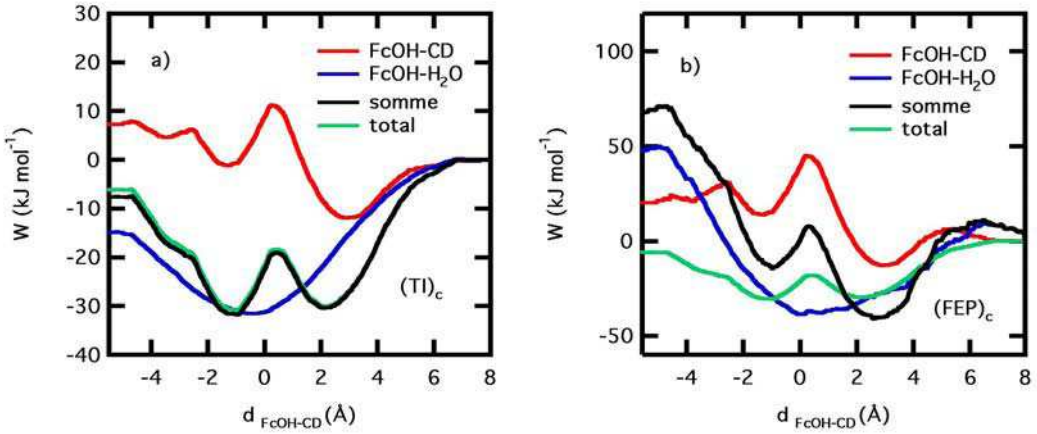


Figure 1.15 – Décomposition de la contribution totale de la courbe de PMF pour la β-CD libre en solution en contributions FcOH-β-CD et FcOH-H_2O calculée avec a) la méthode TI et b) la méthode FEP.

Pour la méthode TI (figure 1.15a), la somme des contributions (courbe noire) est parfaitement égale à la courbe de PMF calculée à partir de l'énergie totale (courbe verte). Au contraire, avec la méthode FEP (figure 1.15b), ceci n'est pas vérifié, traduisant une corrélation des contributions. L'approximation qui consiste à écrire le PMF total obtenu par la méthode FEP comme une somme de contributions (équation 1.107) n'est pas valide. L'utilisation de la méthode FEP ne peut donc pas nous donner accès aux différentes contributions.

$$\begin{aligned}\mathcal{W}_{\mathrm{FEP}} &= k_B T \sum_{j=1}^{i-1} \ln \left\langle \exp\left[-\frac{\Delta U_{\mathrm{tot}}(\mathbf{r}^N, \lambda_j)}{k_B T}\right]\right\rangle_{\lambda_j} = k_B T \sum_{j=1}^{i-1} \ln \left\langle \exp\left[-\frac{\sum_n \Delta U_n(\mathbf{r}^N, \lambda_j)}{k_B T}\right]\right\rangle_{\lambda_j} \\ &\approx k_B T \sum_{n} \sum_{j=1}^{i-1} \ln \left\langle \exp\left[-\frac{\Delta U_n}{k_B T}(\mathbf{r}^N, \lambda_j)\right]\right\rangle_{\lambda_j} . \end{aligned} \tag{1.107}$$

Finalement, le calcul de PMF a été mené avec la méthode TI afin de pouvoir décomposer les contributions et ainsi rationaliser le processus d'association.

1.3.3.3 Comparaison des méthodes TI et FC

Nous avons aussi comparé la méthode d'intégration thermodynamique (TI) avec celle de la force contrainte (FC) implémentée dans logiciel DL_POLY. En effet, avec

le logiciel DL_POLY, le calcul de la force contrainte est implémenté seulement dans cet ensemble. Pour cela, nous avons comparé les profils de PMF obtenus par ces deux méthodes dans le cas de l'association en phase aqueuse entre la β-CD greffée sur une surface et l'ion SO_4^{2-} d'une part (figure 1.16a) et l'ion ClO_4^- (figure 1.16b) d'autre part (le protocole de simulation est détaillé dans l'annexe A.7). Les incertitudes ont été calculées et sont voisines pour les deux méthodes. Sur les courbes nous avons donc reporté uniquement les incertitudes de la méthode FC pour plus de clarté. Nous constatons que les méthodes TI et FC donnent des courbes qui se superposent parfaitement pour chacun des anions étudiés.

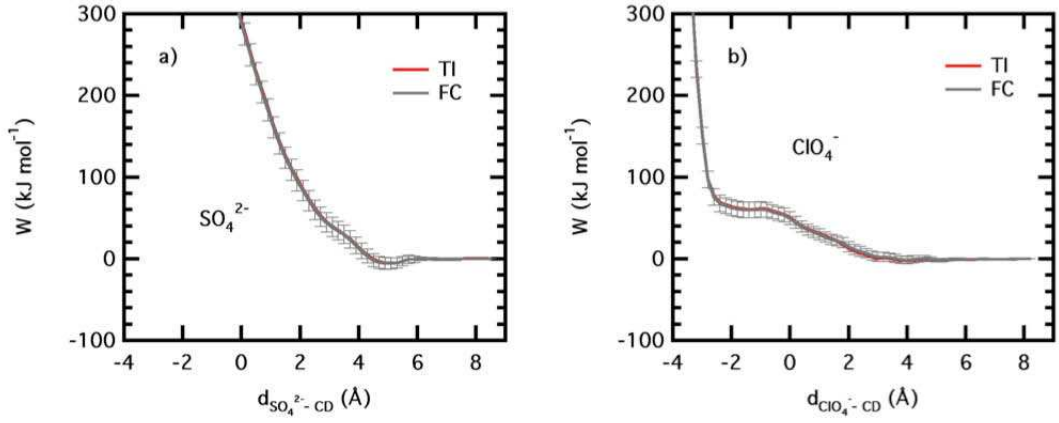


Figure 1.16 – Profils de PMF pour l'association entre la β-CD greffée et a) l'ion SO_4^{2-} et b) l'ion ClO_4^-.

1.4 Calculs d'incertitudes

Nous avons évalué les incertitudes statistiques sur l'enthalpie libre et le potentiel de force moyenne calculés avec la méthode TI (équation 1.63 et équation 1.93). L'incertitude sur la dérivée de l'énergie potentielle à λ donné est calculée en effectuant des moyennes par bloc[80,104],

$$\sigma_\lambda\left(\frac{\partial U}{\partial \lambda}\right) = \frac{1}{\sqrt{N}} \times \sqrt{\frac{1}{N-1}\sum_{n=1}^{N}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial \lambda}\right)_{\lambda,n} - \left\langle \frac{\partial U}{\partial \lambda}\right\rangle_\lambda\right]^2} \tag{1.108}$$

avec N le nombre de blocs considérés, $\left(\frac{\partial U}{\partial \lambda}\right)_{\lambda,n}$ la moyenne de la dérivée de l'énergie potentielle par rapport à λ sur les configurations du bloc n et, $\left\langle \frac{\partial U}{\partial \lambda}\right\rangle_\lambda$ la moyenne

calculée sur l'ensemble des configurations.

L'incertitude sur la grandeur intégrée sur l'ensemble du trajet réactionnel (enthalpie libre ou potentiel de force moyenne) est finalement obtenue par,

$$\sigma = \sqrt{\int_{\lambda=0}^{\lambda=1} \sigma_\lambda^2 \, d\lambda} \tag{1.109}$$

A titre d'exemple, pour l'enthalpie libre rédox du système $FcC_6S-/C_{12}S-Au$, nous obtenons une valeur de 368 ± 6 kJ.mol^{-1} en considérant une moyenne sur 5 blocs. Le nombre de blocs a été choisi de façon à ce que la grandeur calculée converge sur chacun des blocs. Cette incertitude de l'ordre de 2% peut varier selon les systèmes étudiés.
Pour l'association entre la β-CD libre et l'ion ClO_4^-, ce calcul d'incertitude conduit à $K = 0.3 \pm 0.1$, $\Delta_r G^0 = 2.9 \pm 1.0$ kJ.mol^{-1}, $\Delta_r H^0 = -2.2 \pm 1.6$ kJ.mol^{-1} et $T\Delta_r S^0 = -5.1 \pm 2.0$ kJ.mol^{-1}. Dans ce cas, les incertitudes sont importantes car les grandeurs d'association sont faibles.

1.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord rappelé les principes de base de la dynamique moléculaire et décrit les champs de forces utilisés pour la simulation des différents systèmes qui seront étudiés par la suite. La méthodologie utilisée pour simuler des systèmes hétérogènes a également été détaillée.

Puis, grâce aux méthodes de perturbation thermodynamique, nous avons montré comment accéder aux grandeurs rédox de monocouches électroactives. Il a été montré que la différence d'enthalpie libre rédox entre deux systèmes A et B était directement comparable à la variation de potentiel rédox expérimentale. Les méthodes de perturbation de l'énergie libre (FEP) et d'intégration thermodynamique (TI) ont été comparées. Nous avons pu voir que la méthode TI est plus avantageuse pour le calcul de propriétés rédox en milieu hétérogène car elle permet une décomposition de l'enthalpie libre totale en contributions, elle est réversible et beaucoup moins

coûteuse en temps de calcul.

Ensuite, les méthodes de perturbation et la méthode de la force contrainte (FC) permettant d'obtenir le profil de potentiel de force moyenne (PMF) au cours de l'association entre une molécule hôte et une molécule invitée ont été présentées. Le calcul des grandeurs thermodynamiques d'association $\Delta_r G^0$, $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ à partir du profil de PMF a été appliqué au cas d'une approche cylindrique entre deux molécules. En effet, l'objectif est de pouvoir, grâce à ces méthodes, étudier l'association avec la molécule de β-cyclodextrine présentant une géométrie cylindrique. Les méthodes TI et FEP ont à nouveau été comparées dans le cas de l'étude du processus d'association. Le formalisme TI est préféré car il donne la possibilité de décomposer le profil de PMF en contributions et permet ainsi de rationaliser le processus d'association. De même, les méthodes TI et FC ont été comparées, nous avons montré qu'elles donnent des profils de PMF équivalents avec la même précision.

Chapitre 2

Propriétés rédox de SAMs électroactives : effet de l'environnement

2.1 Contexte scientifique et objectifs 72

2.2 Effet de la nature de l'électrolyte 77

2.2.1 Introduction 77

2.2.2 Détermination de la variation d'enthalpie libre 78

2.2.3 Formation de paires d'ions 79

2.2.4 Désolvatation des anions 82

2.2.5 Contributions énergétiques 85

2.2.6 Résumé 87

2.3 Effet de la longueur des chaines alkylferrocènes 88

2.3.1 Introduction 88

2.3.2 Variations de propriétés rédox 89

2.3.3 Etude structurale 92

2.3.4 Résumé 94

2.4 Effet de la nature des groupements terminaux 95

2.4.1 Introduction 95

2.4.2 Description microscopique des monocouches 97

2.4.3 Détermination des propriétés rédox 106

2.4.4 Résumé 108

2.5 Conclusion 109

2.1 Contexte scientifique et objectifs

Ce chapitre présente les résultats obtenus pour l'étude de monocouches mixtes formées de chaines électroactives ferrocenylalcanethiols et de chaines diluantes alcanethiols greffées sur l'or. Dans la littérature, de nombreuses études montrent l'effet de l'environnement local du groupement ferrocène sur les propriétés rédox de ces monocouches. La forme et la position des vagues voltampérométriques obtenues par voltammétrie cyclique sont affectées par différents facteurs comme par exemple, la densité de greffage en espèce électroactive[105–107], la longueur relative des chaines électroactives et diluantes[48,105,108–110], la nature et la concentration de l'électrolyte support[43,48,108,109,111–114] ou encore, la nature des groupements terminaux présents sur les chaines diluantes[48,105,107,109,111,112,114–116].

Ainsi par exemple, il est bien connu que les films présentent un comportement électrochimique idéal lorsque la fraction molaire en espèce électroactive greffée sur la surface est faible. Ce comportement électrochimique idéal se traduit par un pic bien défini et parfaitement réversible sur les voltammogrammes. Par contre, lorsque cette fraction molaire augmente, une déformation des vagues voltampérométriques avec parfois l'apparition d'un second pic associé à l'oxydation du groupement ferrocène[107] est généralement observé. Pour illustrer ceci, les courbes de voltammétrie cyclique du système $FcC_{12}S-/C_{10}S-Au$ sont tracées en fonction de la densité de greffage sur la figure 2.1.

Pour expliquer ce phénomène, les électrochimistes ont émis différentes hypothèses et, notamment, qu'à partir d'une certaine densité de greffage, il existe une hétérogénéité à la surface. Les ferrocènes peuvent se trouver soit isolés, soit regroupés en ilots ("clusterisés"). Pour mieux comprendre ces effets observés à l'échelle macroscopique, il est indispensable d'avoir des informations sur ces systèmes à l'échelle microscopique. Dans ce contexte, la simulation moléculaire, qui permet d'accéder à une description atomique des systèmes, apparait alors comme une technique intéressante pour rationaliser les phénomènes observés expérimentalement.

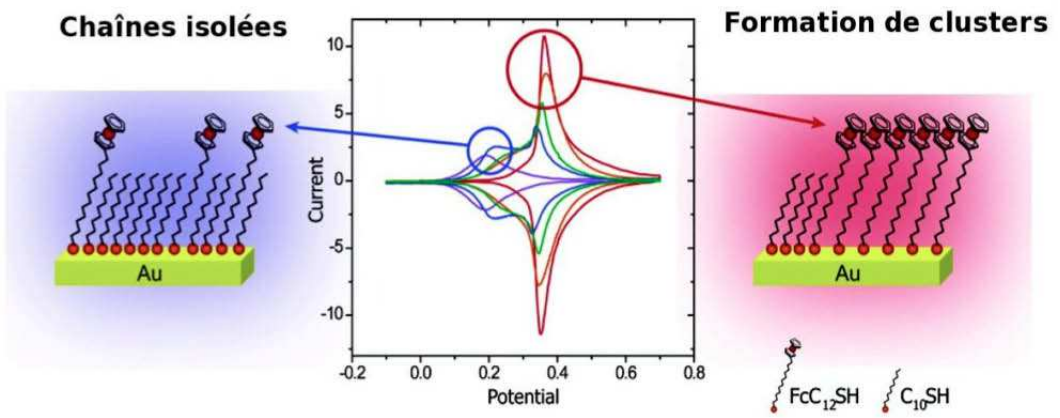


Figure 2.1 – Étude par voltammétrie cyclique du système $FcC_{12}S-/C_{10}S-Au$ en fonction de la densité de greffage[107].

Modéliser des systèmes hétérogènes nécessite des approches méthodologiques de simulation spécifiques. Au laboratoire, les premiers travaux sur ces systèmes ont consisté à mettre au point un protocole de simulation permettant l'étude de tels systèmes[86,117]. Celui-ci permet en particulier l'application des conditions périodiques à 3 dimensions dans le calcul des interactions électrostatiques malgré l'hétérogénéité de la densité locale du système selon la normale à la surface. Cette méthode a ainsi été utilisée pour étudier, dans un premier temps, l'effet de la densité de greffage en ferrocène sur les propriétés structurales et énergétiques des monocouches[118]. La simulation a permis de réaliser une étude structurale (profils de densité, distributions angulaires, positions des atomes) permettant de connaitre en détail l'organisation des chaines dans la monocouche en fonction de la densité de greffage. Il a été montré qu'à faible densité de greffage en espèce électroactive, l'assemblage des chaines alcanethiols est compact tandis qu'à forte densité de greffage, l'encombrement stérique du groupement ferrocène entraine une mobilité plus importante des chaines ferrocenylalcanethiols. Le caractère hétérogène des films à partir d'une certaine densité de greffage a été mis en évidence. Ces résultats ont été confirmés par une étude des contributions énergétiques entre les différents constituants du système (ferrocène-ferrocène, ferrocène-chaine et ferrocène-solvant).

Puis, cette méthodologie de simulation a été développée afin d'obtenir une description moléculaire en adéquation avec les conditions électrochimiques. Dans ce but, les monocouches ont été simulées sous leurs formes neutre (ferrocène) et oxydée

(ferrocénium) en présence d'un électrolyte support ($NaClO_4$ 1 mol.L^{-1}) de même nature et à la même concentration que dans les expériences[119,120]. Le fait de simuler les monocouches avant et après oxydation a permis, en première approximation, de modéliser le transfert électronique dans ces systèmes. L'étude des propriétés structurales de ces monocouches (profils de densité et distributions angulaires) a montré un changement conformationnel du groupement ferrocène à faible densité de greffage lors de son oxydation. L'analyse des contributions énergétiques a mis en évidence le rôle important de l'électrolyte support. Il a été observé notamment que de l'ion ClO_4^- reste à la surface de la monocouche pour former des paires d'ions avec les cations ferrocénium (Fc^+). Cette possibilité d'association induit, lors de l'oxydation, une réorganisation de la monocouche à faible densité de greffage, avec l'allongement des chaines ferrocenylalcanelthiols. Ce réarrangement est moins marqué à forte densité de greffage.

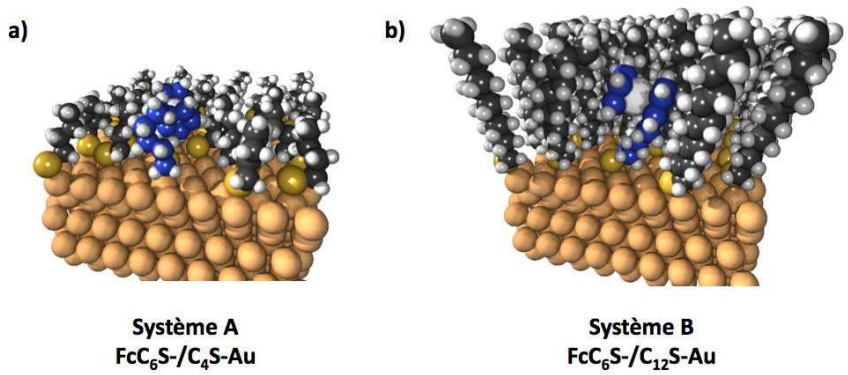


Figure 2.2 – Configurations représentant a) le système FcC_6S-/C_4S-Au (système A) et b) le système $FcC_6S-/C_{12}S-Au$ (système B).

Ensuite, pour démontrer le caractère prédictif des simulations, en plus d'apporter une description microscopique des systèmes, une méthodologie permettant le calcul de grandeurs thermodynamiques directement comparables aux potentiels rédox de l'expérience a été envisagée. Dans la littérature, des grandeurs rédox avaient déjà été obtenues par calcul DFT pour le ferrocène et différents métaux de transition[121]. Cependant, ces calculs de DFT étaient difficilement applicables aux SAMs qui sont des systèmes hétérogènes plus complexes. Une autre possibilité pour le calcul de grandeurs rédox était l'utilisation des méthodes de perturbation thermodynamique. Ces méthodes de physique statistique avaient déjà permis la détermination de la

variation du potentiel rédox de flavoprotéines en solution aqueuse par dynamique moléculaire[122] mais n'avaient encore jamais été appliquées pour obtenir des grandeurs rédox en milieu hétérogène. Nous avons donc choisi d'utiliser ces méthodes de perturbation thermodynamique pour calculer la différence d'enthalpie libre associée au processus rédox. Ces méthodes consistent à décomposer la réaction d'oxydation du groupement ferrocène en plusieurs étapes dont chacune correspond à un état d'équilibre du système. A chacun de ces états intermédiaires est associée une simulation. La perturbation du système consiste en l'augmentation progressive de la charge du groupement ferrocène, de son état neutre (Fc) à son état oxydé (Fc^+).

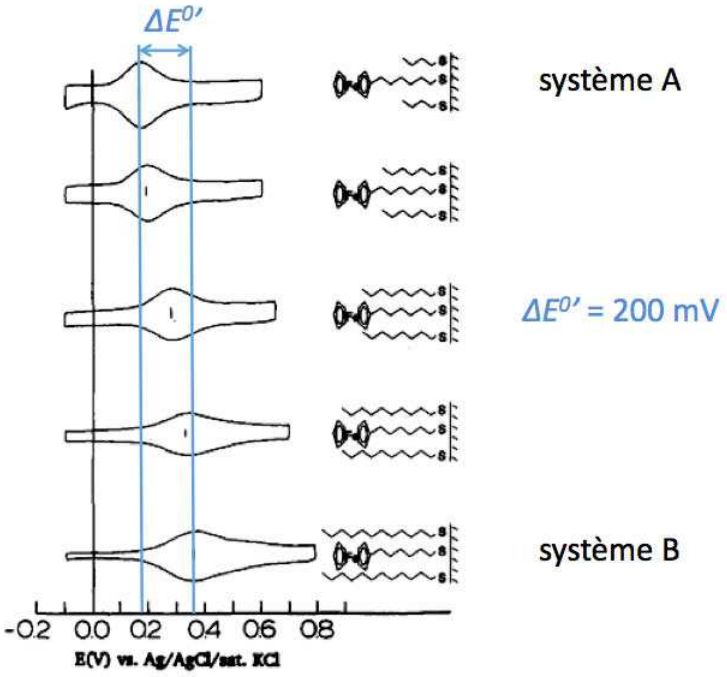


Figure 2.3 – Voltammogrammes du système FcC_6S-/C_nS-Au en fonction de la longueur des chaines diluantes[48].

Pour mettre au point cette méthodologie, deux systèmes dans lesquels le ferrocène se trouve dans des environnements très différents et qui présentent donc une différence de potentiel rédox significative, ont été simulés. Ces systèmes sont les monocouches FcC_6S-/C_4S-Au (système A) et $FcC_6S-/C_{12}S-Au$ (système B) qui sont parfaitement caractérisées au niveau électrochimique (figure 2.2). Rowe et Creager[48] ont montré une différence de potentiel rédox, $\Delta E^{0'} = E^{0'}_B - E^{0'}_A$, entre les système A et

B, de 200 mV. En effet, plus la longueur des chaines diluantes augmente et plus la vague associée à la réponse électrochimique du Fc se déplace dans le sens anodique (figure 2.3), traduisant ainsi une plus grande difficulté à oxyder le groupement Fc.

Les méthodes de perturbation thermodynamique nous ont permis de calculer une différence de variation d'enthalpie libre, $\Delta\Delta G^{\text{calc}}$, entre les systèmes A et B de 17 kJ.mol^{-1} à comparer à la valeur expérimentale, $\Delta\Delta G^{\text{exp}}$, de 19 kJ.mol^{-1}. Cette étude[123] a été complétée par une description microscopique détaillée des monocouches avant et après oxydation. Nous avons montré que la paire d'ions Fc^+/ClO_4^- est plus forte dans le système B dans lequel l'anion perchlorate s'insère à l'intérieur des chaines diluantes (figure 2.4). Parallèlement, il a été mis en évidence l'allongement de la chaine ferrocenylhexanethiol (en accord avec de nombreux résultats expérimentaux) afin de réduire le coup thermodynamique lié à la désolvatation de l'anion due à la formation de la paire d'ions.

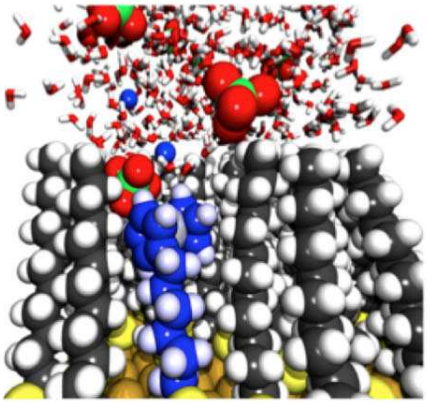


Figure 2.4 – Configuration du système B illustrant la formation de la paire d'ions entre le cation Fc^+ et l'anion ClO_4^- .

Durant ma thèse, nous avons appliqué cette méthodologie à l'étude de l'effet de la nature de l'électrolyte support sur le transfert électronique. Dans un premier temps, la simulation de systèmes modèles déjà étudiés expérimentalement a permis de tester les méthodes de simulation et les champs de forces utilisés tout en apportant une interprétation microscopique des résultats expérimentaux. Une fois la méthodologie validée, cela nous a permis d'envisager l'étude de nouveaux systèmes et de montrer le caractère prédictif des simulations. Nous avons ensuite examiné l'effet de la

longueur des chaines ferrocenylalcanethiols. Enfin, nous nous sommes interessés à l'influence de la nature des chaines diluantes à travers la simulation de systèmes avec des groupements de nature différente. Dans ce chapitre, tous les résultats obtenus pour l'étude de l'effet de l'environnement sur les propriétés rédox des SAMs sont présentés et discutés.

2.2 Effet de la nature de l'électrolyte

2.2.1 Introduction

La nature de l'électrolyte support utilisé pour faire les mesures électrochimiques affecte de manière significative le potentiel rédox des espèces électroactives immobilisées sur des surfaces. Ainsi, par voltammétrie cyclique il a été montré que la nature et la concentration en anions de l'électrolyte modifie la position et la forme des vagues voltampérométriques[43,48,108,111,112,114]. Par exemple, alors que la vague de potentiel associée à l'oxydation du ferrocène est étroite et réversible dans une solution de $HClO_4$ 1M, elle devient irréversible et présente un décalage anodique dans H_2SO_4 1M[111,112]. Dans la littérature, ce comportement a été attribué à la différence de stabilité de la paire d'ions formée lors de l'oxydation du ferrocène entre les anions de l'électrolyte et le groupement Fc^+.

Pour étudier cet effet de l'électrolyte, nous avons utilisé les méthodes de perturbation (voir section 1.2). Ces méthodes ont permis de calculer la variation de propriétés rédox entre les systèmes FcC_6S-/C_4S-Au (système A) et $FcC_6S-/C_{12}S-Au$ (système B) en fonction de l'électrolyte ($NaClO_4$, Na_2SO_4 et $NaPF_6$). Les signatures électrochimiques de ces systèmes étant connues avec $NaClO_4$ et Na_2SO_4, ceci a permis une comparaison directe avec nos calculs et une validation de la méthodologie de simulation. Cette étude a été complétée par une description structurale et énergétique des systèmes.

Plus précisément, l'objectif de ce travail était de répondre aux questions suivantes :

i) Les méthodes de perturbation thermodynamique permettent-elles de reproduire les faibles variations de propriétés rédox observées expérimentalement en fonction de l'électrolyte ?

ii) Comment la nature de l'anion modifie-t-elle les propriétés thermodynamiques des réactions rédox à l'interface ?

iii) Existe-t-il une corrélation entre la variation de propriétés rédox et la force de la paire d'ions ?

iv) Est-il possible de relier la capacité à former une paire d'ions et l'énergie d'hydratation des anions en solution ?

Les simulations ont été réalisées dans les mêmes conditions que les expériences, à savoir, une concentration en électrolyte de 1 mol.L^{-1} et une densité de greffage en ferrocène de 2.5×10^{-11} mol.cm^{-2}. Le protocole de simulation est décrit dans l'annexe A.2.

2.2.2 Détermination de la variation d'enthalpie libre

Nous avons montré précédemment (section 1.2.3) que les différences de variations d'enthalpie libre $\Delta\Delta G = \Delta G_{\mathrm{B}} - \Delta G_{\mathrm{A}}$ calculées par les méthodes de perturbation entre les systèmes A et B pouvaient être comparées aux résultats expérimentaux. Dans le tableau 2.1 sont regroupées les valeurs de $\Delta\Delta G^{\mathrm{calc}}$ calculées à partir des simulations. A partir de ces valeurs, nous avons alors estimé les valeurs de ΔE^{calc} correspondantes. Ces ΔE^{calc} sont alors directement comparable aux ΔE^{exp} de la littérature.

Tableau 2.1 – Différences de variations d'enthalpie libre calculées $\Delta\Delta G^{\mathrm{calc}}$ (kJ.mol^{-1}) en fonction de l'anion de l'électrolyte comparées aux valeurs expérimentales[48] de potentiel rédox $\Delta E^{\mathrm{exp}}_{\mathrm{redox}}$ (V). L'incertitude calculée sur les différences de propriétés rédox est de l'ordre de 35%.

	$\Delta\Delta G^{\mathrm{calc}}$	$\Delta E^{\mathrm{calc}}_{\mathrm{redox}}$	$\Delta E^{\mathrm{exp}}_{\mathrm{redox}}$
ClO_4^-	21 ± 8	0.22 ± 0.08	0.19
PF_6^-	23 ± 8	0.24 ± 0.08	
SO_4^{2-}	26 ± 9	0.27 ± 0.09	0.29

Nous remarquons que les valeurs de $\Delta\Delta G^{\mathrm{calc}}$ augmentent selon l'ordre $ClO_4^- < PF_6^- < SO_4^{2-}$. A ce stade, l'interprétation de ce résultat n'est pas évidente car il met en jeu une différence de variation d'enthalpie libre entre les deux systèmes A et B.

C'est pour expliquer cette tendance, que nous avons étudié en détail les propriétés structurales et énergétiques de ces systèmes.

2.2.3 Formation de paires d'ions

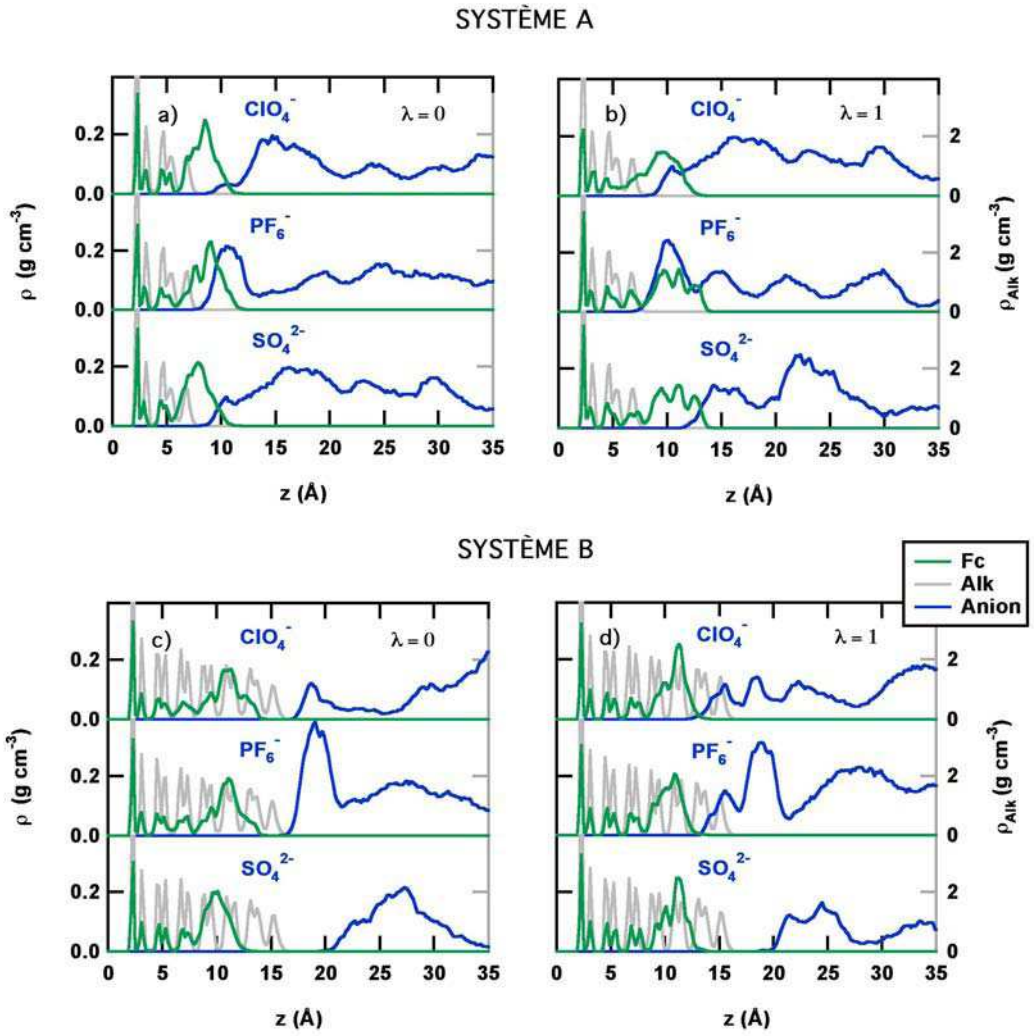


Figure 2.5 – Profils de masse volumique des chaines diluantes butanethiols, de la chaine ferrocenylhexanethiol et des anions en fonction de l'électrolyte selon la direction z normale à la surface dans le système A pour a) l'état neutre ($\lambda = 0$) et b) l'état oxydé ($\lambda = 1$). Les mêmes profils sont présentés pour le système B sur les graphiques c) et d).

Nous nous sommes concentrés sur la description microscopique des états neutre ($\lambda = 0$) et chargé ($\lambda = 1$) en fonction de la nature de l'électrolyte. Pour le système

A, les profils de masse volumique des chaines diluantes butanethiol (C_4S), ferrocenylhexanethiol (FcC_6S) et des anions selon la direction z normale à la surface sont représentés sur les figures 2.5a et 2.5b. La figure 2.5a montre les profils de densité à l'état neutre (Fc) tandis que la figure 2.5b présente ces profils à l'état oxydé (Fc^+). Les graphiques 2.5c et 2.5d reportent les mêmes profils pour le système B avec les chaines diluantes dodecanethiol. A $\lambda = 1$, nous observons une modification des profils des ions ClO_4^- et PF_6^- (figures 2.5b et 2.5d) par rapport à $\lambda = 0$ dans les deux systèmes. Ils sont décalés vers le cation Fc^+ indiquant une plus grande interaction avec celui-ci, avec la formation probable d'une paire d'ions entre Fc^+ et les anions. Par contre, aucune modification des profils n'est observée dans le cas de l'ion SO_4^{2-} que ce soit dans le système A ou le système B. Ceci indique une tendance moins importante à former une paire d'ions avec Fc^+.

Afin de mieux caractériser la formation de ces paires d'ions, nous avons calculé les distances moyennes entre les centres de masse du groupement ferrocène et de l'anion le plus proche de ce dernier, avant et après oxydation. Ces valeurs sont présentées dans le tableau 2.2.

Tableau 2.2 – Distances (Å) entre le groupement ferrocène et l'anion le plus proche dans les systèmes A et B à $\lambda = 0.0$ et $\lambda = 1.0$.

	A		B	
	$\lambda = 0$	$\lambda = 1$	$\lambda = 0$	$\lambda = 1$
ClO_4^-	7.0	6.8	12.8	4.9
PF_6^-	6.8	5.7	12.1	5.3
SO_4^{2-}	14.3	9.0	16.1	14.0

La plus faible tendance de l'anion SO_4^{2-} à former des paires d'ions est confirmée par la plus grande distance $Fc^+ \cdots SO_4^{2-}$, 9 et 14 Å pour les systèmes A et B, respectivement. Nous avons également obtenu une faible énergie d'interaction entre les deux ions, de l'ordre de -5 et 0 kJ.mol^{-1} pour les sytèmes A et B. En ce qui concerne l'anion PF_6^-, nous observons une distance $Fc^+ \cdots PF_6^-$ plus faible dans chacun des systèmes, associée à une énergie plus favorable de la paire d'ions, de -22 kJ.mol^{-1}

dans A et -37 kJ.mol^{-1} dans B. La même tendance est constatée pour ClO_4^-, avec une énergie d'interaction de -17 kJ.mol^{-1} dans A et -46 kJ.mol^{-1} dans B. Nous remarquons que ces paires d'ions sont toujours plus fortes dans le système B. Ceci est en accord avec de précédentes conclusions[123]. Nous avions montré que la formation de la paire d'ions est favorisée pour des systèmes dans lesquels les chaines diluantes sont plus longues, l'environnement du groupement ferrocène étant plus hydrophobe. Ces résultats montrent bien la stabilisation du cation Fc^+ par la formation d'une paire d'ions dans le cas des ions ClO_4^- et PF_6^-. La figure 2.6 illustre ceci pour l'anion PF_6^- dans le système A (image a) et pour l'anion ClO_4^- dans le système B (image c). Les images b) et d) montrent qu'au contraire SO_4^{2-} ne forme pas de paire d'ions, que ce soit dans le système A ou dans le système B.

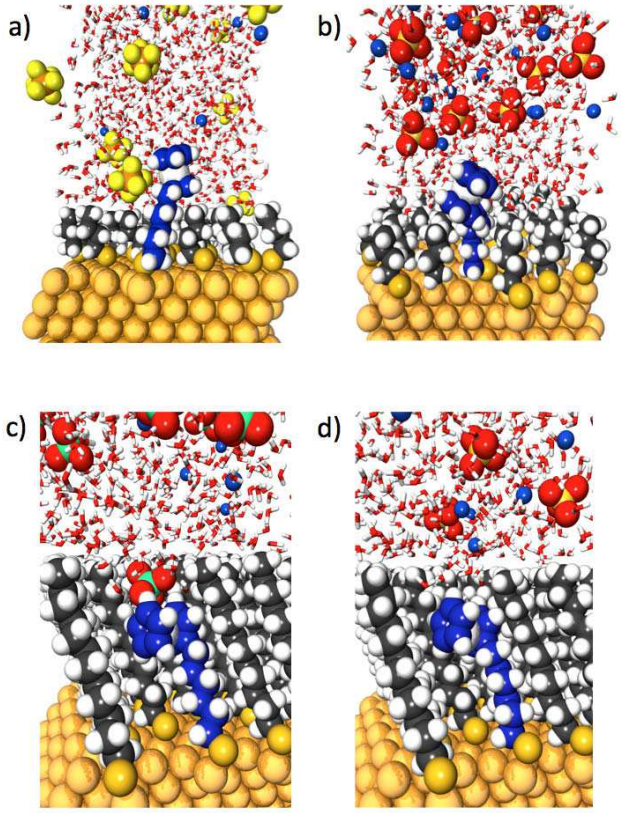


Figure 2.6 – Configurations à $\lambda = 1$ a) du système A avec PF_6^-, b) du système A avec SO_4^{2-}, c) du système B avec ClO_4^- et d) du système B avec SO_4^{2-}.

Nous nous sommes intéressés aux distributions de distances entre le groupement

ferrocène et l'anion le plus proche. La figure 2.7 présente les résultats obtenus pour le système B à $\lambda = 0$ et $\lambda = 1$. Nous nous sommes concentrés sur ce système car il s'agit de celui dans lequel les paires d'ions sont les plus fortes.

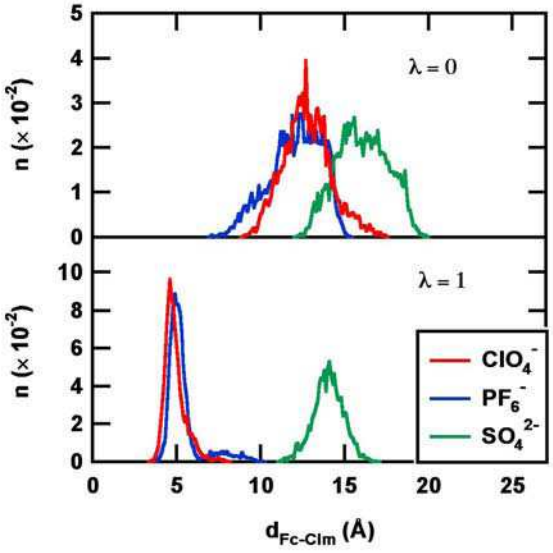


Figure 2.7 – Distributions de distance entre le groupement ferrocène et l'anion le plus proche dans le système B pour chacun des électrolytes à $\lambda = 0$ et $\lambda = 1$.

Avant oxydation, nous observons de larges distributions quel que soit l'électrolyte. Les maxima des distributions des ions ClO_4^- et PF_6^- se trouvent à la même distance alors que pour SO_4^{2-} le maximum est plus éloigné. Après oxydation, nous observons des pics bien définis, beaucoup moins larges qu'avant oxydation, pour ClO_4^- et PF_6^-. La forme de ces pics traduit une perte de degrés de liberté associée à l'insertion des anions dans la monocouche pour former une paire d'ions. Ceci met en évidence qu'il est indispensable de considérer à la fois les facteurs entropiques et enthalpiques pour décrire le comportement rédox de ces systèmes. Dans le cas du système A, lorsque les chaines diluantes sont plus courtes, les anions restent à la surface de la monocouche et forment une double couche ionique au contact des cations[43,124–127].

2.2.4 Désolvatation des anions

Le processus de formation de paires d'ions s'accompagne d'une désolvatation de l'anion mis en jeu[128]. Il a été montré que la solvatation des anions de l'électrolyte in-

flue sur la stabilité des monocouches comprenant des groupements ferrocène[43,48,114,124]. Uosaki *et al.*[111,112] ont expliqué la formation de paires d'ions plus fortes par une énergie d'hydratation plus faible des anions. Pour approfondir ceci, nous avons tout d'abord réalisé des simulations des différents anions en phase aqueuse. Les fonctions de distribution radiales entre le centre de masse des anions et l'atome d'oxygène des molécules d'eau sont présentées sur la figure 2.8.

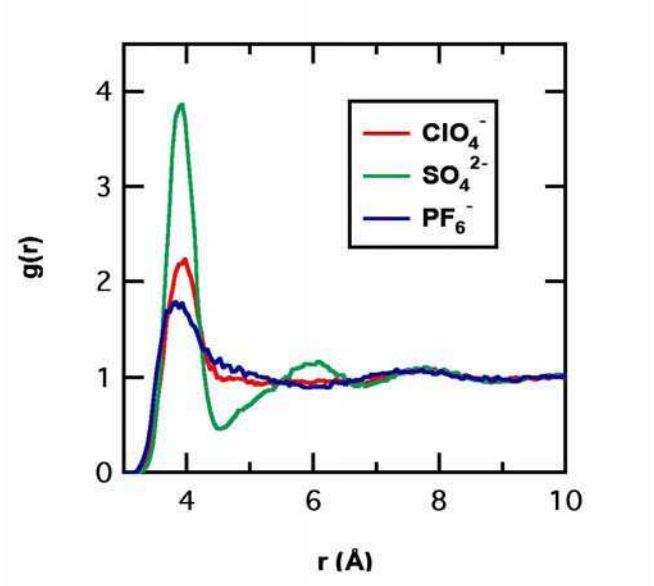


Figure 2.8 – Fonction de distribution radiale anions-O_w en phase aqueuse homogène. O_w correspond à l'atome d'oxygène des molécules d'eau.

Nous pouvons voir que ces fonctions de distribution sont très proches pour les ions ClO_4^- et PF_6^-, avec une seule couche d'hydratation située à une distance d'environ 4.4 Å de l'anion traduisant un caractère plutôt hydrophobe. Dans le cas de SO_4^{2-}, nous notons la présence de deux couches d'hydratation avec un premier pic beaucoup plus important que pour les deux autres ions. Les deux premières couches d'hydratation étant comprises dans un rayon de 6.6 Å autour de l'anion, le nombre de molécules d'eau permettant de caractériser l'hydratation a été calculé jusqu'à cette distance. Ce nombre d'hydratation moyen ainsi que les énergies d'hydratation sont présentés dans le tableau 2.3.

Tableau 2.3 – Nombre d'hydratation dans une sphère de 6.6 Å de rayon N_{H_2O}, énergie d'hydratation calculée E_{hyd}^{calc} (kJ.mol^{-1}) et valeurs expérimentales[129] correspondantes E_{hyd}^{exp} (kJ.mol^{-1}) pour les anions en phase aqueuse.

	N_{H_2O}	E_{hyd}^{calc}	E_{hyd}^{exp}
ClO_4^-	37	-295	-246
PF_6^-	35	-230	
SO_4^{2-}	40	-970	-1018

Les valeurs d'énergie d'hydratation calculées à partir de nos simulations sont en bon accord avec les valeurs expérimentales de Marcus[129]. L'ion SO_4^{2-} a une énergie d'hydratation plus importante, il est donc plus hydrophile et est transporté avec un cortège de molécules d'eau plus important ce qui empêche l'interaction avec le cation Fc^+. Au contraire, les anions ClO_4^- et PF_6^- peuvent se désolvater beaucoup plus facilement. La tendance à former des paires d'ions est donc bien corrélée à l'énergie d'hydratation des anions. Le coût thermodynamique à payer pour la formation de paires d'ions est une désolvatation partielle des anions. Ceci est confirmé sur la figure 2.9 qui montre le nombre d'hydratation des anions en fonction de leur position selon l'axe normal à la surface (axe z) à $\lambda = 0$ et $\lambda = 1$ dans les systèmes A et B. Pour SO_4^{2-} qui ne forme pas de paire d'ions, nous n'observons aucune déshydratation, le nombre d'hydratation varie très peu même aux valeurs de z les plus faibles. Dans le cas des ions ClO_4^- et PF_6^-, nous constatons une déshydratation même avant oxydation. Cette déshydratation permet aux ions de s'approcher de la surface de la monocouche pour interagir avec les chaines alkyles. Il est donc favorable pour ces ions de perdre des molécules d'eau pour interagir avec les chaines alkyles, ce qui est en accord avec leur caractère plus hydrophobe que SO_4^{2-}. Après oxydation, à $\lambda = 1$, l'insertion des anions dans la monocouche B a comme conséquence une forte désolvatation de ces anions.

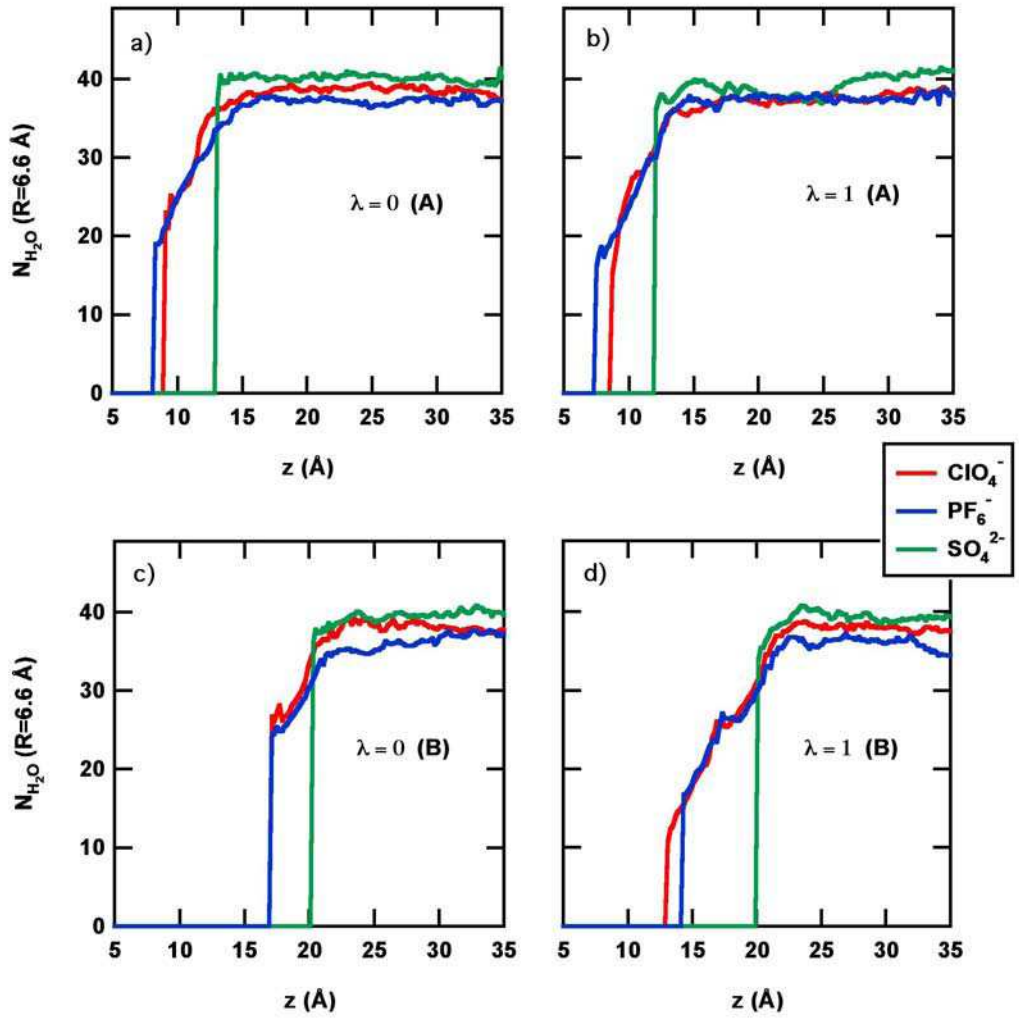


Figure 2.9 – Profils du nombre de molécules d'eau entourant chaque anion en fonction de z pour le système A a) à $\lambda = 0$ et b) à $\lambda = 1$. Les mêmes profils sont donnés pour le système B c) à $\lambda = 0$ et d) à $\lambda = 1$. Le nombre de molécules d'eau est calculé dans un rayon de 6.6 Å autour des ions.

2.2.5 Contributions énergétiques

Les différences de contributions énergétiques anion-Fc et anion-H_2O entre les états neutre et oxydé sont reportées dans le tableau 2.4 pour les monocouches A et B dans le cas des ions ClO_4^- et PF_6^-. Afin d'analyser plus en détail ces contributions, la variation du nombre d'hydratation par rapport à l'état neutre est également donnée.

Tableau 2.4 – Différences de contributions énergétiques (kJ mol^{-1}) et différences de nombre de molécules d'eau entourant les anions entre les états neutre et oxydé dans les systèmes A et B pour les électrolytes $NaClO_4$ et $NaPF_6$.

		A	B	B-A
ClO_4^-	$\Delta E_{Fc/ClO_4^-}$	-17	-46	-29
	$\Delta E_{ClO_4^-/H_2O}$	-19	135	154
	ΔN_{H_2O}	-1	-12	-11
PF_6^-	$\Delta E_{Fc/PF_6^-}$	-22	-38	-15
	$\Delta E_{PF_6^-/H_2O}$	85	90	5
	ΔN_{H_2O}	-6	-8	-2

La contribution positive (B-A) pour $\Delta E_{ClO_4^-/H_2O}$ et $\Delta E_{PF_6^-/H_2O}$ s'explique à l'échelle microscopique par la plus forte désolvatation de ces ions dans le systèmes B lors de l'oxydation. Dans le cas de l'ion ClO_4^- cette contribution n'est pas compensée par l'interaction Fc/ClO_4^- (154 kJ.mol^{-1} contre -29 kJ.mol^{-1}). La différence de désolvatation de cet ion entre le système B et le système A est bien plus marquée (-12 molécules d'eau dans B contre -1 dans A) que pour l'ion PF_6^- (-8 molécules d'eau dans B contre -6 dans A).

Les variations d'enthalpie libre obtenues précédemment (section 2.2.2) doivent donc être discutées en termes de compensations enthalpie-entropie afin de comprendre le comportement thermodynamique de ces systèmes. Nous nous sommes proposés de déterminer la variation d'entropie associée à l'oxydation du Fc pour les électrolytes $NaClO_4$ et $NaPF_6$.

Nous avons donc calculé la variation d'entropie en utilisant la relation 1.69 établie grâce au formalisme d'intégration thermodynamique pour les systèmes conduisant à la formation de paires d'ions. Les différences de variation d'entropie entre les systèmes A et B, $T\Delta\Delta S = T\Delta S_B - T\Delta S_A$ sont présentées dans le tableau 2.5 pour les ions ClO_4^- et PF_6^-. Nous pouvons remarquer que le signe de $T\Delta\Delta S$ est négatif pour les deux ions. Ceci s'explique par une plus grande perte de degrés de liberté dans B que dans A lors de l'oxydation. En effet, l'insertion des anions dans

la monocouche B lors de l'oxydation conduit à une contribution moins favorable de l'entropie dans le système B que dans le système A.

De plus nous voyons que la valeur de $T\Delta\Delta S$ est moins défavorable pour ClO_4^- que pour PF_6^-, ce qui est en accord avec une plus forte désolvatation pour l'ion ClO_4^- dans le système B comme le montre la valeur de $\Delta\Delta N$ dans le tableau 2.5. Rappelons que la désolvatation conduit à une contribution $T\Delta S$ positive liée au relargage de molécules d'eau dans la phase aqueuse tandis que la formation de paires d'ions donne une contribution $T\Delta S$ négative du fait de la perte de degrés de liberté. Nous remarquons également que l'ordre des valeurs de $\Delta\Delta H$ suit celui de la somme des contributions énergétiques $\Delta E_{\mathrm{Fc/anion}}$ et $\Delta E_{\mathrm{anion/H_2O}}$ (tableau 2.4 colonne B-A).

Tableau 2.5 – Différences de variation d'enthalpie libre, d'enthalpie et d'entropie (kJ mol^{-1}) associées au processus d'oxydation et nombre de molécules d'eau perdues dans la sphère d'hydratation lors de l'oxydation entre les systèmes A et B pour les ions ClO_4^- et PF_6^-.

	$\Delta\Delta G$	$\Delta\Delta H$	$T\Delta\Delta S$	$\Delta\Delta N$
ClO_4^-	21	14	−7	−11
PF_6^-	23	9	−14	−2

2.2.6 Résumé

Les méthodes de perturbation ont été appliquées pour prédire la variation d'enthalpie libre rédox lorsque la longueur des chaines diluantes augmente de 4 à 12 atomes de carbone dans trois électrolytes différents ($NaClO_4$, Na_2SO_4 et $NaPF_6$). Nous avons obtenu un bon accord entre les propriétés rédox calculées et les valeurs expérimentales. Les valeurs de $\Delta\Delta G^{\mathrm{calc}}$ obtenues augmentent selon l'ordre suivant : $ClO_4^- < PF_6^- < SO_4^{2-}$.

A partir de l'étude des profils de densité des espèces constituant les différents systèmes selon la normale à la surface, nous avons montré que les ions ClO_4^- et PF_6^- forment des paires d'ions fortes qui vont stabiliser le cation ferrocénium (Fc^+) produit lors de l'oxydation de la monocouche. Ceci n'est pas observé dans le cas de l'ion SO_4^{2-}. Les simulations de dynamique moléculaire nous ont clairement permis de

mettre en évidence des paires d'ions plus fortes dans le système $FcC_6S-/C_{12}S-Au$ (système B) que dans le système FcC_6S-/C_4S-Au (système A). La présence de chaines diluantes plus longues qui rendent l'environnement du groupement ferrocène plus hydrophobe obligent les ions à se désolvater davantage pour venir interagir avec l'ion Fc^+. La flexibilité de la monocouche est donc réduite dans le système B du fait de l'insertion des anions dans le film pour former ces paires d'ions.

La capacité à former des paires d'ions est corrélée à l'énergie d'hydratation des anions. L'ion SO_4^{2-}, qui a une forte énergie d'hydratation, est transporté avec un cortège de molécules d'eau plus important qui l'empêche d'interagir de manière favorable avec le cation Fc^+. Au contraire, les ions ClO_4^- et PF_6^-, plus hydrophobes, peuvent se désolvater plus facilement. Après oxydation, nous avons observé une forte désolvatation des anions ClO_4^- et PF_6^- au contact de la monocouche et plus particulièrement dans le système B. Cette plus forte désolvatation conduit à une contribution énergétique qui n'est pas nécessairement compensée par l'interaction favorable liée à la formation de la paire d'ion (cas de ClO_4^-). Finalement, ceci nous a amené à analyser le processus d'oxydation en présence des différents anions d'un point de vue d'une compensation enthalpie-entropie.

2.3 Effet de la longueur des chaines alkylferrocènes

2.3.1 Introduction

L'étude de l'effet de la longueur relative des chaines diluantes et des chaines électroactives sur les propriétés physico-chimiques des monocouches est importante car l'utilisation de systèmes mixtes intervient dans de nombreuses applications. En changeant la longueur des chaines carbonées, il est possible de contrôler l'ordre du système. Il a été mis en évidence que de longues chaines alkyles conduisent à une monocouche présentant une structure plus ordonnée par rapport à celles formées de chaines plus courtes[130,131]. Ceci est lié aux interactions de van der Waals entre les chaines. De ce fait, la majorité des études ont été menées sur des monocouches présentant de longues chaines carbonées[114,125,132–139].

Ayant étudié précédemment l'effet de la longueur des chaines diluantes[123], nous avons ensuite voulu nous intéresser au cas de monocouches dans lesquelles la sonde électroactive est directement en contact avec la solution électrolytique. Pour cela,

nous avons comparé le système $FcC_{11}S-/C_4S-Au$ avec la monocouche FcC_6S-/C_4S-Au plus communément utilisée. Dans un premier temps, la simulation moléculaire et les méthodes de perturbation thermodynamiques nous ont permis de prédire les différences de potentiel rédox entre ces deux systèmes et de calculer les variations d'enthalpie et d'entropie associées au processus. Les signatures électrochimiques de ces deux systèmes ont également été déterminées expérimentalement afin de permettre une comparaison directe avec les résultats de simulation. La dynamique moléculaire et les calculs d'enthalpie libre ont permis de rationaliser les résultats de voltammétrie cyclique au niveau moléculaire et énergétique. Les simulations ont été réalisées au plus proche des conditions de l'expérience en présence de l'électrolyte support $NaClO_4$ 1 mol.L^{-1} et avec une densité de greffage de 2.5×10^{-11} mol.cm^{-2} (se reporter à la section A.2 pour le protocole de simulation).

2.3.2 Variations de propriétés rédox

Les différences de variation d'enthalpie libre rédox entre les deux systèmes ont été calculées en utilisant le formalisme d'intégration thermodynamique. Les résultats sont présentés dans le tableau 2.6. Afin de simplifier les notations, nous considèrerons dans cette partie le système FcC_6S-/C_4S-Au comme étant le système A et le système $FcC_{11}S-/C_4S-Au$ comme étant le système B. Les calculs d'enthalpie libre prédisent donc une variation de potentiel $\Delta E^{0'}$ de 4 mV. De si faibles valeurs sont difficiles à mesurer expérimentalement. Ceci signifie que changer la longueur de la chaine alkylferrocène dans ces systèmes ne modifie pas significativement les propriétés rédox.

Tableau 2.6 – Différences de variation d'enthalpie libre, d'enthalpie et d'entropie (kJ.mol^{-1}) associées au processus d'oxydation du ferrocène entre les systèmes A et B calculées par les méthodes de perturbation. L'incertitude calculée sur les différences de propriétés rédox est de l'ordre de 35%.

$\Delta\Delta G^{\text{calc}}$	$\Delta\Delta H^{\text{calc}}$	$T\Delta\Delta S^{\text{calc}}$
0.4	1.2	0.8

Les différences de propriétés rédox ont été mesurées par des expériences de voltammétrie cyclique réalisées au laboratoire[140]. Comme nous l'avons vu dans l'in-

troduction, cette technique permet le tracé des courbes intensité-potentiel. A partir des voltammogrammes, nous avons accès à la quantité d'espèce électroactive immobilisée sur la surface (Γ_{Fc} en mol.cm^{-2}) par intégration du pic de courant ainsi qu'au potentiel de demi-vague $E^{0'}$. Les voltammogrammes des systèmes A et B à faible densité de greffage en ferrocène dans $HClO_4$ à 1 mol.L^{-1} sont présentés sur la figure 2.10.

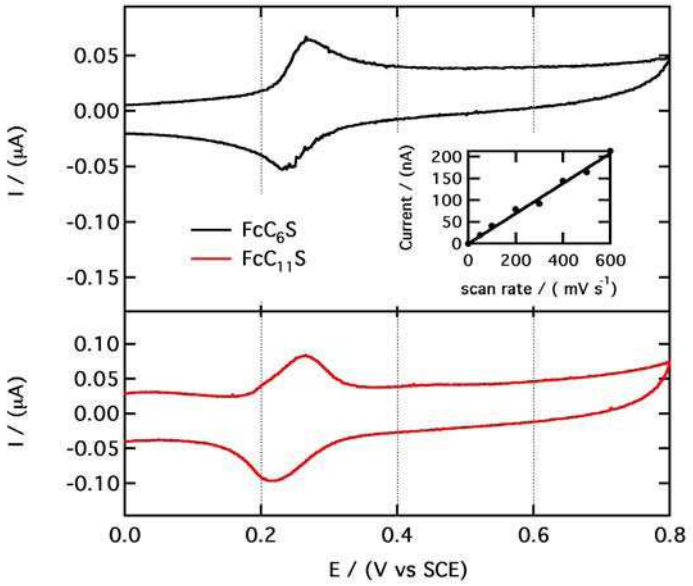


Figure 2.10 – Voltammogrammes des systèmes A et B réalisés dans $HClO_4$ 1 mol.L^{-1} avec une vitesse de balayage en potentiel de 100 mV/s. La densité de greffage en ferrocène est de 10^{-10} mol.cm^{-2} pour chacune des monocouches. L'encart montre la dépendance linéaire du courant de pic avec la vitesse de balayage pour le processus anodique dans le système A ($FcC_6S - /C_4S - Au$).

L'intégration du pic anodique en tenant compte de la correction du courant de charge conduit à une densité de greffage en ferrocène $\Gamma_{Fc} = 10^{-10}$ mol.cm^{-2}. Cette valeur correspond à 20% (χ_{Fc}=0.2) de la densité de greffage maximale (4.5×10^{-10} mol.cm^{-2}) calculée en considérant un assemblage hexagonal des groupements ferrocène et en considérant la tête ferrocène comme une sphère de diamètre 6.6 Å[141].

Pour le calcul des grandeurs thermodynamiques par simulation, pour des raisons méthodologiques, nous n'avons perturbé qu'un seul groupement ferrocène à la fois.

Ceci correspond à une densité de greffage inférieure à celle utilisée dans l'expérience, soit χ_{Fc}=0.05. Cependant, nous avons vérifié que les positions des atomes de la chaine selon la normale à la surface étaient similaires aux deux densités de greffage (χ_{Fc}=0.05 et χ_{Fc}=0.2) que ce soit à l'état neutre ou à l'état oxydé. Ces résultats sont présentés sur la figure 2.11 avec les numéros des atomes considérés donnés sur la figure 2.12.

Sur les voltammogrammes (figure 2.10), les valeurs de potentiels de pic des vagues rédox associées à l'oxydation du ferrocène sont très proches dans les deux systèmes (0.25 V/ECS). Ces résultats corroborent ceux obtenus par simulation. Notre méthodologie de simulation est donc validée même dans le cas d'une différence de potentiel faible. Ces résultats nous confortent également dans le choix des champs de forces utilisés pour modéliser ces systèmes.

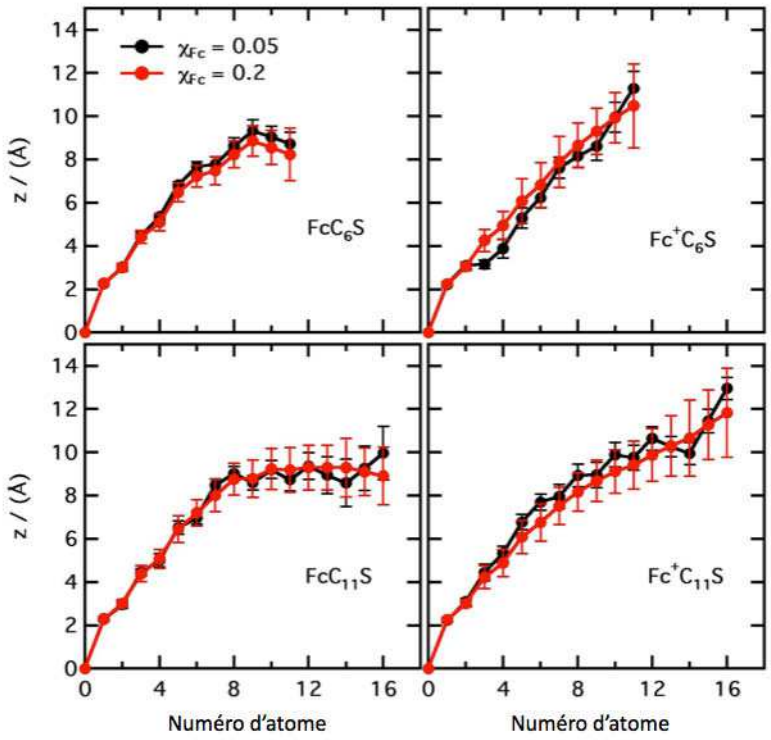


Figure 2.11 – Positions des atomes de la chaine alkylferrocène selon l'axe z à χ_{Fc}=0.2 et χ_{Fc}=0.05 dans les systèmes A et B avant et après oxydation. Les numéros des atomes sont illustrés sur la figure 2.12

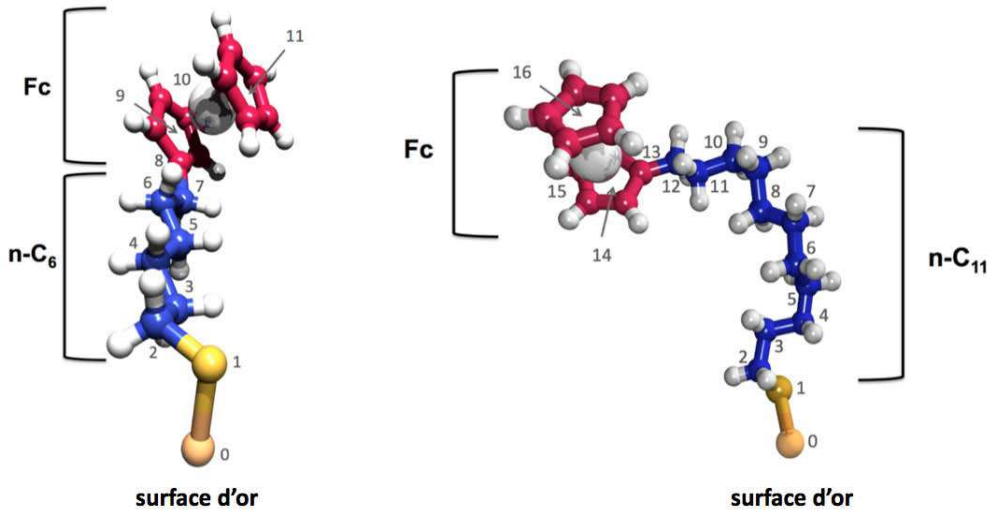


Figure 2.12 – Schéma des deux chaines alkylferrocènes étudiées présentant la numérotation des atomes utilisée.

2.3.3 Etude structurale

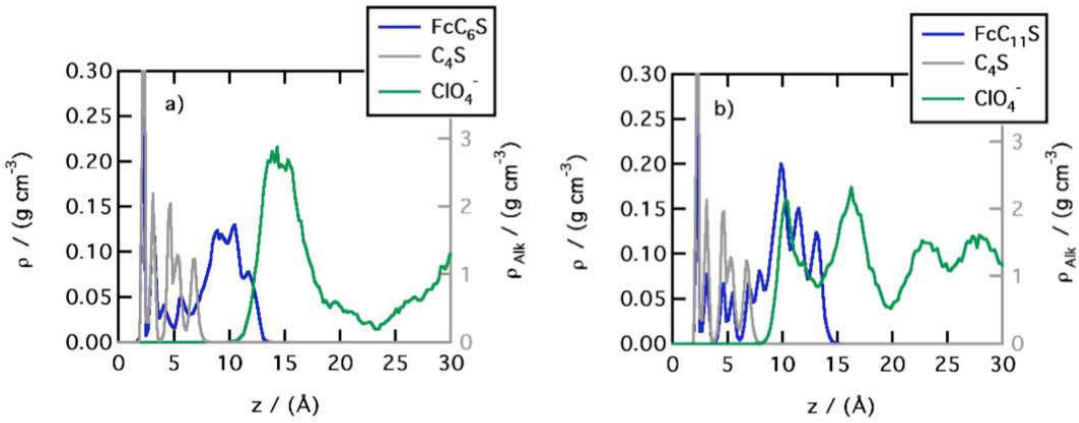


Figure 2.13 – Profils de masse volumique selon l'axe z des constituants a) du système A et b) du système B.

Nous nous sommes aussi interessés à la description microscopique de ces monocouches avant et après oxydation afin d'interpréter leur comportement thermodynamique. Dans un premier temps, nous avons examiné les profils de masse volumique des constituants des monocouches selon la normale à la surface à l'état oxydé (fi-

gure 2.13). Malgré l'augmentation de la longueur de la chaine alkylferrocène dans le système B (figure 2.13b), nous ne remarquons pas d'augmentation significative de l'épaisseur de la monocouche par rapport au système A (figure 2.13a). A partir de ces profils, l'épaisseur de la monocouche B est estimée à environ 1.5 nm. Cette valeur est inférieure à celle que l'on peut évaluer à partir de la longueur d'une chaine alkylthiolate C_{11}-SH (1.2 nm)[130,142,143] et du diamètre de la tête ferrocène (0.66 nm)[105], soit 1.9 nm. Ceci semble indiquer une certaine désorganisation du film $FcC_6S-/C_{11}S-Au$ à faible densité de greffage. Nous remarquons également sur le graphique b) un recouvrement important des profils de la chaine FcC_{11} et des anions perchlorate traduisant la formation d'une paire d'ions (figure 2.13b). La contribution énergétique $Fc^+-ClO_4^-$ associée est de -40 kJ.mol^{-1} et la distance moyenne entre les deux ions est de 5.1 Å. Ce recouvrement des profils est moins marqué dans le système A, ce qui se traduit par une contribution énergétique moins favorable (-16 kJ.mol^{-1} et une distance moyenne de 7.2 Å entre les ions). La paire d'ions formée entre l'anion perchlorate et le cation Fc^+ est donc plus forte dans le système B que dans le système A. Ces paires d'ions sont illustrées sur la figure 2.14 représentant des configurations des deux systèmes étudiés.

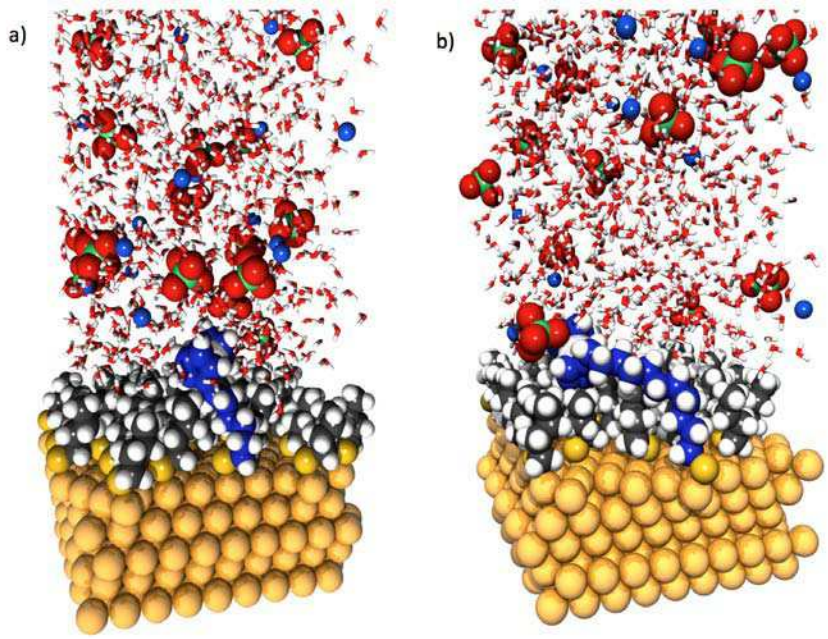


Figure 2.14 – Configurations issues des simulations a) du système A et b) du système B réalisées à $\chi_{Fc} = 0.05$.

Comme nous l'avons vu précédemment avec l'étude de l'effet de l'électrolyte, la formation de paires d'ions s'accompagne d'une désolvatation partielle des anions. Dans le système B, pour lequel la paire d'ion est la plus forte, nous avons constaté une perte de 10 molécules d'eau dans la première sphère d'hydratation de l'anion par rapport au cas d'une phase homogène contre seulement 2 molécules d'eau dans le système A. Les contributions enthalpique et entropique $\Delta\Delta H^{\text{calc}}$ et $T\Delta\Delta S^{\text{calc}}$ associées au processus d'oxydation du ferrocène entre les systèmes A et B étant toutes les deux positives (tableau 2.6) ceci indique que la contribution principale provient de la désolvatation et du relargage de molécules d'eau dans la phase aqueuse.

A faible densité de greffage, l'analyse des positions des atomes de la chaine alkylferrocène selon l'axe z (figure 2.11) montre une désorganisation du système B. En effet, nous constatons qu'avant oxydation, la distance moyenne de la tête ferrocène par rapport à la surface d'or est similaire dans les systèmes A et B. De plus, dans le système B, les derniers atomes de la chaine ont tous la même valeur de z. Ceci indique clairement le recourbement de la chaine alkylferrocène dans les chaines diluantes pour le système B. Du fait du caractère hydrophobe de la chaine alkylferrocène, ce recourbement permet une interaction plus favorable de la tête ferrocène avec les chaines diluantes, elles mêmes hydrophobes, plutôt qu'avec la région interfaciale hydrophile. Cette tendance est beaucoup plus prononcée dans le système B du fait de la plus grande différence de longueur entre les chaines électroactives et diluantes. Ce phénomène est également bien illustré pour le système B sur la figure 2.14. De ce fait, avant oxydation, la tête ferrocène se trouve alors dans le même environnement dans les systèmes A et B. Après oxydation, nous observons dans les deux systèmes, une augmentation des valeurs de z des atomes de la deuxième moitié de la chaine alkylferrocène permettant ainsi des interactions favorables entre le Fc^+ hydrophile et la solution aqueuse. Ces effets contribuent donc probablement en partie à la faible différence de propriétés rédox observée entre les deux systèmes.

2.3.4 Résumé

Les méthodes de perturbation thermodynamique ont permis de prédire la variation de propriétés rédox lorsque la longueur de la chaine alkylferrocène augmente de 6 à 11 atomes de carbone. Les variations d'enthalpie et d'entropie ont également été calculées. Les résultats obtenus indiquent une faible variation du potentiel rédox

entre les deux systèmes. L'accord entre la simulation et l'expérience même dans le cas d'une faible différence de potentiel a permis de confirmer la pertinence des méthodes de perturbations pour l'évaluation des variations de propriétés rédox.

L'étude des propriétés structurales de ces monocouches à faible densité de greffage en espèce électroactive a également permis de mettre en évidence le recourbement de la chaine $FcC_{11}S$ dans le système B avant oxydation. Ceci conduit à un même environnement pour la tête ferrocène dans les deux systèmes A et B, ce qui est probablement responsable de la faible différence de potentiel observée entre les deux systèmes.

De plus, les simulations de dynamique moléculaire ont montré la formation d'une paire d'ions, lors de l'oxydation, entre le groupement Fc^+ et un anion perchlorate de l'électrolyte. Cette paire d'ions est plus forte dans le système B que dans le système A et s'accompagne donc d'une désolvatation plus importante dans le système B de la première sphère d'hydratation de l'anion. Lors du processus d'oxydation, le fait que les variations d'enthalpie $\Delta\Delta H^{\text{calc}}$ et d'entropie $\Delta\Delta S^{\text{calc}}$ entre les deux systèmes soient positives indique que la contribution principale provient de cette désolvatation et donc du relargage de molécules d'eau dans la solution.

2.4 Effet de la nature des groupements terminaux

2.4.1 Introduction

Le contrôle des propriétés physico-chimiques des SAMs par le changement de la nature des groupements terminaux présente un intérêt important au vu des différentes applications[144–148]. Le fait de pouvoir modifier facilement la structure des SAMs en fait de parfaits systèmes pour l'étude fondamentale et la compréhension des interactions, ce qui est indispensable dans le domaine du design de surface. Selon le choix des groupements il est possible, soit de créer des monocouches pouvant interagir fortement avec le milieu environnant (groupes polaires, groupes capables de former des liaisons hydrogène), soit de créer des surfaces hydrophobes. Dans le cas de monocouches électroactives, la nature des groupements terminaux affecte la position des vagues de potentiel[48,107–112,114–116] (tableau 2.7).

Tableau 2.7 – Valeurs expérimentales de potentiel rédox en fonction de la nature du groupement terminal. Les valeurs de densité de greffage sont données en mol.cm^{-2} et les valeurs de potentiel en V/ESH.

groupement	système	densité de greffage	electrolyte	E_{exp}	Ref
CH_3	FcC_6S-/H_3CC_7S-Au	1.0×10^{-11}	CH_3SO_3H 0.1 M	0.46	[109]
COOH	$FcC_6S-/HOOCC_5S-Au$	1.0×10^{-11}	CH_3SO_3H 0.1 M	0.20	[109]
OH	FcC_6S-/HOC_6S-Au	1.0×10^{-11}	CH_3SO_3H 0.1 M	0.27	[109]
CH_3	$FcC_{12}S-/H_3CC_{10}S-Au$	1.4×10^{-10}	$HClO_4$ 1 M	0.56	[107]
NH_2	$FcC_{12}S-/H_2NC_{11}S-Au$	1.4×10^{-10}	$HClO_4$ 1 M	0.58	[107]
COOH	$FcC_{12}S-/HOOCC_{10}S-Au$	1.4×10^{-10}	$HClO_4$ 1 M	0.39	[107]
COO^-	$FcC_{12}S-/^-OOCC_{10}S-Au$	1.4×10^{-10}	$HClO_4$ 1 M	0.28	[107]

L'objectif de ce travail était de prédire théoriquement les variations de potentiel rédox de monocouches présentant différents groupements chimiques et de rationaliser ces résultats à l'échelle microscopique. Pour cela, nous avons simulé les monocouches $FcC_{11}S-/X-C_{11}S-Au$ avec X = COOH, COO^-, CH_2NH_2, CH_2OH et CH_3 (figure 2.15).

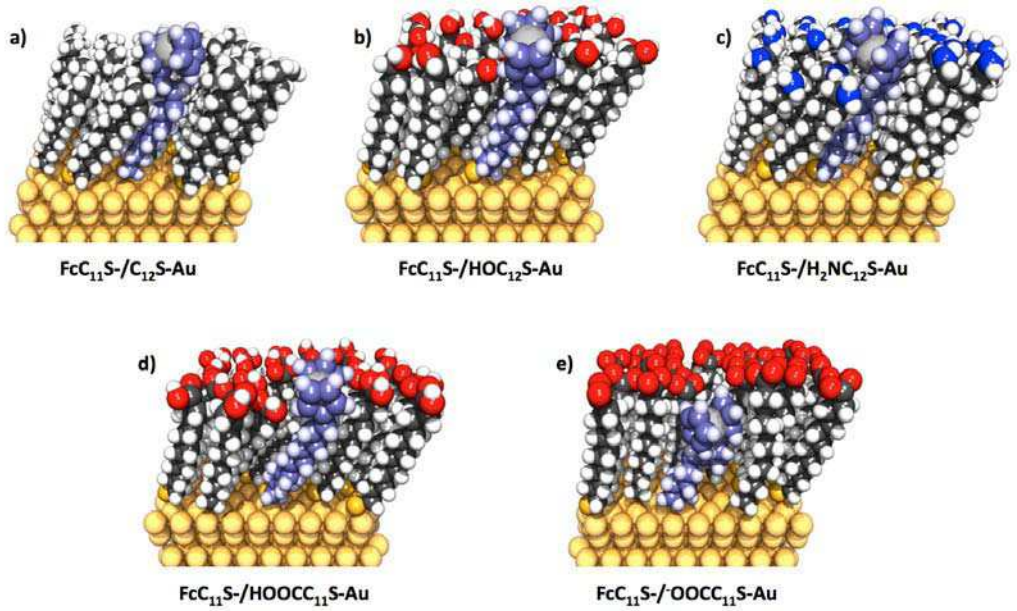


Figure 2.15 – Configurations des différents systèmes étudiés.

Parmi les fonctions chimiques étudiées, une des plus intéressantes est la fonction acide carboxylique car elle permet de former des monocouches qui vont servir de

bases pour la fonctionnalisation chimique ou biologique de surfaces[149,150]. Ces monocouches vont pouvoir réagir ou interagir avec d'autres fonctions chimiques en formant des liaisons covalentes, des liaisons hydrogène ou via des interactions électrostatiques. De ce fait, ces monocouches présentent un intérêt pour diverses applications[60,151–156]. Néanmoins, des désaccords existent quant aux propriétés structurales de ces systèmes avec parfois l'observation d'un certain désordre dans ces films[155,156]. Etant donné le pKa de surface[157] de ces monocouches (pKa_{surf} = 5.5), dans les solutions aqueuses d'électrolyte les groupements se trouvent sous forme déprotonée, ce qui nous a conduit à étudier également des films portant des groupements carboxylates. Les propriétés structurales et électrochimiques obtenues pour ces systèmes ont également été comparées à celles déterminées avec les groupements terminaux OH et NH_2 afin d'observer l'effet dû à la polarité des groupements.

Le but de cette étude était d'apporter des réponses aux questions suivantes :

i) Comment la nature du groupement terminal influence-t-elle les réactions rédox à l'interface ?

ii) Existe-t-il une corrélation entre la variation de propriétés rédox et la polarité de l'environnement local ?

iii) Est-il possible d'établir un lien entre le nombre de liaisons hydrogène entre les chaines greffées et le désordre dans les monocouches ?

Les systèmes $FcC_{11}S$-/X-$C_{11}S$-Au (avec X = COOH, COO^-, CH_2NH_2, CH_2OH, CH_3) ont été simulés dans une solution de $NaClO_4$ 0.1 mol.L^{-1}. Dans le cas des groupements carboxylates et afin de respecter l'électroneutralité de la cellule de simulation des ions Na^+ ont été ajoutés. Les conditions de simulation sont données dans l'annexe A.3.

2.4.2 Description microscopique des monocouches

Les profils de masse volumique des différentes monocouches selon la normale à la surface sont représentés sur la figure 2.16. Le profil de masse volumique des ions Na^+ est également donné pour le système avec les groupements carboxylates. Nous remarquons que ces profils sont peu différents selon les groupements, excepté dans le cas de COO^-, où la structure en doublets des chaines alkyles est moins prononcée. La présence d'une structure en doublet traduit une orientation successivement parallèle et perpendiculaire des liaisons C−C des chaines par rapport à la surface[58,158].

Cette différence de comportement pour COO^- peut être expliquée par la répulsion entre les groupements COO^- qui engendre une désorganisation de la monocouche. Dans ce film, nous pouvons également noter la distribution à une valeur de z plus faible du groupement ferrocène, traduisant une rétractation de la chaine alkylferrocène dans les chaines diluantes. Dans cette même monocouche, le profil associé aux cations Na^+ indique la formation d'un film à la surface des chaines du fait des interactions avec les anions carboxylates. Ces résultats sont en accord avec ceux de Osnis *et al.*[72] qui ont étudié par simulation moléculaire des monocouches formées de chaines portant des groupements acide carboxylique greffées sur une surface de silice. Leurs résultats montrent également la formation d'une double couche de charges à l'interface monocouche/électrolyte. La première couche est formée par les groupements COO^- à la surface et la seconde par les cations de l'électrolyte.

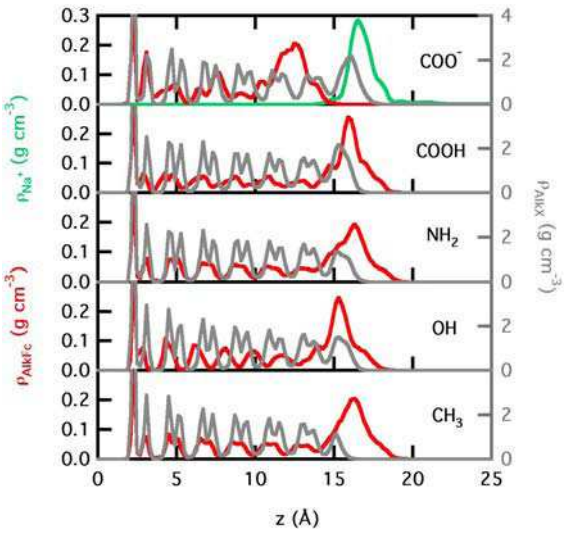


Figure 2.16 – Profils de masse volumique de la chaine ferrocenylalcanethiol (en rouge), des chaines alcanethiols (en gris) et des cations Na^+ (en vert) selon l'axe z pour les différents groupements terminaux. Les valeurs de masse volumique des ions Na^+ sont divisées par 3 pour plus de clarté.

Afin d'étudier plus en détail l'architecture de ces monocouches, nous avons calculé l'angle d'inclinaison des chaines, l'épaisseur du film et le nombre de défauts gauches. Ces résultats sont présentés dans le tableau 2.8. L'épaisseur du film est obtenue en calculant la valeur moyenne de la distance selon l'axe z entre la surface d'or et l'atome des chaines diluantes ayant la valeur de z la plus élevée. L'angle d'inclinaison

θ est la valeur moyenne de l'angle entre la normale à la surface et l'axe principal d'inertie des chaines. Le désordre dans la monocouche est évalué en calculant le nombre de défauts gauches, c'est à dire le nombre d'angles dièdres dont la valeur est comprise entre $0-120°$ et $240°-360°$. Les angles dièdres pris en compte pour le calcul des défauts gauches sont ceux comprenant l'atome de soufre et les atomes de carbone des chaines. Les différents paramètres structuraux ont été calculés pour les monocouches à l'état neutre et à l'état oxydé, cependant peu de différences ont été observées. Ceci est probablement dû à la faible densité de greffage utilisée pour reproduire les conditions expérimentales.

Tableau 2.8 – Épaisseur du film (Å), angle d'inclinaison (°) et nombre de défauts gauches (%) en fonction de la nature du groupement terminal.

groupement	épaisseur	angle	défauts gauches
CH_3	15.5 ± 0.1	35 ± 4	0.9 ± 0.6
OH	15.8 ± 0.1	35 ± 4	0.9 ± 0.6
NH_2	16.2 ± 0.1	35 ± 4	0.5 ± 0.4
COOH	16.1 ± 0.1	34 ± 4	0.3 ± 0.3
COO^-	16.8 ± 0.2	20 ± 6	6.7 ± 0.8

Les résultats expérimentaux sont en accord avec ceux de l'expérience. Pour la monocouche avec les groupements COOH, nous avons déterminé une épaisseur moyenne de 16.1 Å à comparer avec la valeur de 17.2 Å obtenue par Bain *et al.*[142] par mesures ellipsométriques. Les valeurs d'angle d'inclinaison de $34-35°$ pour COOH, NH_2, OH et CH_3 sont également en bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus par différentes techniques[15,159]. Une valeur d'angle d'inclinaison plus petite mais aussi un pourcentage de défauts gauches plus important ont été calculés pour COO^-. En effet, une augmentation du nombre de défauts gauches entraine une augmentation du diamètre effectif des molécules ce qui, pour une densité de greffage donnée, conduit à une inclinaison plus faible de l'assemblage[72,160,161].

Nous obtenons un nombre de défauts gauches plus importants pour COO^- que pour COOH contrairement aux résulats de Osnis *et al.*[72]. Ils ont étudié, par dynamique moléculaire, l'effet du pourcentage de déprotonation sur les paramètres structuraux

de monocouches formées de chaines alkyles avec des groupements terminaux COOH greffées sur de la silice. Ce désaccord s'explique par le fait que les systèmes sont différents ; dans leur cas, il n'y a qu'un seul constituant (pas d'espèce rédox) et le substrat n'est pas le même. Le plus grand nombre de défauts gauches que nous avons obtenu pour COO^- peut s'expliquer par un angle d'inclinaison plus petit sur l'or que sur la silice.

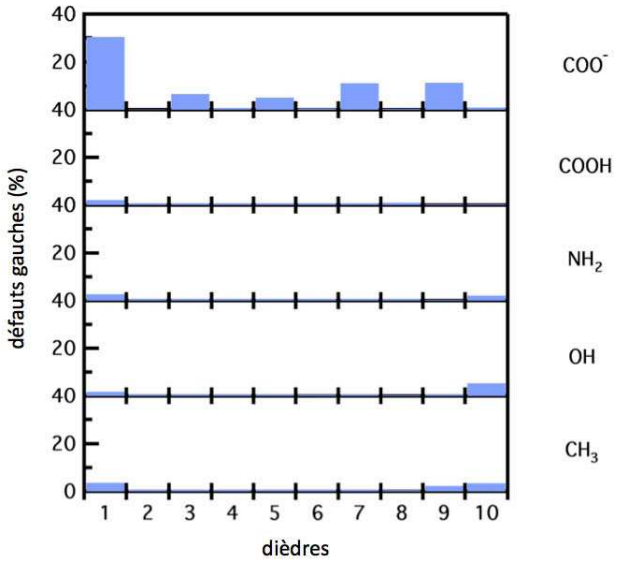


Figure 2.17 – Pourcentages de défauts gauches dans les chaines pour les différents groupements en fonction du numéro d'angle dièdre. Le premier angle dièdre est celui comprenant l'atome de soufre.

Les pourcentages de défauts gauches dans les chaines pour les différents groupements en fonction du numéro d'angle dièdre sont représentés sur la figure 2.17. Pour COO^-, l'effet de charge entre les groupements fonctionnels ne permet pas aux chaines de maintenir une conformation "tout-trans". Ceci entraine alors un nombre de défauts gauches plus important sur toute la longueur de la chaine.

Les profils de masse volumique de l'eau sont donnés sur la figure 2.18. Comme attendu, la position des interfaces monocouche-eau dépend de la nature des groupements terminaux. Nous observons que le premier pic sur le profil de masse volumique a une cordonnée z plus petite pour les groupements COOH que pour les

groupements CH_3 alors que l'épaisseur de la monocouche est plus importante pour COOH (tableau 2.8). Ceci montre donc que la position de l'interface dépend moins de l'épaisseur de la monocouche que de la nature des groupements. Les profils de l'eau sont relativement similaires quelque soit le groupement, excepté dans le cas de COO^- où l'on constate une zone (entre 10 et 15 Å) où les profils de l'eau recouvrent ceux des chaines alkyles (figure 2.16) indiquant l'insertion de molécules d'eau dans la monocouche.

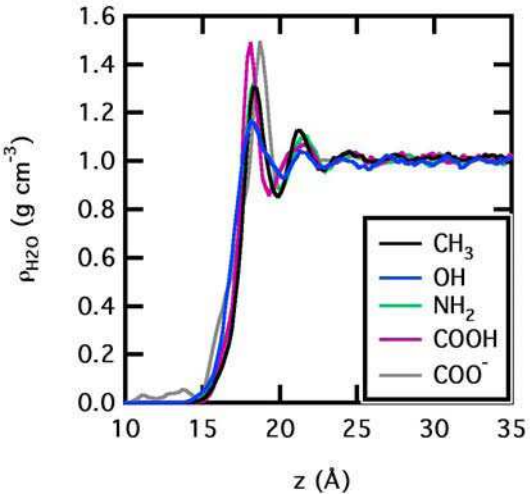


Figure 2.18 – Profils de masse volumique de l'eau selon l'axe z normal à la surface.

Les simulations montrent en réalité l'incorporation de 4 molécules d'eau à l'intérieur de la monocouche portant les groupements COO^-. De plus, nous observons un décalage vers la droite du premier pic sur le profil de l'eau. Ceci peut être expliqué par l'orientation des molécules d'eau au voisinage de la surface. Cette orientation a été analysée en calculant les valeurs du cosinus de l'angle entre le moment dipolaire des molécules d'eau et la normale à la surface (θ_{H_2O}) (figure 2.19a). Ces valeurs ont été reportées en fonction de z sur la figure 2.19b. Les profils de masse volumique des chaines alkyles ont également été donnés pour mieux situer la position des molécules d'eau par rapport à la monocouche. A l'interface, une valeur négative de $\cos(\theta_{H_2O})$ est obtenue pour les monocouches portant les groupements carboxylates alors qu'elles sont positives pour les autres monocouches. Avec les groupements COO^-, les atomes d'hydrogène des molécules d'eau sont orientés vers les anions pour former des liaisons hydrogène.

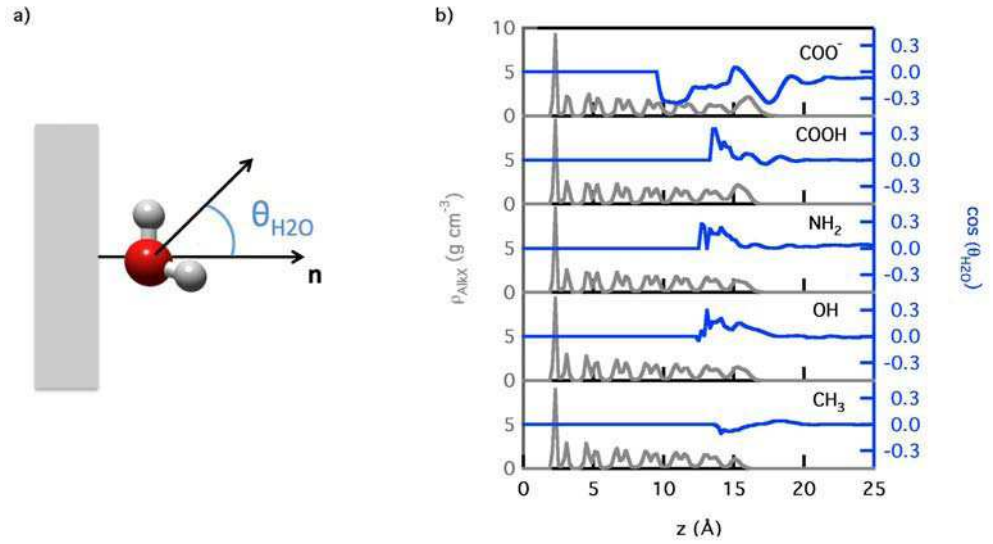


Figure 2.19 – a) Schéma de l'angle θ_{H_2O} entre le moment dipolaire de la molécule d'eau et la normale à la surface. b) Valeurs du cosinus de l'angle θ_{H_2O} en fonction de la position des molécules selon l'axe z (en bleu) et profils de masse volumique des chaines alkyles (en gris) indiquant la position de l'interface.

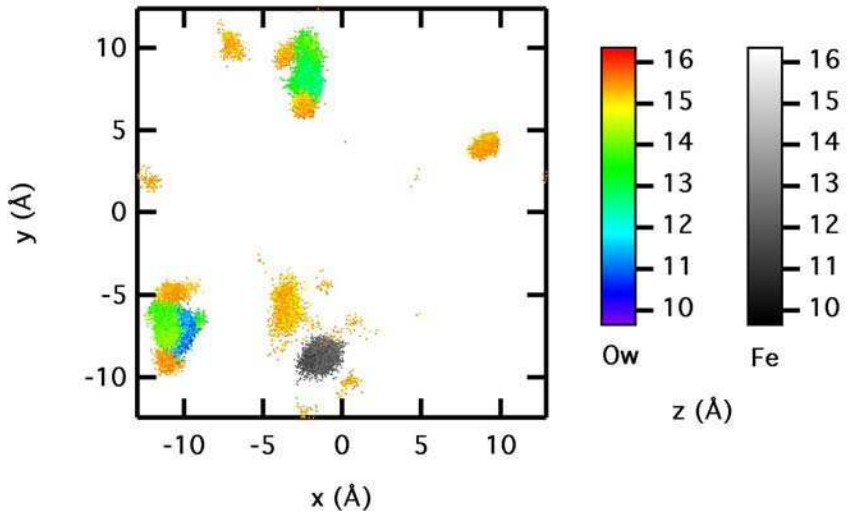


Figure 2.20 – Représentation tridimensionnelle de la position des atomes d'oxygène des molécules d'eau (Ow) et de l'atome de fer (Fe) du groupement ferrocène dans la monocouche présentant les groupements carboxylates.

La figure 2.20 correspond à la représentation tridimensionnelle des positions de l'atome de fer du groupement ferrocène et des atomes d'oxygène des molécules d'eau insérées dans la monocouche portant les groupements COO^-. Comme précisé précédemment, il y a 4 molécules d'eau insérées dans la monocouche en moyenne. On remarque clairement la rétractation du groupement ferrocène à l'intérieur des chaines. En considérant que le ferrocène est une sphère de diamètre 6.6 Å, l'insertion du ferrocène laisse un puits libre au dessus dans lequel les molécules d'eau peuvent venir se mettre (voir figure 2.21). Nous remarquons également que l'insertion de molécules d'eau ne se fait pas uniquement au niveau du ferrocène mais dans toute la monocouche du fait de sa désorganisation.

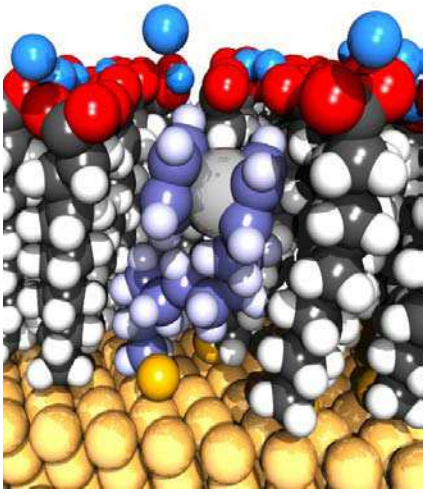


Figure 2.21 – Configuration de la monocouche portant les groupements carboxylates montrant la rétractation du groupement ferrocène dans les chaines alkyles.

Les liaisons hydrogène (HB) sont également un facteur clé concernant la structure et la réactivité des SAMs. Les résultats obtenus pour l'analyse des liaisons hydrogène sont donnés dans le tableau 2.9. Nous avons considéré que nous avions une liaison hydrogène du type X-H$\cdots$Y si la distance entre les atomes H et Y (d_{HB}) était inférieure à 2.425 Å et si l'angle $\widehat{\mathrm{YXH}}$ (θ_{HB}) était inférieur à 30° [162–164]. Les résultats indiquent que le plus grand nombre de liaisons hydrogène inter-chaines est obtenu pour la monocouche portant les groupements OH, ce qui est en accord avec le nombre de défauts gauches plus élevé dans cette monocouche au niveau du dernier angle dièdre des chaines (figure 2.17). Les liaisons hydrogène entre les groupes fonctionnels réduisent donc l'ordre dans la monocouche. Le plus grand nombre de liaison hydrogène entre les chaines et les molécules d'eau est obtenu pour la monocouche fonctionnalisée avec les groupements COO^-.

Tableau 2.9 – Nombre moyen de liaisons hydrogène inter-chaines et chaines-eau par groupement.

groupement	HB inter-chaines	HB chaines-eau
CH_3	0	0
OH	0.5 ± 0.2	0.9 ± 0.1
NH_2	0.1 ± 0.1	0.7 ± 0.1
COOH	0.1 ± 0.1	0.8 ± 0.1
COO^-	0	2.7 ± 0.1

Des informations supplémentaires concernant la force des liaisons hydrogène peuvent être obtenues à partir de la figure 2.22. D'après les critères choisis pour la définition des liaisons hydrogène, celles-ci sont d'autant plus fortes que l'angle θ_{HB} est proche de 0° et que la distance d_{HB} est proche de 1.5 Å. Comme nous l'attendions, les liaisons hydrogène les plus fortes avec l'eau sont celles formées avec le groupement COO^- alors que les plus faibles sont celles formées avec NH_2. Nous remarquons également que dans le cas de la monocouche fonctionnalisée avec les groupements OH, les liaisons hydrogène inter-chaines sont plus faibles que les liaisons hydrogène chaines-eau.

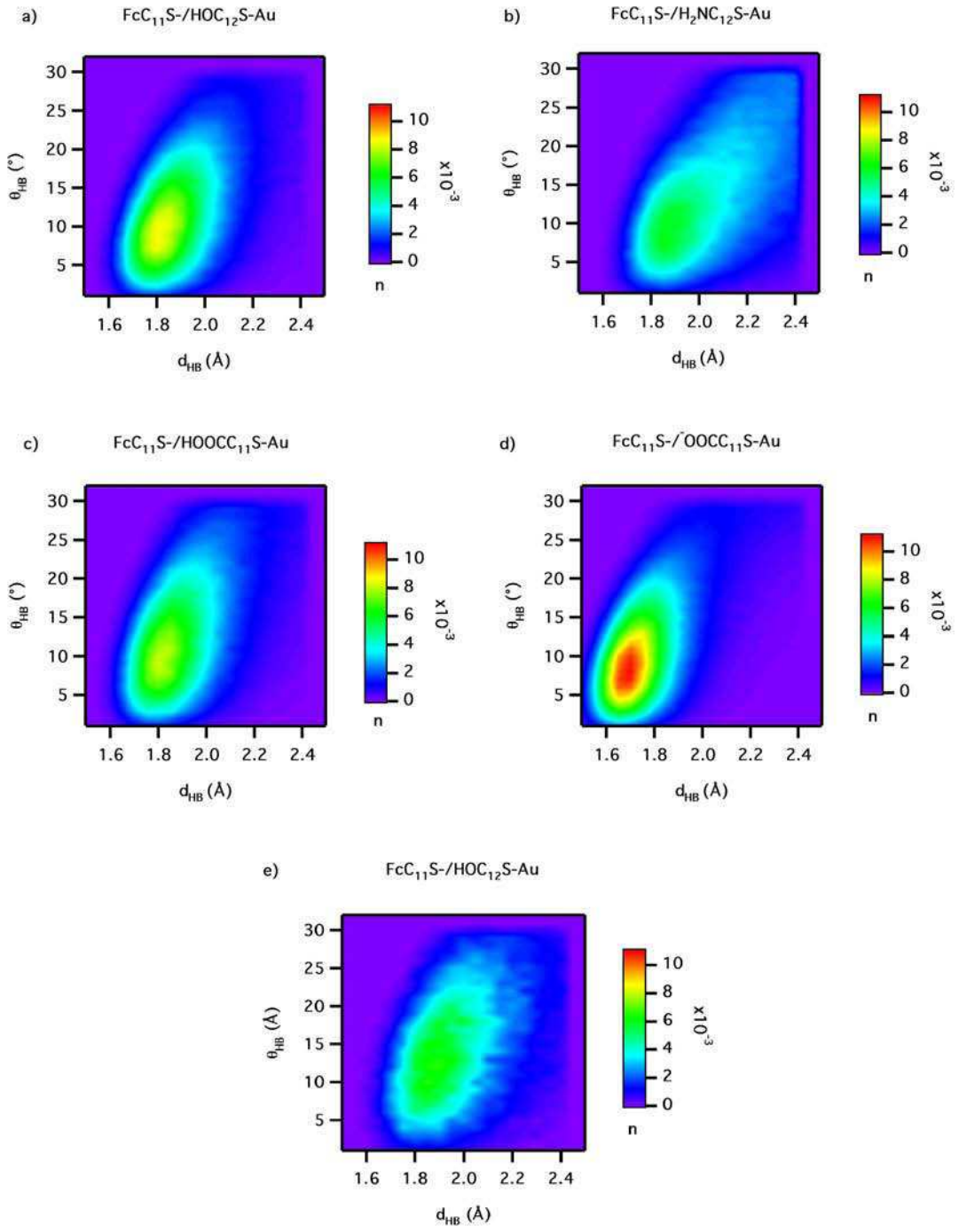


Figure 2.22 – a-d) Distributions des liaisons hydrogène entre le groupe terminal et les molécules d'eau pour les différentes monocouches fonctionnalisées et e) distribution des liaisons hydrogène entre les chaines alkyles pour la monocouche portant les groupements OH.

2.4.3 Détermination des propriétés rédox

La différence de variation d'enthalpie libre $\Delta\Delta G_{\mathrm{X}}^{\mathrm{calc}}$ correspond à la variation d'enthalpie libre obtenue pour le processus d'oxydation du ferrocène dans la monocouche portant le groupement terminal X par rapport à celle portant le groupement de référence CH_3. Ainsi,

$$\Delta\Delta G_{\mathrm{X}}^{\mathrm{calc}} = \Delta G_{\mathrm{X}}^{\mathrm{calc}} - \Delta G_{\mathrm{CH_3}}^{\mathrm{calc}} \ . \tag{2.1}$$

avec X faisant référence aux groupements OH, NH_2, COOH ou COO^-.

Ce $\Delta\Delta G_{\mathrm{X}}^{\mathrm{calc}}$ permet de calculer $\Delta E_{\mathrm{X}}^{\mathrm{calc}}$, grandeur directement comparable à la différence de potentiel rédox expérimentale (équation 1.75). Les valeurs de différences de potentiel rédox calculées et expérimentales sont données dans le tableau 2.10.

Tableau 2.10 – Différences de potentiel rédox pour les monocouches portant les groupements terminaux X par rapport à celle terminée par CH3, avec X faisant référence aux groupements COOH, COO^-, NH_2, OH. Les exposants *a* et *b* correspondent aux références [109] et [107], respectivement. L'incertitude calculée sur les différences de propriétés rédox est de l'ordre de 35%.

groupement	ΔE^{calc} (V)	ΔE^{exp} (V)
NH_2	-0.20	0.02^b
OH	-0.21	-0.19^a
COOH	-0.27	$-0.26^a / -0.17^b$
COO^-	-0.18	-0.28^b

Changer le groupement terminal conduit à une variation négative du potentiel rédox. La comparaison entre les valeurs calculées et expérimentales est difficile. En effet, les valeurs des potentiels redox reportées dans la littérature pour les différents groupements, ont souvent été obtenues en utilisant des conditions expérimentales très différentes (nature et concentration de l'électrolyte support, longueur des chaines). Nous observons ainsi dans le tableau 2.7, pour les groupements CH_3 et COOH, des déplacements de pics significatifs suivant les conditions expérimentales utilisées. Cependant, nous constatons que l'ordre de grandeur de la différence de potentiel calculée est en accord avec celui des résultats expérimentaux. La variation de potentiel

en fonction des groupements est en fait relativement faible, cependant il semblerait que la variation de polarité de l'environnement local puisse expliquer les variations observées pour les groupements COOH, NH_2 et OH. La fonctionnalisation par un groupement polaire conduit à un environnement polaire au niveau de l'interface ce qui facilite le processus d'oxydation du ferrocène en réduisant la stabilité de la forme neutre et en augmentant celle de la forme oxydée. Or ceci n'est pas valable pour COO^- puisque nous obtenons dans ce cas une différence de potentiel plus faible en valeur absolue par rapport à CH_3. Dans le cas de COO^-, la présence de charges négatives au niveau des groupements devrait stabiliser l'ion Fc^+ dans cette monocouche. Nous nous attendions donc à obtenir une valeur de différence de potentiel rédox plus négative que pour les autres groupements. Cette prédiction n'est pas du tout en accord avec nos résultats et nous allons expliquer ceci par une analyse des propriétés énergétiques de cette monocouche.

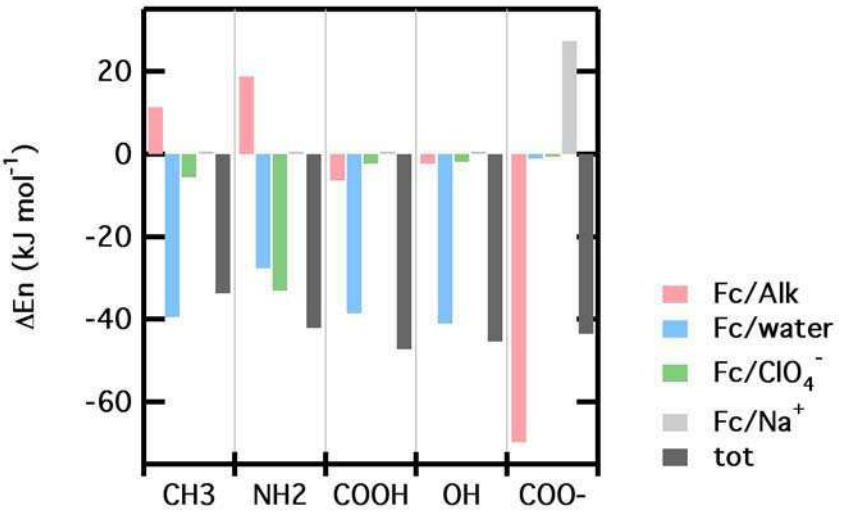


Figure 2.23 – Différences de contributions énergétiques ($kJ.mol^{-1}$) mettant en jeu le groupement ferrocène entre les états neutre et oxydé en fonction du groupement terminal.

Sur la figure 2.23 sont reportées les différences de contributions énergétiques mettant en jeu le groupement ferrocène entre les états neutre et oxydé en fonction de la nature du groupement terminal. Ces contributions énergétiques sont la somme des termes dispersifs et répulsifs (potentiel de Lennard-Jones) et des interactions

électrostatiques calculées dans l'espace réel (sommation d'Ewald). Les différentes interactions sont calculées entre le groupement ferrocène et les chaines alkyles, entre le groupement ferrocène et les molécules d'eau ainsi qu'entre le groupement ferrocène et les ions Na^+ et ClO_4^- de l'électrolyte. La contribution totale correspond à la somme de ces différentes contributions. Nous remarquons que la valeur totale suit la même tendance que la différence de potentiel ΔE en fonction des groupements, la contribution la plus favorable étant obtenue pour COOH et la moins favorable pour CH_3.

Concernant le groupement COO^-, la contribution Fc/chaines est prépondérante. Ceci est lié à la stabilisation de l'ion Fc^+ du fait de la présence des charges négatives environnantes. Cet effet de stabilisation à travers l'interaction avec les chaines n'est pas du tout observé pour les autres groupements. Cette contribution favorable est légèrement contrebalancée par la répulsion avec les cations Na^+. Néanmoins la somme des contributions Fc/chaines et Fc/Na^+ est de l'ordre de -40 kJ.mol^{-1}, ce qui est plus négatif que dans les autres systèmes. Par contre, pour COO^-, la contribution Fc/eau est quasiment nulle alors qu'elle est de l'ordre de -40 kJ.mol^{-1} avec les autres groupements. Ceci est lié à l'interaction préférentielle des molécules d'eau avec les groupements COO^- via les liaisons hydrogène et à la rétractation du groupement ferrocène dans la monocouche. Finalement, ces résultats montrent que le cation Fc^+ n'est pas plus stabilisé dans la monocouche avec les groupements COO^- que dans les autres systèmes.

2.4.4 Résumé

La simulation a permis d'étudier les effets de la fonctionnalisation de monocouches par différents groupements terminaux. Pour étudier l'architecture de ces systèmes à l'échelle moléculaire, l'angle d'inclinaison des chaines, l'épaisseur du film et le nombre de défauts gauches ont été calculés. A partir de cette description microscopique, nous avons mis en évidence un désordre plus important pour la monocouche portant les groupements COO^-. Ceci a été attribué à l'effet de charge entre les groupements terminaux. Nos résultats montrent que dans cette monocouche, le groupement ferrocène se rétracte et que des molécules d'eau s'insèrent dans le film. Nous avons également étudié l'effet des groupements sur la formation de liaisons hydrogène inter-chaines et chaines-eau. Nous avons trouvé le plus grand nombre de liaisons hydrogène inter-chaines pour la monocouche terminée par les groupements

OH conduisant à un nombre de défauts gauches en surface plus élevé. Les interactions entre groupes fonctionnels réduisent donc l'ordre dans la monocouche. Les liaisons hydrogène chaines-eau les plus fortes sont obtenues pour COO^- et les moins fortes pour NH_2.

La variation de potentiel rédox a été prédite pour les systèmes $FcC_{11}S$-/X-$C_{11}S$-Au avec X = COOH, COO^-, CH_2NH_2 et CH_2OH par rapport au groupement CH_3. L'ordre des potentiels rédox peut être expliqué en termes de variation de polarité de l'environnement local au niveau de l'interface par rapport au système portant des groupements CH_3. Les simulations permettent de comprendre pourquoi le décalage cathodique dans le cas du groupement COO^- n'est pas très différent de celui des autres systèmes. Même si l'ion Fc^+ est stabilisé par les charges négatives portées par les groupements, ces interactions favorables sont contrebalancées par la répulsion des ions Na^+. De plus, par rapport aux autres systèmes, il n'y a pas de stabilisation liée aux interactions favorables avec les molécules d'eau.

2.5 Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre qu'il était possible, grâce à la simulation et aux méthodes de perturbation thermodynamique, de prédire les différences de potentiel rédox de monocouches électroactives de type $FcC_nS - /C_{n'}S - Au$ lors des variations de l'environnement local du centre rédox. Ces différences ont été interprétées à l'échelle microscopique par une description de la structure et des interactions entre les différents constituants des systèmes.

Nous avons tout d'abord étudié l'effet de la nature de l'électrolyte sur la différence de potentiel rédox obtenue entre les systèmes $FcC_6S - /C_{12}S - Au$ et $FcC_6S - /C_4S - Au$. L'augmentation de la longueur des chaines diluantes autour du centre rédox défavorise le processus d'oxydation. Cependant, en présence d'anions capables de former une paire d'ions avec le cation Fc^+, l'écart de différence de potentiel entre les deux systèmes est réduit. En effet, la paire d'ions, plus forte dans le système à longues chaines, stabilise d'autant plus ce dernier. Nous avons observé la formation de paires d'ions dans les électrolytes $NaClO_4$ et $NaPF_6$ mais pas dans Na_2SO_4. Ceci s'explique par la plus forte énergie d'hydratation de l'ion SO_4^{2-}.

L'effet de la longueur de la chaine alkylferrocène a été étudié à partir de la simulation des systèmes $FcC_{11}S-/C_4S-Au$ et FcC_6S-/C_4S-Au. La très faible différence de potentiel rédox prédite entre ces deux systèmes a été confirmée par des expériences de voltammétrie cyclique réalisées au laboratoire. L'analyse microscopique des phénomènes a permis de montrer qu'avant oxydation, l'environnement du groupement ferrocène n'était pas si différente entre les deux systèmes du fait du recourbement de la chaine alkylferrocène la plus longue dans les chaines diluantes. Une paire d'ions, plus forte dans le système à longues chaines, à été mise en évidence entre le cation Fc^+ et un anion de l'électrolyte support, conduisant à une désolvatation plus importante de l'anion dans cette monocouches. Les calculs des variations d'enthalpie et d'entropie associées aux processus rédox ont permis de montrer que la désolvatation induite par la formation de cette paire d'ions était la contribution prédominante.

L'effet de la nature des groupements terminaux des chaines diluantes a été analysé à partir de l'étude des monocouches $FcC_{11}S$-/X-$C_{11}S$-Au avec X = COOH, COO^-, CH_2NH_2, CH_2OH et CH_3. L'étude de la structure de ces systèmes a mis en évidence un désordre plus important avec COO^- lié à la répulsion entre les charges négatives. Une rétractation du groupement ferrocène et l'insertion de molécules d'eau à l'intérieur du film ont été mises en évidence. Nous avons également montré que la formation de liaisons inter-chaines dans le film avec les groupements OH conduisait à une désorganisation de la monocouche en surface. La variation de potentiel rédox des différents systèmes par rapport à celui portant les groupements CH_3 a été interprétée en terme de différence de polarité des groupements. Une analyse énergétique a également permis de comprendre pourquoi la stabilisation de l'ion Fc^+ par les groupements COO^- ne conduisait pas à un décalage cathodique beaucoup plus prononcé par rapport aux autres systèmes.

La reproduction de différences de potentiel expérimentales, même faibles, nous a permis de valider notre méthodologie de simulation. La simulation apparait donc désormais comme une méthode prédictive pour le calcul de grandeurs rédox de systèmes hétérogènes. De plus, l'interprétation des phénomènes macroscopiques via un couplage direct avec des analyses structurales et énergétiques est un avantage important qui permet une meilleure compréhension de ces systèmes et des effets microscopiques influençant les processus rédox aux interfaces.

Chapitre 3

Comparaison de l'association en phase homogène et hétérogène

3.1 Contexte scientifique et objectifs 112

3.2 Etude du complexe d'inclusion entre la β-CD et le FcOH 114

3.2.1 Introduction 114

3.2.2 Association en milieux homogène et hétérogène 115

3.2.3 Rôle du solvant 122

3.2.4 Résumé 128

3.3 Étude de l'association entre la β-CD et les anions ClO_4^- et SO_4^{2-} 129

3.3.1 Association avec SO_4^{2-} 131

3.3.2 Association avec ClO_4^- 136

3.3.3 Effet de la nature de la molécule invitée sur l'association . . 138

3.3.4 Résumé 139

3.4 Conclusion 140

3.1 Contexte scientifique et objectifs

L'immobilisation sur des surfaces de molécules capables de former des complexes d'inclusion par chimie supramoléculaire permet d'envisager de nouvelles applications dans le domaine de la fonctionnalisation de surface. Les macrocycles de β-cyclodextrine peuvent jouer ce rôle car, une fois modifiés pour pouvoir être greffés, ils permettent la formation de SAMs sur des surfaces et l'encapsulation de divers types de molécules à l'interface. Le développement de ces surfaces nécessite cependant une étude préalable des systèmes β-CD/molécules invitées en solution puis à l'interface solide/liquide.

Plusieurs études montrent des différences significatives d'association avec les cyclodextrines en phase homogène et hétérogène[40–42,49,165–167]. En effet, pour de petites molécules invitées, c'est-à-dire celles qui peuvent être totalement incluses dans la cavité de la β-CD, la constante d'association est généralement plus élevée à la surface qu'en solution[40,42,166]. Pour des molécules plus grosses, des constantes d'association supérieures ou inférieures par rapport à la complexation en solution ont été rapportées dans la littérature selon les systèmes[49,165,167]. Ainsi, Kitano *et al.*[49] ont caractérisé l'association de différents esters phtaliques avec des α-CDs fonctionnalisées immobilisées sur des surfaces et l'ont comparée à l'association avec ces mêmes α-CDs en solution. La détermination des grandeurs d'association a été faite par voltammétrie cyclique en utilisant des molécules sondes qui ont la propriété de s'associer avec les CDs considérées. La constante d'association à la surface est obtenue en analysant l'inhibition de l'association entre les molécules sondes et les CDs lors de l'ajout des esters phtaliques dans le milieu. Les variations d'enthalpie et d'entropie ont ensuite été déterminées grâce à la loi de Van't Hoff en suivant l'évolution de la constante d'association en fonction de la température. En réalité, en milieu hétérogène, les études se limitent généralement à la détermination de la constante d'association avec souvent aucune information concernant les autres grandeurs thermodynamiques d'association.

Comme indiqué dans l'introduction, le mécanisme d'inclusion met en jeu des interactions faibles[168]. L'entrée de la molécule invitée dans la cavité de la β-CD ainsi que sa déshydratation sont les facteurs prépondérants pour expliquer la complexation d'un point de vue thermodynamique. Les autres contributions proviennent du relar-

gage de molécules d'eau dans la phase aqueuse lors de la désolvatation du complexe et également des changement conformationnel de la β-CD durant l'association. La possibilité de formation de liaisons hydrogène entre les deux molécules joue aussi un rôle important dans la stabilisation du complexe. L'association résulte donc d'une coopération de toutes ces contributions. Néanmoins, il est très difficile d'estimer la part de chacune de ces contributions dans le processus d'association. De plus, la connaissance du rôle joué par l'eau dans le mécanisme est encore limité. Seule une analyse microscopique permettrait d'analyser en détail les compensations liées aux différentes contributions mises en jeu au cours la complexation.

Au laboratoire, des méthodologies de simulation qui permettent le calcul de grandeurs thermodynamiques d'association par simulation avaient déjà été développées et appliquées à l'étude de divers complexes d'insertion en phase homogène[101,169–171]. Les méthodes de perturbation thermodynamique et la méthode de la force contrainte avaient été utilisées pour calculer le profil d'enthalpie libre (potentiel de force moyenne) le long du trajet réactionnel et en déduire les grandeurs d'association. Couplées à des mesures expérimentales de calorimétrie, ces méthodes ont conduit à la description moléculaire détaillée de la formation des complexes.

Nous avons utilisé ces mêmes méthodes, appliquées au cas de l'association avec un macrocycle présentant une géométrie cylindrique afin de comparer l'association avec la β-CD en milieux homogène et hétérogène. Nous avons tout d'abord mis au point notre méthodologie en étudiant un système modèle, le complexe entre la β-CD et le ferrocèneméthanol (FcOH), pour lequel une partie des grandeurs thermodynamiques étaient disponibles dans la littérature. Puis, nous avons choisi de nous intéresser à la complexation entre la β-CD et des anions inorganiques SO_4^{2-} et ClO_4^-. En effet, alors que différentes études portent sur l'association de CDs immobilisées sur des surfaces avec des molécules organiques hydrophobes, très peu concernent l'association avec des anions inorganiques. Ceci est probablement lié au fait qu'en solution ces anions s'associent peu avec la β-CD[172–174]. De plus, l'association β-CD$-$anions mettant en jeu des interactions différentes par rapport à l'association β-CD$-$FcOH (interactions électrostatiques pour les anions et interactions de van der Waals pour FcOH), il nous semblait intéressant d'étudier les contributions mises en jeu, d'analyser le rôle du solvant ainsi que celui des liaisons hydrogène pour des types de complexe très différents. Dans chacun des cas, la simulation permet la détermination des grandeurs

d'association, $\Delta_r G^0$, $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$, à la fois en phase homogène et hétérogène. Une approche intégrée couplant une analyse structurale et énergétique des complexes permet de comprendre les différences de complexation entre les deux environnements au niveau microscopique.

3.2 Etude du complexe d'inclusion entre la β-cyclodextrine et le ferrocèneméthanol

3.2.1 Introduction

Les interactions entre la β-CD et le groupement ferrocène ont été utilisées dans de nombreuses applications, comme par exemple, pour élaborer des capteurs moléculaires[175–178], assister des réactions organiques[42,179,180] ou encore modifier la surface de nanoparticules[181–185]. Du fait de l'efficacité de ce complexe dans ces diverses applications, plusieurs études ont cherché à comparer l'association entre le groupement ferrocène et la β-CD en milieux homogène et hétérogène[40,166,186] (figure 3.1).

Dans la littérature, il a été reporté une constante d'association plus élevée pour la β-CD greffée sur une surface d'or par rapport à la β-CD libre en solution[40]. Cet effet a été attribué au facteur entropique considérant qu'il n'y a pas de différence significative au niveau des contributions enthalpiques. Cependant, à notre connaissance, cette hypothèse n'a encore jamais été vérifiée, les valeurs d'enthalpie et d'entropie d'association n'ayant pas été mesurées pour le système greffé.

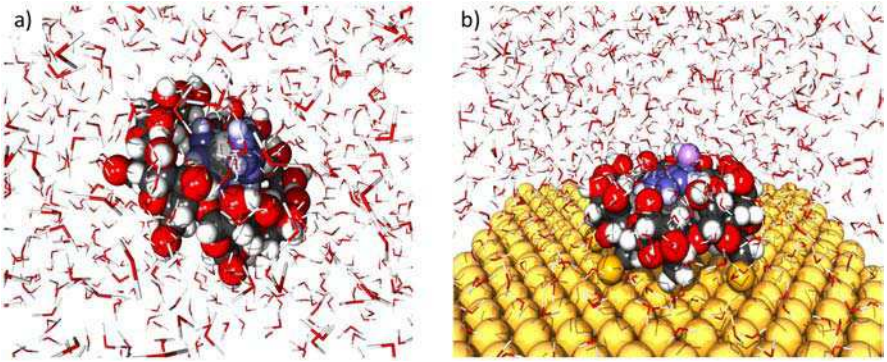


Figure 3.1 – Structures des complexes d'inclusion entre le ferrocèneméthanol et a) une β-CD libre et b) une β-CD immobilisée sur une surface.

Tout d'abord, nous avons déterminé les grandeurs thermodynamiques d'association de la β-CD libre et de la β-CD greffée avec le FcOH en phase aqueuse et les avons comparé avec celles disponibles dans la littérature pour valider notre méthodologie. Les grandeurs d'association ont été obtenues à partir du profil de potentiel de force moyenne (sections 1.3.1 et 1.3.2) en fonction de la distance de séparation entre la β-CD et le FcOH. Les différences de propriétés thermodynamiques observées entre les deux environnements ont ensuite été interprétées grâce à une description microscopique des systèmes. Puis, nous nous sommes intéressés à la comparaison des processus d'association en phase aqueuse et dans le vide pour mieux comprendre le rôle joué par le solvant et l'effet des liaisons hydrogène dans la stabilisation du complexe. Les protocoles de simulation sont détaillés dans les annexes A.4 et A.5.

3.2.2 Association en milieux homogène et hétérogène

3.2.2.1 Détermination des grandeurs d'association

Les profils d'enthalpie libre en fonction de la distance entre les centres de masse de la β-CD et du FcOH en phase homogène et hétérogène sont présentés sur la figure 3.2. Les deux courbes de PMF sont très différentes. Avec la β-CD libre en solution aqueuse, le profil présente deux minima locaux séparés par une barrière énergétique d'environ 10 kJ.mol^{-1}. Le profil décroit lorsque le FcOH approche du grand cercle de la β-CD ce qui conduit à un premier minimum à 2.2 Å avec une valeur d'enthalpie libre de -30 kJ.mol^{-1}. Lorsque le FcOH s'insère un peu plus dans la β-CD, une barrière énergétique apparait à 0.4 Å puis, un nouveau minimum est obtenu à -1 Å quand le FcOH atteint le petit cercle de β-CD. Pour la β-CD immobilisée, un seul minimum local est observé à 0.4 Å avec une valeur d'énergie libre de -40.3 kJ.mol^{-1}. Nous remarquons que ce minimum coïncide avec la barrière énergétique obtenue pour la β-CD libre. Les structures de chacun des complexes correspondant aux minima des profils de PMF sont données sur la figure 3.3. Pour notre analyse, nous nous sommes essentiellement concentrés sur le premier minimum (2.2 Å) puisque le second n'est jamais échantillonné dans le cas de la β-CD greffée du fait de la présence de la surface.

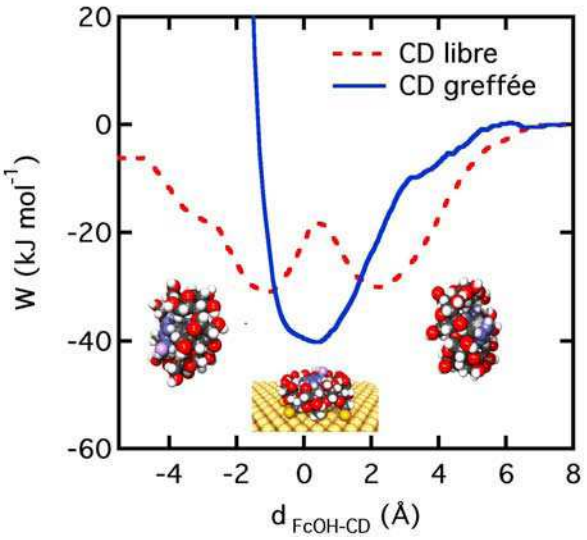


Figure 3.2 – Profils de PMF pour les complexes d'inclusion entre le FcOH et la β-CD en phase homogène (CD libre) et en phase hétérogène (CD greffée).

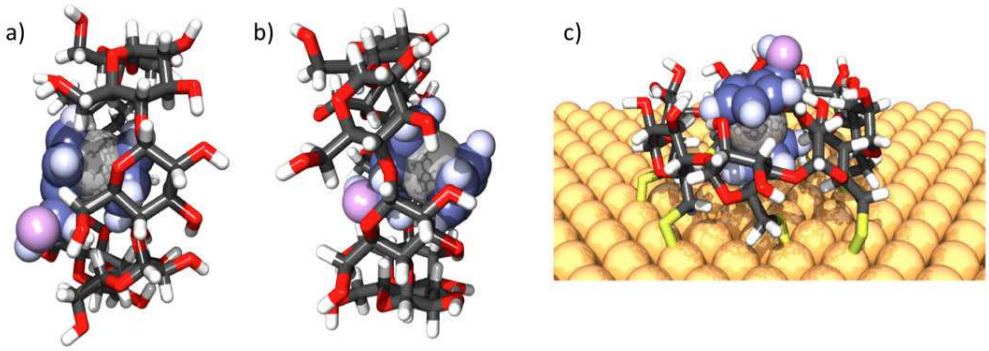


Figure 3.3 – Structures des complexes entre le FcOH et la β-CD aux minima des profils de PMF en milieux homogène et hétérogène.

Les grandeurs thermodynamiques d'association sont calculées à partir du profil de potentiel de force moyenne (équations 1.102, 1.103, 1.104 et 1.105). Les valeurs obtenues pour le système libre et le système greffé sont regroupées dans le tableau 3.1. Les valeurs expérimentales disponibles dans la littérature sont également données pour comparaison. Les aspects méthodologiques concernant l'obtention de ces grandeurs sont présentés dans l'annexe A.6.

Tableau 3.1 – Grandeurs thermodynamiques (kJ.mol^{-1}) caractérisant la complexation du FcOH par la β-CD en milieu homogène et en milieu hétérogène. Les valeurs expérimentales notées a, b et c proviennent des références [187],[166] et [40], respectivement.

	simulation		**expériences**	
	CD libre	CD greffée	CD libre	CD greffée
$\log K$	3.4	5.1	3.6[a] / 4.0[b]	4.9[c]
$\Delta_r G^0$	-20	-29	-21[a]/-23[b]	-28[c]
$\Delta_r H^0$	-29	-39	-26[b]	
$T\Delta_r S^0$	-9	-10	-3[b]	

Nous remarquons que les valeurs issues de la simulation et des expériences sont en excellent accord. Ainsi, en accord avec la littérature, nous obtenons une constante d'association plus grande pour la β-CD greffée que pour la β-CD libre. Dans les deux cas, le processus d'association est favorable du point de vue enthalpique ($\Delta_r H^0 < 0$) et défavorable du point de vue entropique ($\Delta_r S^0 < 0$). La formation du complexe est donc gouvernée par l'enthalpie. Contrairement à ce qui était supposé dans la littérature, une différence de 10 kJ.mol^{-1} apparait au niveau de l'enthalpie entre les deux environnements : une variation d'enthalpie de -39 kJ.mol^{-1} est obtenue pour la β-CD greffée contre une valeur de -29 kJ.mol^{-1} pour la β-CD libre.

3.2.2.2 Interprétation à l'échelle microscopique

Concernant les complexes d'inclusion, il est bien connu que les valeurs de $\Delta_r H^0$ deviennent plus négatives lorsque le nombre d'atomes insérés dans la cavité la molécule hôte augmente[168,169]. Ceci est lié aux interactions de van der Waals qui deviennent de plus en plus favorables avec l'insertion de la molécule invitée dans la cavité de la molécule hôte[49]. Au minimum du profil de PMF (figure 3.2), 92% des atomes du FcOH sont insérés dans la cavité de la β-CD greffée contre 78% pour la β-CD libre. Ce résultat corrobore donc les différences obtenues pour les valeurs de $\Delta_r H^0$. La somme des termes répulsifs et dispersifs (interactions de van der Waals) entre le FcOH et la β-CD sont donnés sur la figure 3.4 en fonction de la distance de séparation entre les deux molécules. Comme nous l'attendions, étant donné le nombre d'atomes insérés, l'énergie est plus négative pour le système immobilisé sur la surface.

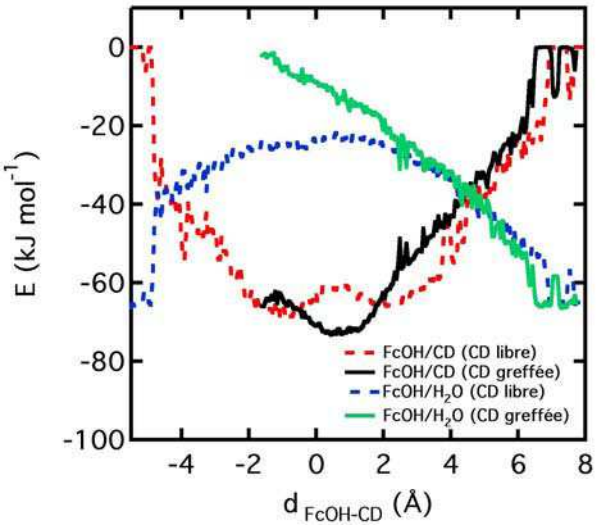


Figure 3.4 – Contributions de Lennard-Jones mettant en jeu le ferrocèneméthanol en milieux homogène et hétérogène.

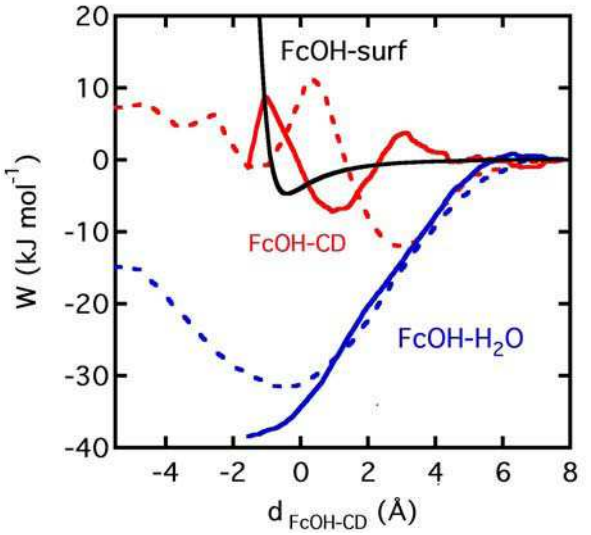


Figure 3.5 – Décomposition du profil de PMF en contributions FcOH-CD, FcOH-H_2O et FcOH-surface en milieu homogène (courbes en pointillés) et en milieu hétérogène (courbe en traits pleins).

Les calculs de variations d'entropie ($T\Delta_r S^0 = -9$ kJ.mol^{-1} et -10 kJ.mol^{-1} pour la β-CD libre et la β-CD greffée, respectivement) donnent des valeurs faibles et négatives (tableau 3.1). Cela signifie que la perte de degrés de liberté des molécules

hôte et invitée prédomine sur les effets de deshydratation. Cependant, la compréhension de ces effets entropiques n'est pas évidente au niveau microscopique. Dans ce but, la courbe de PMF a été décomposée en contributions (figure 3.5) et la comparaison avec les contributions énergétiques (figure 3.4) nous renseigne sur les variations d'entropie au cours du processus. Sur la figure 3.5, le profil de PMF total est décomposé en contributions FcOH-CD, FcOH-H_2O et FcOH-surface.

Nous pouvons noter que la contribution d'enthalpie libre FcOH-CD présente un puits plus profond avec la β-CD libre qu'avec la β-CD greffée (figure 3.5) contrairement à ce que nous avions remarqué pour la contribution totale (figure 3.2) et sur les profils d'énergie (figure 3.4). Ce comportement peut seulement être expliqué par des effets entropiques avec une perte de degrés de liberté pour le complexe d'inclusion plus importante à la surface qu'en solution.

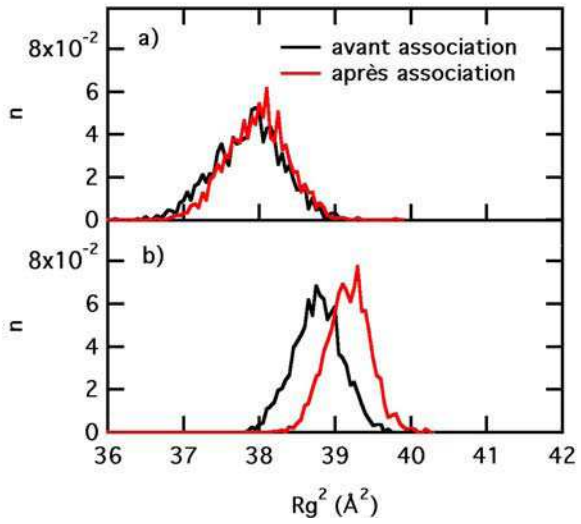


Figure 3.6 – Distributions du carré du rayon de giration de la β-CD avant et après oxydation a) en milieu homogène et b) en milieu hétérogène.

Nous nous sommes alors intéressés à la différence de conformation de la β-CD avant et après association en milieux homogène et hétérogène. La déformation de la β-CD a été analysée en traçant les distributions du carré du rayon de giration Rg^2 avant et après association pour la β-CD libre (figure 3.6a) et la β-CD greffée (figure 3.6b). Le rayon de giration correspond en quelques sortes à un rayon moyen de la molécule

et renseigne sur la répartition de sa masse. Rg^2 est directement relié au moment d'inertie de la molécule, il est calculé en sommant les valeurs propres de la matrice d'inertie de la β-CD. Dans le cas de la β-CD libre (figure 3.6a), nous observons peu de changement au niveau de la distribution du rayon de giration avant et après association, ce qui indique que la répartition de la masse de la β-CD selon ses axes propres est peu modifiée lors de la complexation. Dans le cas de la β-CD greffée (figure 3.6b), nous constatons que la valeur de Rg^2 augmente légèrement lors de l'association mais la largeur de la distribution reste inchangée, l'écart type étant de 0.3 Å^2 dans les deux cas. L'augmentation de Rg^2 peut s'expliquer par l'insertion plus importante du FcOH dans la cavité de la β-CD lorsque celle-ci est greffée comme indiqué précédemment (92 % et 78 % des atomes du FcOH insérés respectivement dans la β-CD libre et greffée). Cependant, la largeur identique des distributions révèle qu'il n'y a pas de différence significative concernant la mobilité de la β-CD. En conclusion, ces résultats montrent que l'association avec le ferrocèneméthanol affecte peu la structure de la β-CD que ce soit en milieu homogène ou hétérogène.

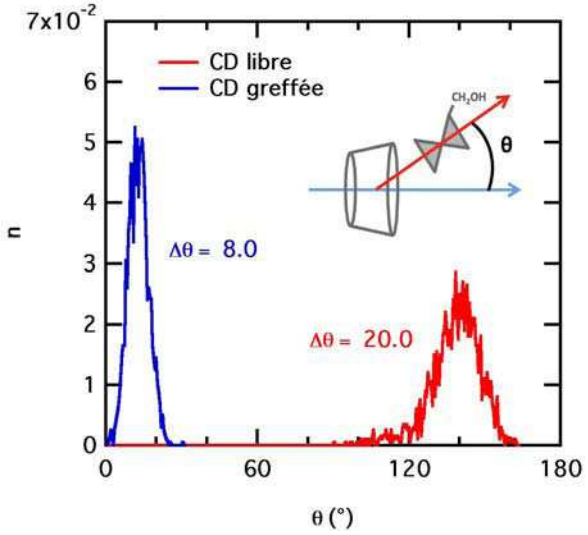


Figure 3.7 – Distributions de l'angle θ entre les axes du groupement ferrocène et de la β-CD. L'angle θ est illustré en encart. $\Delta\theta$ représente la largeur de la distribution et correspond à deux fois l'écart type.

Le FcOH ayant peu de degrés de liberté internes, sa contribution à la variation d'entropie est liée à ses mouvements de translation et de rotation. Pour étudier la

possibilité de mouvement du FcOH dans la β-CD, nous avons alors tracé la distribution de l'angle entre l'axe du groupement ferrocène et l'axe de révolution de la β-CD lorsque les deux molécules sont associées, en milieu homogène et en milieu hétérogène. Les résultats sont présentés sur la figure 3.7. Nous remarquons que le mouvement relatif entre la β-CD et le FcOH est plus important en milieu homogène comme l'indique une distribution de l'angle θ plus large. Au contraire, l'insertion plus profonde du FcOH à la surface implique une perte de degrés de liberté plus importante qui se traduit par une distribution moins large.

Finalement, cette analyse structurale nous a permis de voir que la conformation de la β-CD est peu modifiée lors du processus d'association alors que le FcOH lui, perd plus de degrés de liberté à la surface qu'en solution. La perte de degrés de liberté du FcOH est donc à l'origine de la variation d'entropie déduite à partir de la comparaison de la contribution FcOH-CD sur le profil d'enthalpie libre et sur le profil d'énergie (figures 3.5 et 3.4). Néanmoins, les valeurs de $T\Delta_r S^0$ ne sont pas si différentes selon les environnements. La compensation provient donc de la désolvatation du complexe. Cette désolvatation entraine le relargage de molécules d'eau dans la phase aqueuse et contribue donc probablement de manière favorable à l'entropie. Les contributions Fc-H_2O sur les figures 3.5 et 3.4 confirment cette hypothèse. La figure 3.5 indique une variation d'enthalpie libre Fc-H_2O plus favorable avec la β-CD greffée qu'avec la β-CD libre tandis que la figure 3.4 traduit une variation d'enthalpie FcOH-H_2O plus défavorable à la surface lors de l'association. La désolvatation du système est donc plus importante en milieu hétérogène.

Pour expliquer le fait que le FcOH est plus inséré dans la cavité de la β-CD lorsqu'elle est greffée, nous avons analysé la forme des β-CDs. Le greffage impose une diminution de 4 % du diamètre du grand cercle et une augmentation de 5 % du diamètre du petit cercle. Par conséquent, sur la surface, il s'avère que la β-CD est plus ouverte, ce qui facilite l'insertion du FcOH. La même conformation de la β-CD avec le même nombre d'atomes de FcOH insérés est retrouvée en milieu homogène à la même distance de séparation (figure 3.2). Cependant, sur le profil de PMF (figure 3.2), il est intéressant de noter que cette conformation correspond à un maximum d'enthalpie libre pour la β-CD libre alors que cela correspond à un minimum pour β-CD greffée. Cette différence peut s'expliquer par la variation d'entropie de la β-CD le long du trajet réactionnel. En effet, lorsque la β-CD est greffée, l'insertion du FcOH dans la cavité

modifie peu sa conformation. En revanche, en milieu homogène, si le FcOH s'insérait plus dans la β-CD pour atteindre la même distance de séparation qu'à la surface, cela modifierait de manière significative la conformation de la β-CD et conduirait alors, probablement à une contribution entropique défavorable.

3.2.3 Rôle du solvant

3.2.3.1 Calcul des grandeurs d'association

Pour étudier le rôle du solvant dans la formation du complexe, nous avons comparé les processus d'association entre la β-CD libre et le FcOH dans le vide et en phase aqueuse, et ce, pour le système libre et le système greffé. La figure 3.8 présente les profils de PMF obtenus dans les différents cas. Nous remarquons que les profils ont des formes similaires dans le vide et en phase aqueuse pour un environnement donné. En effet, nous retrouvons deux minima séparés par une barrière en milieu homogène et un seul puits, plus profond, avec la surface. Les valeurs de PMF sont notablement plus négatives dans le vide qu'en phase aqueuse. Comme précédemment, nous ne nous concentrons que sur le premier minimum dans le cas homogène ($d_{\mathrm{FcOH-CD}} > 0$) afin de pouvoir comparer avec le système greffé.

Pour la β-CD libre, dans le vide, le minimum d'enthalpie libre est abaissé de 25 % alors qu'à la surface nous observons une diminution de 48 %. Dans le vide, le FcOH est toujours plus inséré dans la cavité de la β-CD greffée. Pour un même système, les minima des différents puits se situent quasiment à la même distance de séparation dans le vide et dans l'eau. Par contre, il est intéressant de constater une approche différente entre le FcOH et la β-CD. Plus précisément, nous observons que l'interaction entre les deux espèces commence à une plus grande distance de séparation dans le vide.

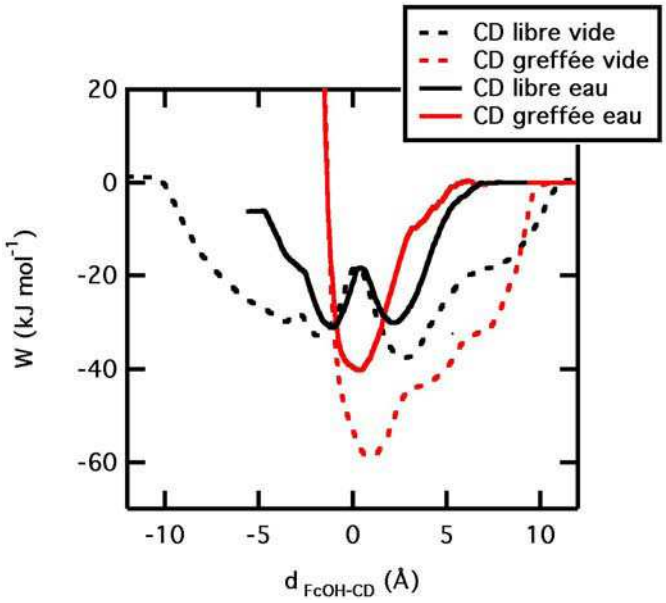


Figure 3.8 – Profils d'énergie libre obtenus pour les complexes d'inclusion entre le FcOH et la β-CD en milieu homogène (noir) et en milieu hétérogène (rouge) dans le vide (pointillés) et en phase aqueuse (traits pleins).

Tableau 3.2 – Grandeurs thermodynamiques d'association (kJ.mol^{-1}) entre le FcOH et la β-CD en milieu homogène et hétérogène, dans le vide et en phase aqueuse. Les valeurs expérimentales notées a, b et c proviennent des références [187],[166] et [40], respectivement.

	Simulation				**Expérience**	
	vide		**eau**		**eau**	
	CD libre	CD greffée	CD libre	CD greffée	CD libre	CD greffée
$\log K$	4.5	8.4	3.4	5.1	3.6[a]/4.0[b]	4.9[c]
$\Delta_r G^0$	-26	-38	-20	-29	-21[a]/-23[b]	-28[c]
$\Delta_r H^0$	-34	-48	-29	-39	-26[b]	
$T\Delta_r S^0$	-8	-10	-9	-10	-3[b]	

A partir des profils de PMF, nous avons calculé les différentes grandeurs thermodynamiques regroupées dans le tableau 3.2. Les grandeurs expérimentales sont reportées pour comparaison. Les constantes d'association obtenues dans le vide sont

plus élevées que celles en phase aqueuse, ce qui est en accord avec les minima plus négatifs observés sur les profils de PMF (figure 3.8). Ces différences s'expliquent essentiellement à partir des contributions enthalpiques. En effet, nous remarquons (tableau 3.2) que les variations d'entropie sont peu différentes selon les systèmes.

3.2.3.2 Analyse microscopique

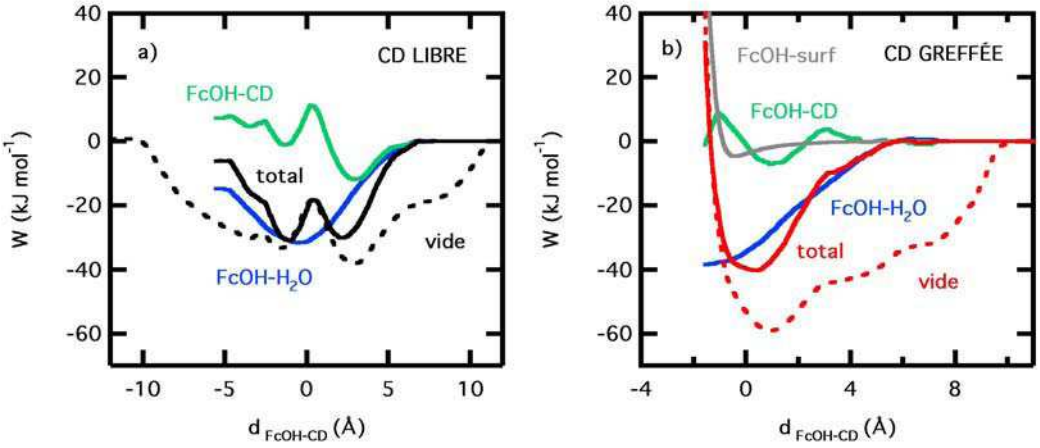


Figure 3.9 – Décomposition des profils de PMF en contributions FcOH-CD, FcOH-H_2O et FcOH-surface a) pour l'association entre le FcOH et la β-CD libre dans le vide (pointillés) et en phase aqueuse (traits pleins) et b) pour l'association entre le FcOH et la β-CD greffée dans le vide (pointillés) et en phase aqueuse (traits pleins).

Afin de mieux comprendre les différences obtenues au niveau des grandeurs thermodynamiques, nous nous sommes intéressés à la décomposition des profils d'enthalpie libre. Cette décomposition devrait permettre d'identifier la force responsable de l'association (figure 3.9) et de voir si cette force est la même dans le vide et en phase aqueuse. En comparant les figures 3.9a (β-CD libre) et 3.9b (β-CD greffée), plusieurs points sont à souligner :

- dans tous les cas (β-CD libre et greffée), les contributions FcOH-CD sont moins favorables dans l'eau que dans le vide.
- dans l'eau la contribution FcOH-H_2O est prépondérante devant les autres contributions, que ce soit pour la β-CD libre ou greffée.
- cette contribution FcOH-H_2O est par ailleurs plus favorable avec la β-CD greffée qu'avec la β-CD libre. Ceci explique l'association plus favorable du FcOH avec la β-CD greffée.

– avec la β-CD greffée, nous remarquons que la contribution FcOH-surface est la même dans le vide et en phase aqueuse.

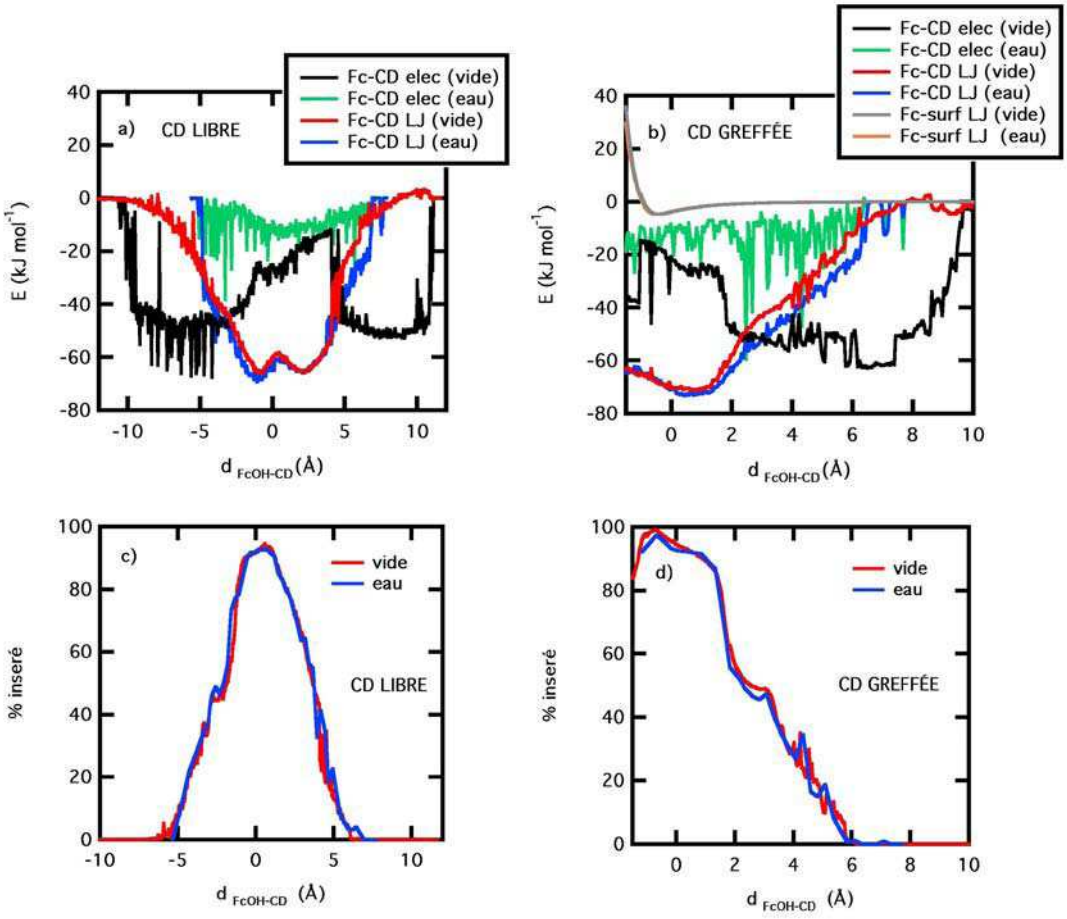


Figure 3.10 – Contributions énergétiques de Lennard-Jones et électrostatiques dans le vide et en phase aqueuse, entre le FcOH et a) la β-CD libre et b) la β-CD greffée. Pourcentage d'atomes insérés dans la cavité c) de la β-CD libre et d) de la β-CD greffée, dans le vide et en phase aqueuse.

Pour expliquer en détail les différences entre les profils d'enthalpie libre obtenus dans le vide et en phase aqueuse, nous avons reporté sur la figure 3.10 les énergies d'interactions de Lennard-Jones (LJ) et électrostatiques en fonction de la distance de séparation entre le FcOH et la β-CD. Nous pouvons remarquer que les interactions LJ sont similaires dans l'eau et dans le vide pour un système donné (figure 3.10a et 3.10b). Nous avons représenté sur les figures 3.10c et 3.10d le pourcentage d'atomes de FcOH inséré dans la cavité de la β-CD. Comme attendu, nous observons une forte

corrélation entre les interactions LJ et le nombre d'atomes insérés. Cette insertion est identique dans l'eau et dans le vide pour un même système, ce qui est en accord avec les contributions LJ. Les contributions énergétiques LJ étant identiques dans le vide et en phase aqueuse, nous avons alors cherché à comparer les contributions électrostatiques. Il apparait alors que la contribution électrostatique FcOH-CD est toujours plus favorable dans le vide que dans l'eau.

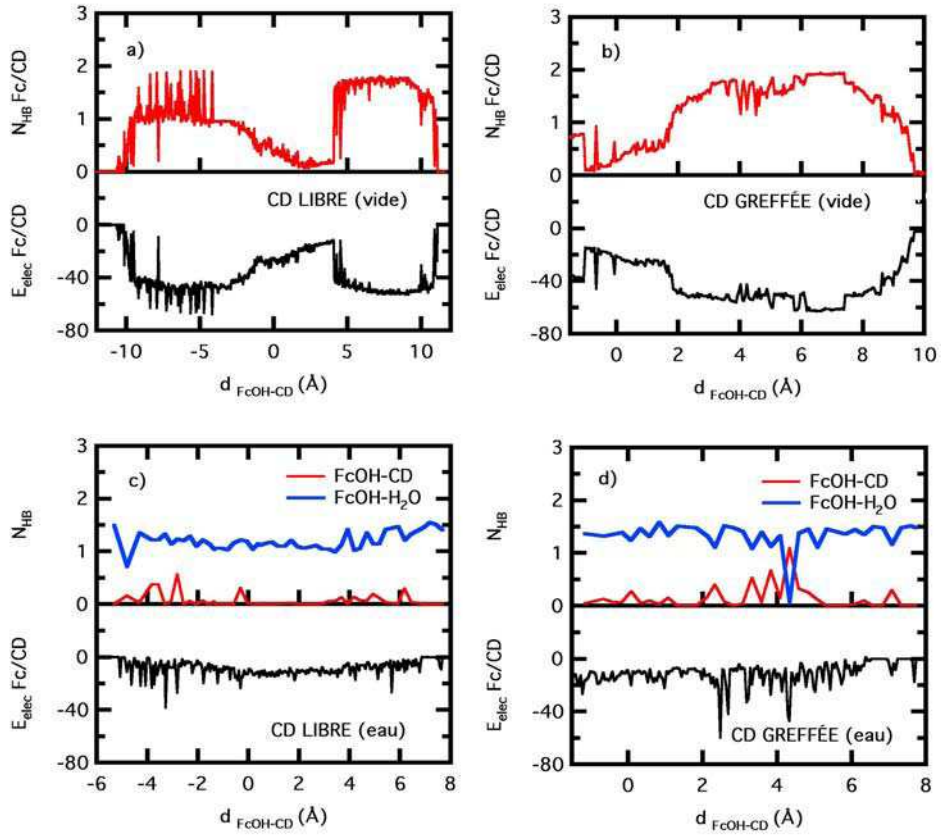


Figure 3.11 – Corrélation entre le nombre de liaisons hydrogène FcOH-CD et la partie électrostatique de la contribution énergétique FcOH-CD en fonction de la distance de séparation entre les deux molécules a) pour la β-CD libre dans le vide, b) pour la β-CD greffée dans le vide, c) pour la β-CD libre dans l'eau et d) pour la β-CD greffée dans l'eau. Les critères géométriques utilisés pour la définition des liaisons hydrogène sont donnés dans les références [162], [163] et [164].

L'approche différente du FcOH vis à vis de la β-CD dans le vide, mentionnée précédemment, est liée à cette contribution qui est fortement négative même aux

grandes distances de séparation. Cette contribution FcOH-CD est étroitement corrélée avec la possibilité de former des liaisons hydrogène entre les deux espèces. Sur la figure 3.11 sont représentés le nombre de liaisons hydrogène ainsi que l'énergie électrostatique FcOH-CD en fonction de la distance de séparation FcOH-β-CD. Nous observons effectivement une corrélation entre le nombre de liaisons hydrogène et l'énergie électrostatique FcOH-CD. Une contribution électrostatique favorable est donc associée à la formation d'une liaison hydrogène. Lorsque le FcOH est inséré dans la cavité de la β-CD (minimum d'enthalpie libre), nous n'observons pas de liaison hydrogène entre les deux molécules. L'énergie électrostatique est donc moins favorable mais se trouve être compensée par l'énergie de Lennard-Jones. Dans l'eau, il n'y a quasiment aucune liaison hydrogène formée entre les deux molécules et la contribution électrostatique FcOH-CD est faible (figures 3.11c et 3.11d). Par contre, la molécule de FcOH effectue environ une liaison hydrogène avec les molécules d'eau. Ce nombre de liaisons hydrogène avec l'eau est constant tout au long du chemin réactionnel. L'approche différente du FcOH s'explique donc par la formation de liaisons hydrogène FcOH-CD dans le vide, favorables d'un point de vue électrostatique. Dans l'eau, ces liaisons hydrogène ne se forment pas car nous observons la formation préférentielle de liaisons hydrogène FcOH-H_2O (figure 3.12). Les différences des courbes de PMF dans le vide et dans l'eau sont donc essentiellement liées à la formation de liaisons hydrogène entre les molécules hôte et invitée.

Comme nous l'avons vu précédemment (tableau 3.2), les différences entre les associations dans le vide et en phase aqueuse sont essentiellement dues à la variation d'enthalpie puisque la contribution entropique est quasiment la même. Dans les processus d'association, la variation d'entropie résulte principalement de deux contributions : l'une, favorable, liée à la désolvatation du complexe et l'autre, défavorable, associée à l'insertion des atomes dans la cavité. Les résultats obtenus semblent donc indiquer que la contribution liée à la désolvatation contribue peu au mécanisme de complexation. Cette observation est également en accord avec ce que nous avions obtenu en phase aqueuse pour les systèmes libre et greffé. Rappelons que la variation d'entropie était similaire dans ces deux environnements alors que la désolvatation était plus importante à la surface. Le processus d'association est plus favorable d'un point de vue enthalpique dans le vide qu'en phase aqueuse. Cela s'explique par l'interaction électrostatique FcOH-CD plus favorable dans le vide et par la contribution défavorable liée à la désolvatation, qui n'intervient pas dans ce cas.

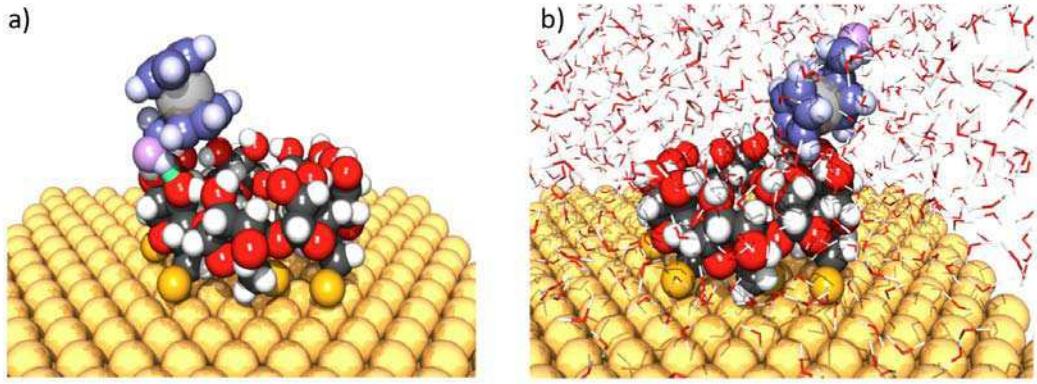


Figure 3.12 – Configurations représentant l'approche du FcOH vis à vis de la β-CD greffée a) dans le vide et b) en phase aqueuse. Dans le vide, la liaison hydrogène est représentée par un cylindre vert.

3.2.4 Résumé

Dans cette partie, nous avons cherché à comprendre pourquoi l'association entre le ferrocèneméthanol et la β-CD est plus favorable lorsque cette dernière est immobilisée sur une surface. Dans ce but, nous avons développé une approche combinée couplant à la fois une analyse énergétique et structurale des systèmes.

L'obtention des profils d'enthalpie libre (profils de PMF) nous a donné accès aux grandeurs thermodynamiques d'association, $\Delta_r G^0$, $\Delta_r H^0$ et $T\Delta_r S^0$, en milieu homogène et hétérogène. Jusqu'à présent, ces grandeurs étaient connues uniquement pour la complexation en milieu homogène. Le bon accord entre nos valeurs et les valeurs expérimentales disponibles a permis de valider notre méthodologie. En milieu hétérogène, seule la valeur de $\Delta_r G^0$ avait été déterminée. Notre étude a aussi permis d'interpréter la différence d'association entre les deux environnements en montrant qu'elle provenait de la variation d'enthalpie, la contribution entropique étant quasiment identique entre les deux systèmes. En effet, nous avons pu montrer que le FcOH était plus inséré dans la β-CD greffée, favorisant ainsi les interactions de van der Waals et conduisant à une valeur de $\Delta_r H^0$ plus négative.

La variation d'entropie négative observée lors de l'association est liée à la perte de degrés de liberté du système lors de la complexation. Une analyse microscopique

a mis en évidence que cette perte de degrés de liberté provenait essentiellement du FcOH, la géométrie de la β-CD étant peu modifiée lors de la complexation. La décomposition du profil de PMF en contributions et sa comparaison avec les contributions énergétiques nous a donné des informations sur l'entropie. Il a ainsi été montré que la perte de degré de liberté du FcOH était plus importante lorsque la β-CD est immobilisée mais que celle-ci est compensée par une plus forte désolvatation expliquant ainsi la faible différence observée au niveau de l'entropie d'association entre les deux environnements.

La différence de complexation entre les milieux homogène et hétérogène est donc liée au fait que le FcOH s'insère plus dans la β-CD lorsque celle-ci est greffée. L'immobilisation de la β-CD fait en sorte que sa conformation est peu modifiée lors de l'entrée du FcOH. Pour que le FcOH s'insère au même niveau dans la β-CD libre, il faudrait que sa conformation soit changée, ce qui conduirait à une contribution entropique défavorable.

La comparaison des processus d'association en phase aqueuse et dans le vide pour chacun des environnements (homogène et hétérogène) a montré que dans tous les cas le processus d'association est favorisé au niveau enthalpique, du fait de l'insertion du FcOH dans la cavité. L'association plus favorable dans le vide est liée à une contribution électrostatique plus négative associée à la formation de liaisons hydrogène entre le FcOH et la β-CD. Ces liaisons hydrogène ne sont pas observées en phase aqueuse car le FcOH forme préférentiellement des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau.

3.3 Étude de l'association entre la β-cyclodextrine et les anions inorganiques ClO_4^- et SO_4^{2-}

Après avoir étudié l'association entre la β-CD et la molécule de ferrocèneméthanol, nous avons choisi de nous intéresser au cas de l'association avec des molécules invitées hydrophiles et, plus particulièrement, des anions inorganiques. Nous souhaitions étudier un type de complexe présentant des interactions de nature différente par rapport au FcOH et pouvoir ainsi comparer les forces mises en jeu lors de l'association. De plus, comme nous l'avons vu précédemment, de nombreux travaux concernent l'association entre les cyclodextrines et les molécules hydrophobes alors

que très peu d'études portent sur l'association avec des anions inorganiques.

Le peu d'informations concernant l'association avec les anions inorganiques vient problablement du fait que leurs constantes d'association avec les cyclodextrines sont bien plus faibles que celles avec les composés organiques. En solution, pour différents anions inorganiques, des valeurs de $\log K < 1.5$[172,173,188,189] avec les cyclodextrines sont rapportées dans la littérature. Les études concernant l'association de ces anions avec les cyclodextrines en milieu hétérogène sont encore plus rares. A notre connaissance, il n'existe que deux études dans la littérature.

Chamberlain *et al.*[190] se sont interessés à l'association entre des anions inorganiques et des monocouches formées à partir de α-, β- et γ-CD méthylées sur du mercure. Ils ont montré que les anions de petite taille et peu solvatés tels que Cl^-, NO_3^- et ClO_4^- pouvaient s'associer avec les cyclodextrines alors que des anions plus hydratés comme F^-, SO_4^{2-} ou encore $H_2PO_4^-$ n'étaient pas complexés. La mesure de la variation de la capacité au niveau de l'interface en fonction de la concentration en anions leur a permis de déterminer la constante d'association pour NO_3^-. Ils ont également montré que la force conduisant à cette association est essentiellement de nature électrostatique. Cette étude a conduit à envisager les mesures de capacitance à la surface comme transducteur de signal permettant de suivre les interactions entre les cyclodextrines et différents types de molécules invitées.

Plus récemment, Porter *and coll.*[41] ont étudié l'association entre différents anions inorganiques et une monocouche de type β-CDS-/C_5S-Au par des techniques de spectroscopie de photoélectron induit par rayons X, de microbalance à cristal de quartz et par mesures chronocoulométriques de l'association compétitive avec des molécules de ferrocène. De façon inattendue, ils ont mis en évidence une association relativement forte ($\log K \sim 10$) entre les anions SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, NO_3^- et les β-CD immobilisées alors qu'ils n'ont obtenu aucune association pour ClO_4^-, Cl^- et Br^-. Cette constante d'association est bien plus importante que celles déterminées pour des molécules organiques. Pour expliquer ce phénomène, plusieurs hypothèses ont été proposées par les auteurs. Le rayon plus important des anions SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, NO_3^- pourrait favoriser les interactions de van der Waals avec la β-CD, ces anions pourraient également être adsorbés de manière spécifique à la surface ou encore les complexes pourraient être stabilisés par la formation de liaisons hydrogène entre les

atomes d'oxygène des anions et les groupements hydroxyles de la β-CD.

Au regard de ces études, les facteurs conduisant à l'association de ces anions avec les cyclodextrines ne sont pas clairement identifiés. Nous avons vu précédemment que notre approche permettait de déterminer les contributions mises en jeu lors de l'association. Nous avons donc choisi de l'appliquer au cas de l'association entre la β-CD et les anions SO_4^{2-} et ClO_4^- en milieux homogène et hétérogène afin de discuter les hypothèses avancées par Porter *and coll.*[41]

Le protocole de simulation utilisé dans cette étude est décrit dans l'annexe A.7.

3.3.1 Association avec SO_4^{2-}

Les potentiels de force moyenne en fonction de la distance de séparation entre l'ion SO_4^{2-} et la β-CD en milieux homogène et hétérogène sont représentés sur la figure 3.13. Avec la β-CD libre, la courbe est positive dès le début de l'interaction entre les deux molécules ($d = 4$ Å) et présente un maximum lorsque leurs centres de masse sont proches ($d \simeq 0$ Å). Ceci indique clairement qu'il n'y a pas association entre l'ion SO_4^{2-} et la β-CD libre.

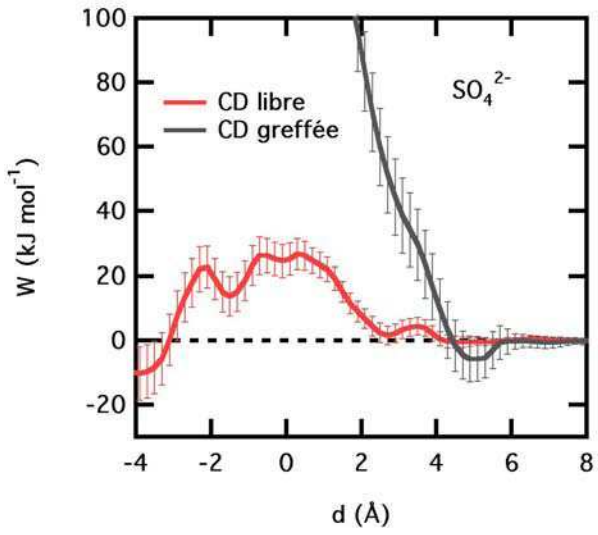


Figure 3.13 – Potentiels de force moyenne entre l'ion SO_4^{2-} et la β-CD en milieu homogène et en milieu hétérogène.

Avec la β-CD greffée, la courbe devient rapidement répulsive lorsque d diminue. Nous remarquons cependant la présence d'un puits de faible amplitude à $d = 5$ Å. A cette distance, l'ion est en dehors de la cavité. En effet, l'entrée de l'ion dans la cavité de la β-CD débute à $d = 2$ Å. Ce puits ne peut donc pas être associé à la formation d'un complexe d'inclusion. A partir de l'intégration de ce puits, nous obtenons les grandeurs thermodynamiques suivantes, $\Delta_r G^0 = 0.4$ kJ.mol^{-1}, $\Delta_r H^0 = -4.5$ kJ.mol^{-1} et $T\Delta_r S^0 = -4.9$ kJ.mol^{-1}. Ces grandeurs thermodynamiques sont en accord avec la formation d'un complexe par liaisons hydrogène caractérisé, selon la littérature[191,192], par $\Delta_r H^0 < 0$ et $\Delta_r S^0 < 0$. En effet, au niveau du puits, les deux molécules sont en interaction par l'intermédiaire de 1.5 $\pm$ 0.6 liaisons hydrogène. La configuration du système à $d = 5$ Å représentée sur la figure 3.14a met en évidence cette formation de liaisons hydrogène. La figure 3.14b représente la distribution de la distance O$\cdots$H et de l'angle $\widehat{\text{OOH}}$ lorsqu'une liaison hydrogène est détectée entre l'ion SO_4^{2-} et la β-CD. Rappelons que d'après les critères choisis pour la définition des liaisons hydrogène, celles-ci sont d'autant plus fortes que l'angle θ_{HB} est proche de 0° et que la distance d_{HB} est proche de 1.5 Å[162–164]. La figure 3.14b indique donc que ces liaisons hydrogène sont plutôt fortes.

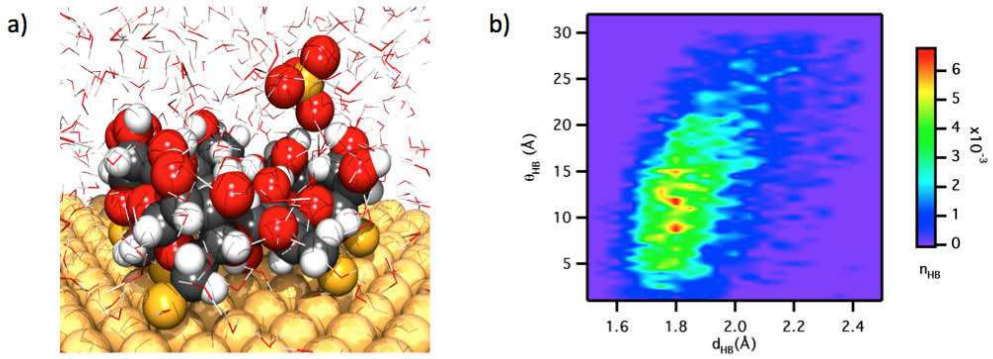


Figure 3.14 – a) Configuration du système mettant en évidence la formation de liaisons hydrogène entre l'ion SO_4^{2-} et la β-CD. b) Distribution de l'angle et de la distance des liaisons hydrogène formées.

Nos résultats montrent donc qu'il n'y a pas formation d'un complexe d'inclusion entre l'ion SO_4^{2-} et la β-CD immobilisée. Ce résultat est en désaccord avec celui

de Porter *and coll.*[41] Cependant, le système utilisé pour le calcul du PMF est un système modèle constitué uniquement d'une β-CD greffée sur une surface d'or, sans chaines alkyles diluantes autour de la β-CD, alors que Porter *and coll.* ont étudié une monocouche de type β-CDS-/C_5S-Au. La présence de chaines alkyles hydrophobes pourrait alors orienter les groupements hydroxyles présents au niveau du grand cercle de la β-CD plus vers l'intérieur de celle-ci et ainsi favoriser les interactions avec l'anion et donc l'association. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé une simulation non contrainte en ajoutant des chaines diluantes autour de la β-CD et en partant d'une configuration initiale avec l'anion placé dans la β-CD. Il se trouve que dans ce cas, non plus, aucun complexe d'inclusion n'est observé.

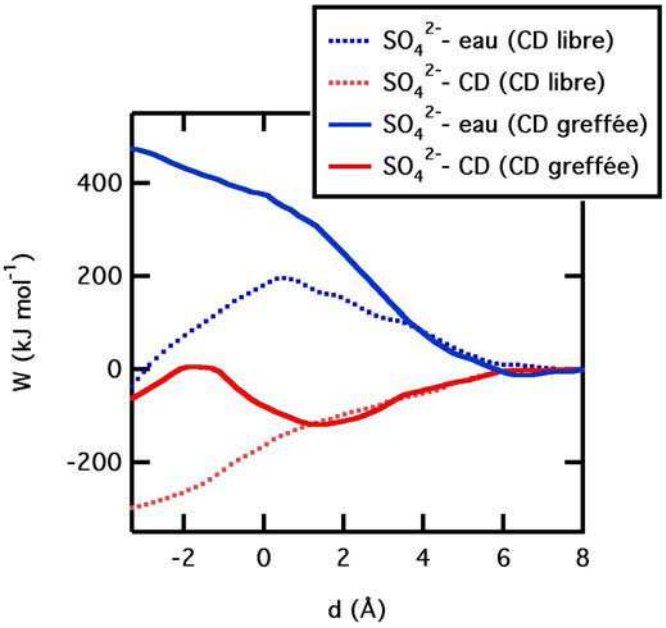


Figure 3.15 – Contributions SO_4^{2-}-CD et SO_4^{2-}-H_2O du PMF en milieux homogène et hétérogène.

Afin de comprendre pourquoi il n'y a pas association entre la β-CD et l'ion SO_4^{2-}, nous avons décomposé les profils de PMF total en contributions. Seules les contributions SO_4^{2-}-CD et SO_4^{2-}-H_2O pour la β-CD libre et la β-CD greffée sont représentées sur la figure 3.15. Dans tous les cas, la contribution la plus favorable est la contribution SO_4^{2-}-CD alors que la plus défavorable est la contribution SO_4^{2-}-H_2O. Durant le processus d'association, l'interaction SO_4^{2-}-CD n'est pas suffisamment favorable

pour compenser le coût thermodynamique lié à la désolvatation de l'anion. Nous remarquons aussi que la contribution SO_4^{2-}-H_2O est plus défavorable avec la β-CD greffée qu'avec la β-CD libre. En effet, la désolvatation de l'anion est plus importante à la surface avec la perte de 13 molécules d'eau dans sa première sphère d'hydratation contre seulement 8 lors de l'association avec la β-CD libre.

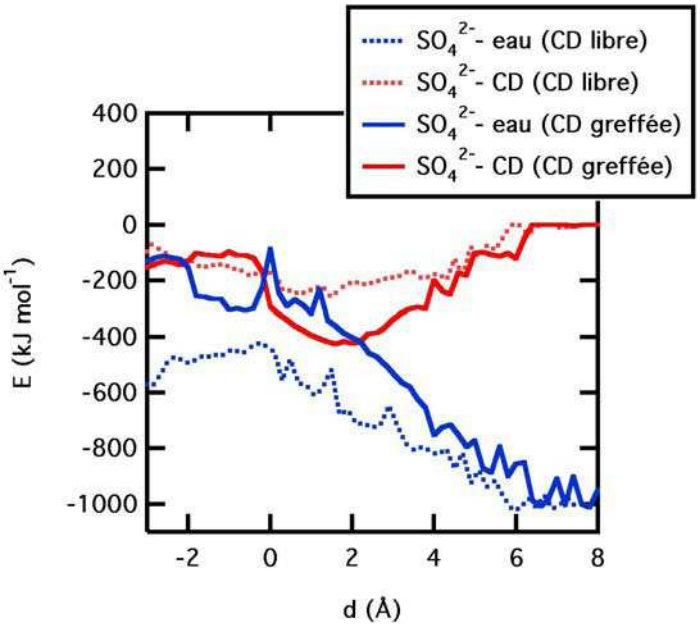


Figure 3.16 – Contributions énergétiques SO_4^{2-}-CD et SO_4^{2-}-H_2O en milieux homogène et hétérogène.

Pour la β-CD libre, nous observons que la contribution PMF SO_4^{2-}-H_2O devient moins dévaforable à partir de $d = 1$ Å. En effet, l'ion se solvate à nouveau en sortant de la cavité de la β-CD. Nous constatons également que pour la β-CD greffée, à partir de $d = 1$ Å, la contribution SO_4^{2-}-CD devient moins favorable alors que pour la β-CD libre, elle continue à diminuer. Pour expliquer ceci, nous avons reporté sur la figure 3.16 les contribution énergétiques totales (sommes des termes électrostatiques et Lennard-Jones) SO_4^{2-}-CD et SO_4^{2-}-H_2O pour la β-CD libre et pour la β-CD greffée en fonction de la distance de séparation. A la surface, la contribution énergétique SO_4^{2-}-CD a la même allure que la contribution PMF correspondante (figure 3.15) alors que ce n'est pas le cas pour la β-CD libre. En effet, pour $d < 1$ Å, la contribution énergétique avec la CD devient moins favorable alors que la contribution

PMF continue de diminuer. Cela s'explique probablement par une contribution entropique qui s'oppose à la contribution enthalpique. En effet, lorsque l'anion ressort de la β-CD libre, il gagne en entropie alors qu'il perd en interaction avec la β-CD. Avec la β-CD greffée, l'interaction SO_4^{2-}-CD devient également moins favorable pour $d < 1$ Å mais l'anion ne regagne pas de degrés de liberté car il reste piégé à la surface.

Pour la β-CD libre, l'analyse des contributions énergétiques (figure 3.16) montre que de $d = 8$ Å à $d = 2$ Å, le coût de la désolvatation est de 300 kJ.mol^{-1} alors que l'interaction avec la β-CD ne constitue qu'un gain de -200 kJ.mol^{-1}. De même, pour la β-CD greffée, la désolvatation correspond à une contribution de 600 kJ.mol^{-1} tandis que l'interaction avec la β-CD ne permet de regagner que -400 kJ.mol^{-1}. Ces contributions énergétiques sont principalement de nature électrostatique et sont directement corrélées au nombre de liaisons hydrogène formées entre l'anion et l'eau et entre l'anion et la β-CD. L'association avec la β-CD, qu'elle soit libre ou greffée, ne permet pas de compenser la désolvatation. En effet, l'ion SO_4^{2-} est un ion particulièrement hydrophile. L'énergie d'hydratation déterminée expérimentalement[129] est de -1018 kJ.mol^{-1} en phase aqueuse homogène. Par simulation, nous obtenons une énergie d'hydratation de -970 kJ.mol^{-1} en considérant les deux premières sphères d'hydratation en phase aqueuse homogène.

Afin de se rendre compte du rôle joué par l'eau dans la non association, nous avons comparé les courbes de PMF obtenues dans le vide et dans l'eau en milieux homogène et hétérogène (figure 3.17). Nous constatons que dans le vide l'association de l'anion est très favorable à la fois avec la β-CD libre et avec la β-CD greffée. L'association est plus favorable avec la β-CD libre car elle peut se déformer et ainsi interagir à plus grande distance avec l'anion par l'intermédiaire de liaisons hydrogène. Dans le vide les contributions énergétiques sont quasiment exclusivement de nature électrostatique et directement liées au nombre de liaisons hydrogène formées entre les deux molécules. En phase aqueuse, l'association entre l'ion SO_4^{2-} et la β-CD est donc clairement inhibée par le caractère hydrophile de l'anion.

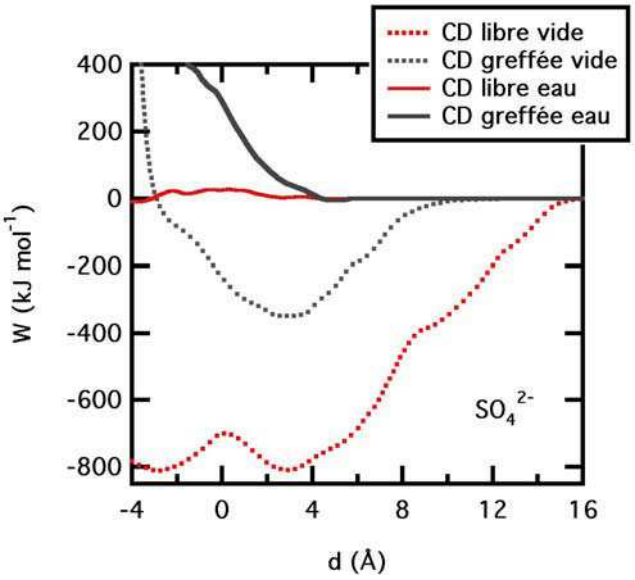


Figure 3.17 – Profils de PMF pour l'association entre l'ion SO_4^{2-} et la β-CD obtenus en phase aqueuse et dans le vide en milieux homogène et hétérogène.

3.3.2 Association avec ClO_4^-

Après avoir vu l'effet du caractère hydrophile dans la non association de SO_4^{2-} avec la β-CD, nous avons choisi de nous intéresser à un anion plus hydrophobe, ClO_4^-. La figure 3.18 représente les profils de PMF entre l'ion ClO_4^- et la β-CD en milieux homogène et hétérogène. Avec la β-CD libre, nous constatons que dès l'interaction entre les deux molécules ($d = 4$ Å), le PMF est négatif avec un minimum de -5 kJ.mol^{-1} à $d = 0$ Å, c'est à dire lorsque les centres de masse des deux molécules sont confondus. Le graphique donné en encart représente la courbe de PMF avec une échelle plus adaptée afin de mieux visualiser le puits. Pour l'ion ClO_4^-, l'association avec la β-CD libre est donc faible mais favorable. Le calcul des grandeurs thermodynamiques donne $K = 0.3 \pm 0.1$, $\Delta_r H^0 = -2.2 \pm 1.6$ kJ.mol^{-1} et $T\Delta_r S^0 = -5.1 \pm 2.0$ kJ.mol^{-1}. Les grandeurs thermodynamiques trouvées dans la littérature[189] indiquent une faible association ($K = 12$) avec des valeurs de $\Delta_r H^0$ et de $\Delta_r S^0$ inférieures à zéro ($\Delta_r H^0 = -16.5$ kJ.mol^{-1} et $T\Delta_r S^0 = -10.3$ kJ.mol^{-1}). L'analyse de la littérature[189,193] montre une différence significative sur les grandeurs thermodynamiques d'association déterminées même par calorimétrie. L'incertitude sur ces grandeurs s'explique par la faible association entre la β-CD et l'ion ClO_4^-.

Cependant, les signes des variations d'enthalpie et d'entropie calculées sont en accord avec les valeurs expérimentales même si l'incertitude sur nos grandeurs est importante.

Le PMF entre l'ion ClO_4^- et la β-CD greffée est positif dès l'interaction entre les deux molécules. L'association à la surface n'est donc pas favorable. En effet la désolvatation est plus importante à la surface (perte de 9 molécules d'eau dans la première sphère d'hydratation contre 7 avec la β-CD libre) et la contribution entropique est probablement moins favorable à la surface, comme discuté précédemment.

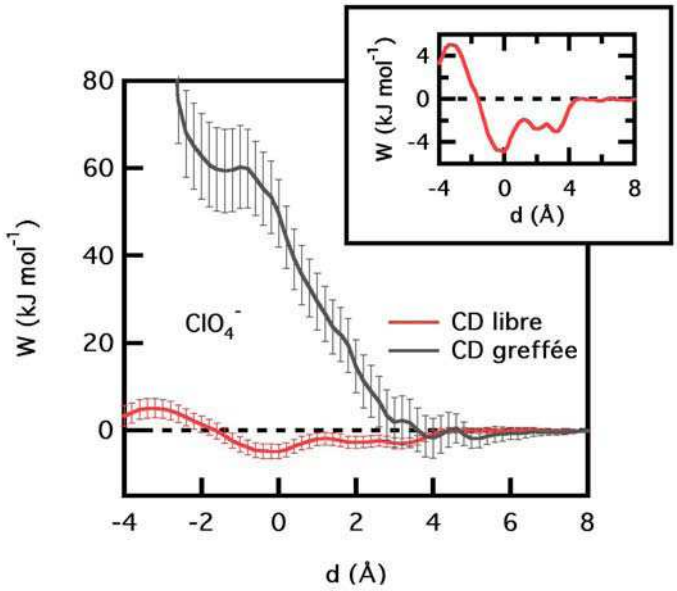


Figure 3.18 – Potentiels de force moyenne entre l'ion ClO_4^- et la β-CD en milieu homogène et en milieu hétérogène.

Pour tenter de comprendre pourquoi la β-CD libre s'associe avec l'ion ClO_4^- et pas avec l'ion SO_4^{2-}, nous avons représenté sur la figure 3.19 les contributions énergétiques ClO_4^--CD, ClO_4^--H_2O, SO_4^{2-}-CD et SO_4^{2-}-H_2O. Nous constatons que les contributions ClO_4^--CD et ClO_4^--H_2O sont symétriques, c'est à dire que la désolvatation défavorable de l'anion est compensée par des interactions favorables avec la β-CD. Dans le cas de l'ion SO_4^{2-}, les deux contributions sont beaucoup plus dissymétriques. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, la déstabilisation associée à la désolvatation n'est pas compensée par les interactions avec la β-CD. L'as-

sociation est donc possible avec l'ion ClO_4^- car la désolvatation est moins dévaforable que pour SO_4^{2-}. L'énergie d'hydratation de ClO_4^- déterminée expérimentalement en phase aqueuse homogène[129] est seulement de -246 kJ.mol^{-1} alors que pour pour SO_4^{2-}, elle est de -1018 kJ.mol^{-1}. Par simulation, nous obtenons une valeur de -295 kJ.mol^{-1} pour ClO_4^-.

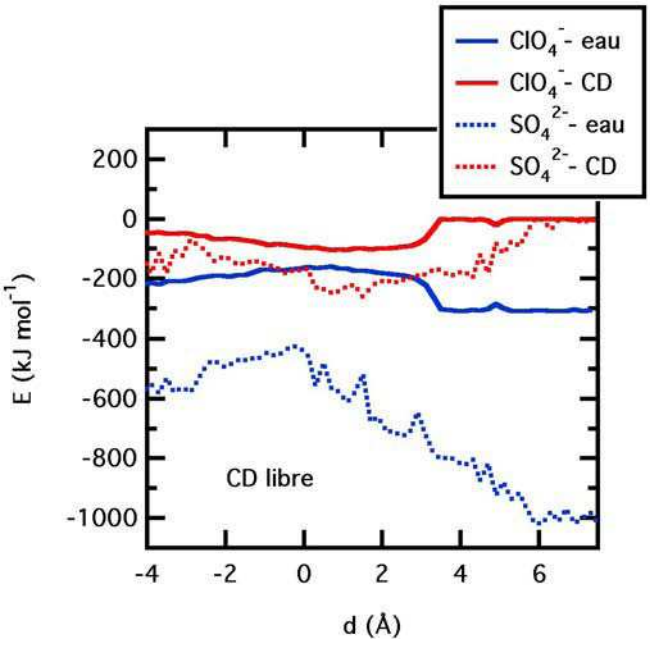


Figure 3.19 – Contributions énergétiques ClO_4^--CD, ClO_4^--H_2O, SO_4^{2-}-CD et SO_4^{2-}-H_2O en milieu homogène.

3.3.3 Effet de la nature de la molécule invitée sur l'association

Après avoir étudié l'association de la β-CD avec deux types d'espèces très différentes, un composé organométallique FcOH d'une part et les anions inorganiques SO_4^{2-} et ClO_4^- d'autre part, nous avons voulu comparer les contributions PMF mises en jeu dans chacun des cas. Pour cela, nous avons représenté les contributions SO_4^{2-}-CD, SO_4^{2-}-H_2O et SO_4^{2-}-surface (figure 3.20a) et les contributions FcOH-CD, FcOH-H_2O et FcOH-surface (figure 3.20b) pour l'association en phase hétérogène. L'interaction SO_4^{2-}-CD est plus favorable que l'interaction FcOH-CD. En effet l'ion SO_4^{2-} est une espèce chargée capable de former des liaisons hydrogène multiples avec la β-CD et qui interagit donc essentiellement de manière électrostatique avec la β-CD. Le FcOH, quant à lui, est plus gros et plus hydrophobe ce qui favorise

les interactions de van der Waals. Cependant, la contribution FcOH-CD est moins favorable que la contribution SO_4^{2-}-CD car les interactions de van der Waals pour FcOH sont moins stabilisantes que les interactions électrostatiques avec SO_4^{2-}. La nature différente des deux espèces se traduit essentiellement au niveau de la contribution avec l'eau. L'anion étant très hydrophile, sa désolvatation lors de l'entrée dans la cavité conduit à une contribution défavorable au niveau du PMF, tandis que la désolvatation du FcOH, plus hydrophobe, donne une contribution favorable. L'eau joue donc un rôle prépondérant dans l'association avec la β-CD. En effet, dans le vide, l'association β-CD-SO_4^{2-} est beaucoup plus favorable que l'association β-CD-FcOH alors qu'en présence d'eau, cette tendance s'inverse, l'association β-CD-SO_4^{2-} devenant défavorable. Nous remarquons également que la contribution de la surface influence peu l'association. Nous notons seulement que la répulsion se fait à plus courte distance par rapport à la surface avec l'ion SO_4^{2-} car il est plus petit que le FcOH.

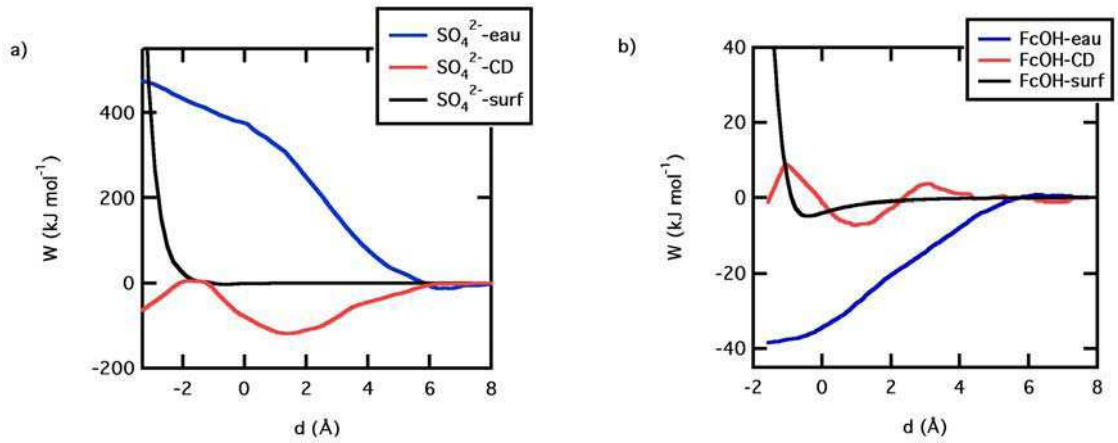


Figure 3.20 – Contributions PMF a) entre l'ion SO_4^{2-} et la β-CD greffée et b) entre le FcOH et la β-CD greffée.

3.3.4 Résumé

Nous avons étudié, dans cette partie, l'association des anions inorganiques SO_4^{2-} et ClO_4^- avec une β-CD libre et une β-CD greffée sur une surface d'or Au(111). Pour cela, nous avons calculé les profils de PMF durant le processus d'association. Il a été montré que l'ion SO_4^{2-} ne forme pas de complexe d'inclusion avec la β-CD, qu'elle

soit greffée ou non. Le coût de la désolvatation est trop important pour cet anion hydrophile et les interactions électrostatiques favorables avec la β-CD sont insuffisantes pour compenser cette déstabilisation. Cependant, avec la β-CD greffée, nous avons noté une association faible mais favorable, à l'extérieur de la cavité, grâce à la formation de liaisons hydrogène avec les groupements hydroxyles présents au niveau du grand cercle.

L'ion ClO_4^-, moins hydrophile que l'ion SO_4^{2-}, s'associe avec la β-CD libre mais pas avec la β-CD greffée. En effet, la désolvatation, défavorable, est plus importante à la surface et la contribution entropique probablement moins favorable. Le fait que cet ion soit moins hydrophile que l'ion SO_4^{2-} lui permet de s'associer avec la β-CD libre.

Enfin, nous avons comparé les contributions de PMF de l'ion SO_4^{2-} et du FcOH avec la β-CD greffée. Nous avons montré que même si les interactions avec la β-CD sont de nature différente (électrostatique pour SO_4^{2-} et van der Waals pour FcOH), la contribution molécule invitée-CD est favorable dans les deux cas. C'est la présence de l'eau qui fait la différence au niveau du processus d'association, en le rendant défavorable pour SO_4^{2-} et en favorisant l'association avec FcOH.

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord étudié et comparé l'association entre le FcOH et la β-CD en milieu homogène et hétérogène. L'étude de ce système modèle nous a permis de développer une approche combinant à la fois une analyse structurale et énergétique du mécanisme d'association. Le calcul des profils de potentiel de force moyenne a permis d'accéder aux grandeurs thermodynamiques $\Delta_r G^0$, $\Delta_r H^0$ et $T\Delta_r S^0$ et ainsi rationaliser l'association. La décomposition de ces profils en contributions a ensuite conduit à l'identification des forces mises en jeu durant le processus de complexation.

Notre méthodologie a été validée par un bon accord entre les résultats de simulation et les résultats expérimentaux trouvés dans la littérature pour le processus en phase homogène. Le calcul des grandeurs thermodynamiques d'association a permis de comprendre les différences d'association en milieu homogène et hétérogène.

Il a été montré que ces différences sont essentiellement dues aux variations enthalpiques. Avec la β-CD libre, nous avons obtenu $\Delta_r G^0 = -20$ kJ.mol^{-1}, $\Delta_r H^0 = -29$ kJ.mol^{-1} et $T\Delta_r S^0 = -9$ kJ.mol^{-1}, tandis que pour la β-CD greffée, nous avons obtenu $\Delta_r G^0 = -29$ kJ.mol^{-1}, $\Delta_r H^0 = -39$ kJ.mol^{-1} et $T\Delta_r S^0 = -10$ kJ.mol^{-1}. Ce résultat s'explique par une insertion du FcOH plus importante à la surface qu'en solution favorisant ainsi les interactions de van der Waals. Cette insertion plus importante s'explique par une modification de la conformation de la β-CD liée au greffage. Le signe de la variation d'entropie est dû à la perte de degrés de liberté du complexe lors de l'association. Cette perte de degrés de liberté, plus importante à la surface, est cependant compensée par une plus grande désolvatation, expliquant ainsi la faible différence d'entropie entre les deux environnements.

Nous avons ensuite choisi d'appliquer cette méthodologie à un type de molécules invitées mettant un jeu des interactions différentes par rapport à celles du FcOH. Nous nous sommes donc intéressés à l'association de la β-CD avec des anions inorganiques et plus particulièrement les anions SO_4^{2-} et ClO_4^-. En effet, ces anions hydrophiles sont capables de former des liaisons hydrogène multiples et interagissent essentiellement de manière électrostatique. Nous avons montré que l'ion SO_4^{2-} ne s'associe ni avec la β-CD libre, ni avec la β-CD greffée, son énergie d'hydratation étant trop importante. Au contraire ClO_4^-, plus hydrophobe s'associe avec la β-CD libre.

La comparaison de ces processus d'association à la fois dans le vide et en phase aqueuse a permis de mettre en évidence le rôle de l'eau. Dans le cas du FcOH, la présence de l'eau défavorise la formation de liaison hydrogène entre le groupement hydroxyle et la β-CD modifiant ainsi l'approche de la molécule par rapport au vide. Pour les anions, la désolvatation est déterminante et même si les interactions anion-CD sont favorables, la présence de l'eau défavorise le processus d'association. Nous avons également pu voir que pour le FcOH, hydrophobe, la contribution d'enthalpie libre FcOH-eau est favorable lors de l'association alors qu'elle est défavorable pour les anions hydrophiles.

Les études réalisées dans ce chapitre ont montré que la modélisation de l'association entre une molécule hôte et une molécule invitée est indispensable pour interpréter les processus d'association à l'échelle microscopique. L'approche qui consiste à coupler une description moléculaire et une caractérisation thermodynamique en utilisant

des expériences numériques s'est avérée pertinente pour expliquer les différences d'association entre milieux homogène et hétérogène. La réponse à cette question est intéressante dans le domaine du design de surface à propriétés visées. Il est en effet possible d'envisager d'utiliser cette méthode pour identifier des molécules invitées qui auraient des propriétés thermodynamiques favorables vis à vis d'une molécule hôte donnée. Bien que le calcul de grandeurs thermodynamiques par cette méthode soit coûteux en temps de calcul, cette méthode permet d'envisager l'étude de nouveaux systèmes pour lesquels la rationalisation des phénomènes à l'échelle microscopique est indispensable pour l'interprétation des grandeurs thermodynamiques.

Chapitre 4

Effet de l'oxydation du groupement ferrocène sur l'association avec la β-cyclodextrine

4.1 Contexte scientifique et objectifs 144

4.2 Etude structurale et énergétique des systèmes 146

4.3 Potentiel de force moyenne 151

4.4 Effet de l'environnement sur la stabilité du complexe Fc^+/β-CD 153

4.4.1 Effet de la longueur des chaines diluantes 153

4.4.2 Effet de la charge de la surface 154

4.5 Conclusion 156

4.1 Contexte scientifique et objectifs

Dans cette partie, nous avons choisi de coupler les problématiques abordées aux chapitres 2 et 3, en étudiant l'effet de l'oxydation du ferrocène sur son association avec des monocouches formées à partir de β-cyclodextrines.

Dans la littérature, il est généralement considéré que le transfert électronique associé à l'oxydation du groupement Fc diminue considérablement la stabilité du complexe d'inclusion β-CD/Fc en solution[194–196]. L'interaction entre les cyclodextrines et le ferrocénium (Fc^+) ou d'autres cations metallocénium est souvent considérée comme négligeable[194,197–199]. Les équilibres chimiques et électrochimiques mettant en jeu le Fc et la CD sont représentés sur la figure 4.1.

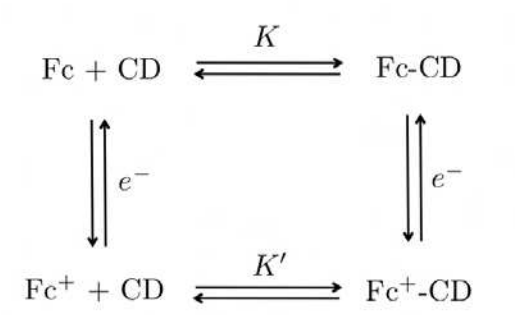


Figure 4.1 – Equilibres chimiques et électrochimiques mettant en jeu le Fc et la CD.

D'après la figure 4.1, l'oxydation du ferrocène peut se faire selon 3 processus :

i) un transfert électronique direct entre le complexe d'inclusion et l'électrode

ii) une dissociation du complexe suivie du transfert électronique entre le Fc libre et l'électrode (mécanisme chimique-électrochimique, CE)

iii) un transfert électronique entre le complexe d'inclusion partiellement dissocié et l'électrode

Evans *and coll.*[194] ont montré que l'oxydation de l'acide ferrocène-carboxylique ne peut se faire qu'après dissociation du complexe d'inclusion avec la β-CD, le Fc ne pouvant être oxydé directement dans la cavité. La séparation des pics associés à l'oxydation et à la réduction du ferrocène obtenue sur les voltammogrammes traduit

un mécanisme électrochimique de type CE. Il y aurait donc d'abord dissociation du complexe puis transfert électronique entre le dérivé ferrocène et la surface de l'électrode. Des résultats similaires ont été obtenus par Kaifer[195] pour plusieurs études réalisées avec des dérivés ferrocène. Les complexes dérivés ferrocène/CDs seraient donc des systèmes pour lesquels la reconnaissance moléculaire pourrait être désactivée grâce au transfert électronique.

Récemment, Frasconi *et al.*[39] ont étudié des monocouches de type β-CDS-/FcC_6S-Au et β-CDS-/$FcC_{11}S$-Au par voltammétrie cyclique et résonance de plasmons de surface afin d'étudier l'effet de la longueur de la chaine alkylferrocène sur la formation du complexe d'inclusion. Ils ont également caractérisé le comportement électrochimique du film formé et la réorganisation structurale de la surface. Ils en ont déduit que la monocouche β-CDS-/FcC_6S-Au se comporte comme une monocouche FcC_6S-Au pure, la chaine alkylferrocène étant trop courte, le Fc ne peut pas s'insérer dans la cavité de la β-CD. Pour la monocouche β-CDS-/$FcC_{11}S$-Au, ils ont obtenu un comportement différent. Pour expliquer ce résultat, Frasconi *et al.* ont alors émis l'hypothèse que la chaine alkyle $FcC_{11}S$ est suffisamment longue pour permettre la formation d'un complexe d'inclusion entre la tête ferrocène et les β-CD immobilisées à la surface conduisant ainsi à une différence au niveau du transfert électronique.

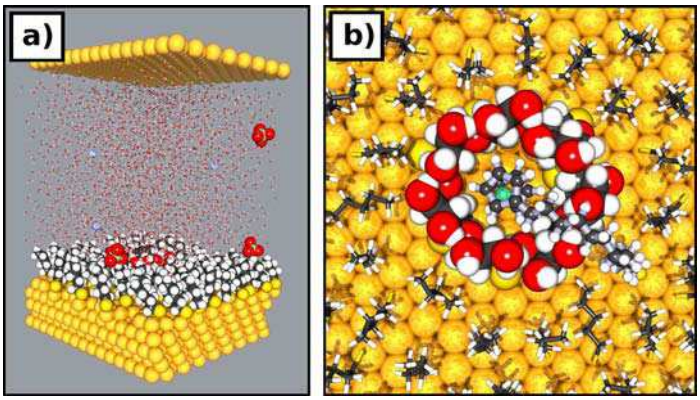


Figure 4.2 – Configurations du système β-CDS-/$FcC_{13}S$-/C_5S-Au montrant a) la cellule de simulation et b) la monocouche vue de dessus.

Afin de mieux caractériser ce type de systèmes d'un point de vue structural et

énergétique et étudier l'effet de la longueur de la chaine du groupement électroactif, nous nous sommes intéressés à la simulation de monocouches β-CDS-/FcC_nS-/$C_{n'}$S-Au, avec $n = 11$, 12, 13 et 15. Pour illustration, le système β-CDS-/FcC_{13}S-/C_5S-Au est représenté sur la figure 4.2. Dans un premier temps, nous avons étudié l'impact de la longueur de la chaine alkylferrocène sur la formation du complexe d'inclusion entre la tête ferrocène et la β-CD. Puis, nous avons observé l'effet de l'oxydation du ferrocène sur le processus d'association ainsi que l'effet de l'environnement du système sur la stabilité du complexe avec le Fc^+. Pour cela, nous avons étudié des systèmes pour lesquels le Fc^+ est placé initialement dans la β-CD, ce qui revient à modéliser le cas d'un transfert électronique plus rapide que le processus de dissociation. Les caractéristiques énergétiques de ces systèmes ont été déterminées grâce à la simulation afin de répondre aux questions suivantes :

i) Quel est l'effet du processus rédox sur le complexe d'inclusion ?

ii) Quelles sont les forces responsables des processus d'association et de dissociation ?

iii) Les simulations de dynamique moléculaire permettent-elles de montrer que l'oxydation du complexe est défavorable d'un point de vue thermodynamique ?

iv) Comment l'oxydation du ferrocène limite la formation du complexe d'inclusion ?

v) Est-il possible d'expliquer l'association plus favorable de la β-CD avec la forme neutre du ferrocène ?

Les systèmes β-CDS-/FcC_nS-/$C_{n'}$S-Au sont étudiés en présence d'un électrolyte support $NaClO_4$ 0.1 mol.L^{-1} pour simuler au mieux les conditions expérimentales. Le protocole de simulation est décrit dans l'annexe A.8.

4.2 Etude structurale et énergétique des systèmes

Nous avons étudié les complexes d'inclusion entre la tête Fc et la β-CD immobilisée à la surface en fonction de la longueur de la chaine alkylferrocène. Comme expliqué dans le protocole de simulation (annexe A.8), pour tous les systèmes, le ferrocène est initialement positionné dans la β-CD et nous suivons la stabilité du complexe au cours de la simulation. Sur la figure 4.3 sont représentées les distances

selon l'axe z de la tête Fc par rapport à la surface en fonction de la longueur de la chaine alkyle, avant et après oxydation, dans l'eau (figure 4.3a) et dans le vide (figure 4.3b). Rappelons que l'axe z correspond à l'axe normal à la surface. Pour comparaison, nous avons également évalué cette distance selon l'axe z pour une tête ferrocène libre, sans chaine alkyle la reliant à la surface (noté C0 sur la figure 4.3). La ligne en pointillés sur la figure 4.3 indique la limite de la cavité de la β-CD. Celle-ci est déterminée par la position moyenne sur l'axe z des atomes d'oxygène des groupements hydroxyles secondaires présents au niveau du grand cercle de la β-CD.

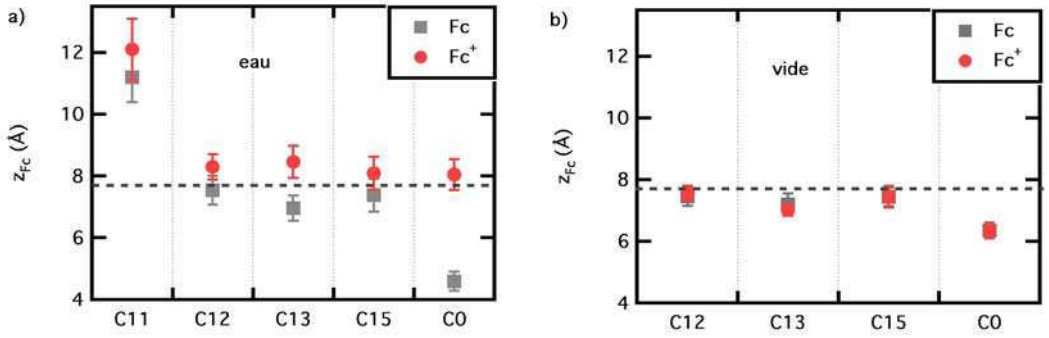


Figure 4.3 – Coordonnées z du centre de masse de la tête ferrocène en fonction de la longueur de la chaine ferrocenylalcanethiol avant et après oxydation a) en solution aqueuse et b) dans le vide. La limite supérieure de la cavité de la β-CD est indiquée en pointillés.

Nos résultats montrent qu'en solution, avant oxydation, seule la chaine $FcC_{11}S$ est trop courte pour permettre l'inclusion de la tête ferrocène dans la cavité de la β-CD (figure 4.3a). En effet, pour cette chaine, la coordonnée z du centre de masse du groupement ferrocène est clairement au dessus de la limite de la cavité. Ces résultats sont donc en désaccord avec l'interprétation de Frasconi *et al.*[39] décrite précédemment. Cependant, dans ce cas, pour faciliter les interactions avec les chaines diluantes hydrophobes, la chaine FcC_{11} se recourbe sur le film (figure 4.4), ce qui pourrait peut-être expliquer les différences obtenues par Frasconi *et al* par rapport à une monocouche $FcC_{11}S$-Au pure.

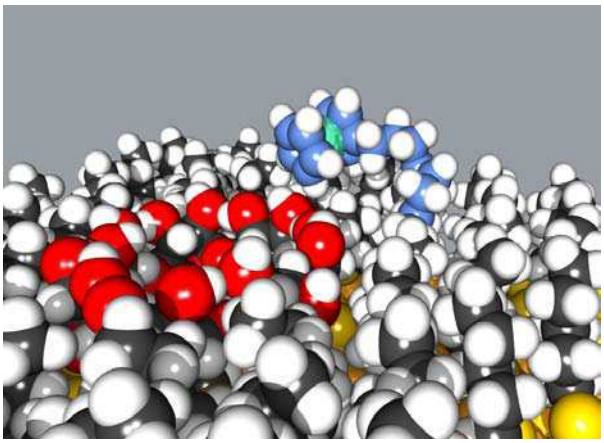


Figure 4.4 – Configuration de la monocouche β-CDS-/$FcC_{11}S$-/C_5S-Au montrant le recourbement de la chaine $FcC_{11}S$ sur le film. La chaine ferrocenylalcanethiol est représentée en bleu pour plus de clarté.

Ces simulations montrent également que pour les chaines $FcC_{12}S$, $FcC_{13}S$ et $FcC_{15}S$, la coordonnée z du centre de masse du groupement ferrocène dans la cavité est similaire. Par contre, le ferrocène est plus inséré en l'absence de chaine alkyle (C0). La présence de la chaine alkyle dans les dérivés ferrocène limite donc l'inclusion du groupement Fc dans la cavité.

L'oxydation du groupement Fc affecte la position du Fc^+ dans la cavité de la β-CD. En effet, la valeur de la coordonnée z du centre de masse du Fc^+ augmente (figure 4.3a), indiquant que le Fc^+ est moins inséré dans la cavité que le Fc. Le Fc^+ échantillonne une région située au dessus de la cavité. Pour C0, la position du Fc^+ est la même que pour les autres dérivés ferrocène. Lorsque les systèmes sont oxydés, la présence de la chaine alkyle ne modifie donc pas l'association. Dans le cas de C0, nous observons cependant que la position du Fc dans la cavité est très différente avant et après oxydation, avec une différence de près de 2 Å sur l'axe z, suggérant ainsi une dissociation partielle du complexe en accord avec les résultats expérimentaux.

Si nous considérons les simulations réalisées dans le vide (figure 4.3b), les positions du Fc sont identiques à celles en solution aqueuse à l'état neutre, excepté pour C0 qui est moins inséré dans la cavité. En effet, le Fc étant hydrophobe, dans l'eau et en l'absence de chaine alkyle, celui-ci peut s'insérer plus profondément dans la cavité

pour minimiser ses interactions avec l'eau. Il est également intéressant de remarquer que dans le vide, il n'y a pas de changement de la position du Fc après oxydation. La présence de l'eau favorise donc la sortie du Fc^+ de la cavité de la β-CD. Ces résultats mettent en évidence le rôle de l'eau sur le positionnement du Fc dans la cavité de la β-CD.

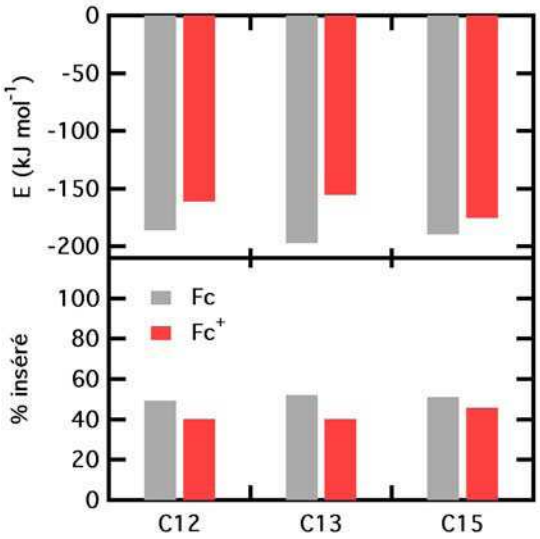


Figure 4.5 – Contribution de van der Waals FcC_nS/β-CD et pourcentage de la tête ferrocène inséré dans la cavité de la β-CD à l'état neutre et à l'état oxydé en fonction de la longueur de la chaine FcC_nS.

Comme nous l'avons déjà montré au chapitre précédent, l'inclusion de la molécule invitée dans la cavité de la β-CD contrôle les propriétés d'association à travers les interactions de van der Waals. Sur la figure 4.5 nous avons corrélé les valeurs de la contribution de van der Waals FcC_nS/β-CD et le pourcentage d'insertion de la tête ferrocène dans la cavité en fonction de la longueur de la chaine alkyle des dérivés ferrocène, avant et après oxydation. Comme attendu, la contribution de van der Waals la plus favorable est celle associée au plus grand nombre d'atomes insérés. Par ailleurs, le nombre d'atomes insérés est toujours plus important pour le Fc que pour le Fc^+, ce qui est en parfait accord avec les résultats discutés précédemment (figure 4.3a). De ce fait, les interactions de van der Waals sont moins favorables après oxydation.

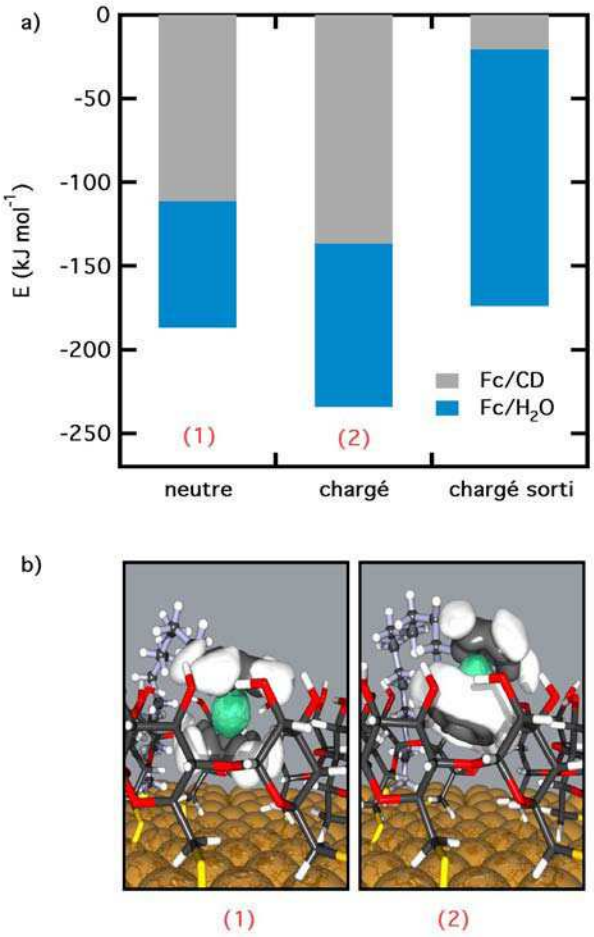


Figure 4.6 – a) Somme des interactions Lennard-Jones et électrostatiques des contributions FcC_nS/β-CD et FcC_nS/H_2O pour la monocouche β-CDS-/$FcC_{12}S$-/C_5S-Au (1) avant et (2) après oxydation. Pour comparaison, les mêmes contributions énergétiques ont été déterminées pour un système dans lequel la tête Fc^+ a été initialement placée en dehors de la β-CD. b) Fonctions de distribution spatiales de la tête ferrocène (1) à l'état neutre et (2) à l'état oxydé.

Afin d'étudier plus en détail le rôle de l'eau dans l'association, nous avons représenté sur la figure 4.6, la somme des interactions Lennard-Jones et électrostatiques des contributions FcC_nS/β-CD et FcC_nS/H_2O pour la monocouche β-CDS-/$FcC_{12}S$-/C_5S-Au avant et après oxydation (systèmes notés (1) et (2) sur la figure 4.6). Pour comparaison, les mêmes contributions énergétiques ont été déterminées pour un système dans lequel la tête Fc^+ a été initialement placée en dehors de la β-CD dans

le but de simuler un système pour lequel l'oxydation aurait lieu après dissociation du complexe. Dans ce système, nous remarquons une contribution $Fc^+C_{12}S/H_2O$ plus négative, compensée par une interaction $Fc^+C_{12}S/\beta$-CD bien moins favorable que dans les deux autres systèmes. En fait, nous constatons qu'oxyder le système (1) conduit à rendre plus négative la contribution $FcC_{12}S/\beta$-CD. Ce résultat s'explique par des interactions électrostatiques plus favorables après oxydation puisque nous avons vu précédemment (figure 4.5) que les contributions de van der Waals sont moins négatives après oxydation. En même temps, le fait d'oxyder la tête Fc, la rend plus hydrophile, ce qui favorise alors son interaction avec l'eau. Cette étude énergétique explique donc que le Fc^+ est moins inséré dans la cavité que le Fc. Cette position permet alors au Fc^+ d'optimiser ses contributions énergétiques à la fois avec la β-CD et avec l'eau. Les fonctions de distribution spatiales de la tête ferrocène avant et après oxydation sont représentées sur la figure 4.6b. Pour la forme neutre, les fonctions de distribution associées à chacun des atomes sont bien localisées, indiquant que la tête ferrocène est bloquée dans la cavité de la β-CD. Par contre, pour le Fc^+, nous remarquons que la fonction de distribution associée au cycle cyclopentadiényle inférieur est plus diffuse traduisant une rotation de celui-ci. La sortie de la cavité du ferrocène lors de l'oxydation permet donc une plus grande mobilité du ferrocène pouvant être associée à une contribution favorable au niveau de l'entropie.

4.3 Potentiel de force moyenne

Le potentiel de force moyenne (PMF) caractérisant le processus d'association entre une tête Fc^+ et une β-CD immobilisée sur une surface d'or dans une solution aqueuse de $NaClO_4$ 0.1 mol.L^{-1} est représenté sur la figure 4.7. Du fait du temps de calcul important nécessaire à l'obtention d'une courbe de PMF, nous avons seulement étudié un système modèle pour lequel il n'y a pas de chaines diluantes. Le protocole de simulation est décrit dans l'annexe A.9. La courbe de PMF présente un puits à -45 kJ.mol^{-1} lorsque les coordonnées des centres de masse des deux molécules sur l'axe z sont confondues. Cela indique donc que l'association entre le Fc^+ et la β-CD est favorable du point de vue de l'enthalpie libre. La valeur d'enthalpie libre d'association, ΔG^0, a été calculée à partir de la courbe de PMF (équation 1.103), sa valeur est de -30 kJ.mol^{-1}. En réalité, comme expliqué ci-dessus, ce système modèle ne correspond pas complètement aux systèmes étudiés précédemment. En effet, nous

avons observé qu'en présence des chaines alkyles diluantes, le Fc^+ est moins inséré dans la cavité de la β-CD. Le centre de masse de la β-CD se trouve à z=5.7 Å alors que précédemment nous avions une position d'équilibre du Fc^+ en solution aqueuse, pour le système C0, à z=8.0 Å (figure 4.3a), soit une distance par rapport au centre de masse de la β-CD de 2.3 Å. En intégrant la courbe de PMF jusqu'à seulement 2.3 Å, nous pouvons évaluer en première approximation l'enthalpie libre d'association (équation 1.103) dans le système présentant des chaines diluantes. Cela donne une valeur de ΔG^0 de -5.7 kJ.mol^{-1}, ce qui correspond à une constante d'association K de 10. Ce résultat est du même ordre de grandeur que ceux obtenus expérimentalement avec une β-CD libre en solution[187,200]. La constante d'association obtenue est faible, mais nos résultats indiquent bien la possibilité de formation d'un complexe entre l'ion ferrocénium et la β-CD greffée.

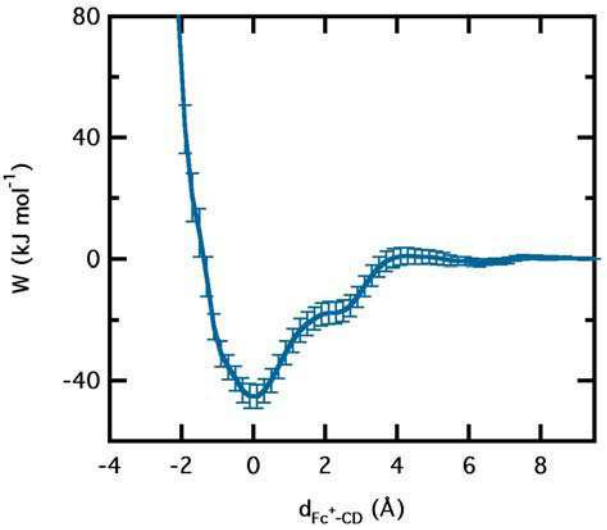


Figure 4.7 – Potentiel de force moyenne entre l'ion ferrocénium et la β-CD greffée dans une solution aqueuse de $NaClO_4$ 0.1 mol.L^{-1}.

4.4 Effet de l'environnement sur la stabilité du complexe Fc^+/β-CD

4.4.1 Effet de la longueur des chaines diluantes

Nous avons pu constater précédemment, lors du calcul de la courbe de PMF, que la présence des chaines diluantes modifie la position de l'ion Fc^+ dans la cavité de la β-CD. Nous avons donc voulu voir si la longueur de ces chaines influence également l'association entre le Fc^+ et la β-CD. Pour cela, nous avons comparé la position selon l'axe z du centre de masse du Fc^+ pour des systèmes de type C0 avec des chaines diluantes de type C_5S, C_7S et C_9S. Les résultats sont représentés sur la figure 4.8a avec les configurations des monocouches β-CDS-/C_5S-Au (1) et β-CDS-/C_9S-Au (2) données sur la figure 4.8b. Les fluctuations indiquent une plus grande mobilité du Fc^+ avec les chaines diluantes les plus longues, par contre, la position moyenne du Fc^+ n'est pas affectée par la longueur des chaines. Ce résultat est surprenant. En effet, nous avons vu précédemment, que le Fc^+ se positionne plus en dehors de la cavité de manière à optimiser ses interactions avec l'eau et avec la β-CD (figure 4.6). Or, lorsque la longueur des chaines diluantes augmente, l'interface avec l'eau est repoussée. Une modification de la position du Fc^+ en fonction de la longueur des chaines était donc attendue.

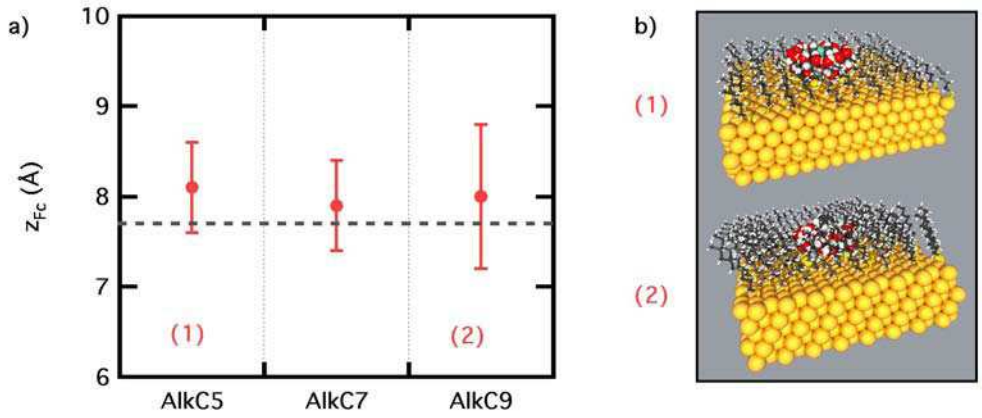


Figure 4.8 – a) Position du centre de masse de l'ion ferrocénium selon l'axe z en fonction de la longueur des chaines diluantes. La limite de la cavité de la β-CD est indiquée en pointillés. b) Configurations des monocouches (1) β-CDS-/C_5S-Au et (2) β-CDS-/C_9S-Au.

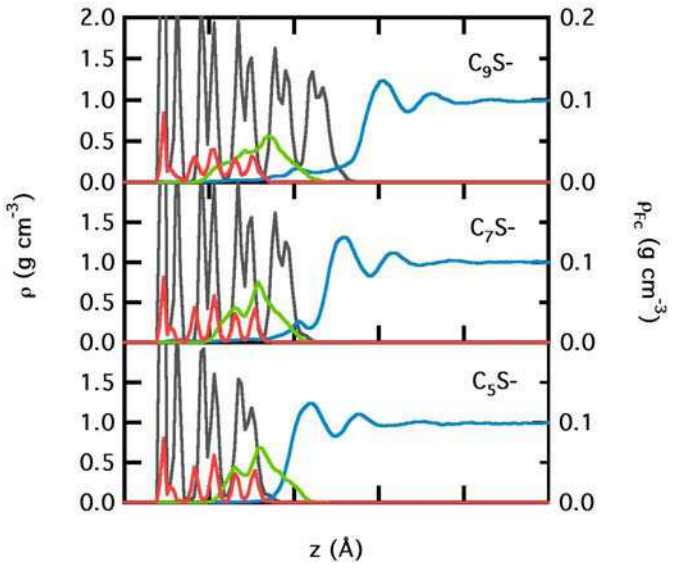


Figure 4.9 – Profils de densité selon l'axe z des systèmes β-CDS-/C_5S-Au, β-CDS-/C_7S-Au et β-CDS-/C_9S-Au. Les chaines alkyles sont représentées en gris, la β-CD en rouge, le Fc^+ en vert et l'eau en bleu.

Pour essayer de mieux comprendre ce résultat, nous avons tracé les profils de densité selon la normale à la surface (figure 4.9). Nous remarquons que le pic d'absorption de l'eau est effectivement décalé selon les systèmes du fait des différentes longueurs de chaines diluantes. Cependant, quelle que soit la monocouche, nous observons que l'eau vient au contact de la β-CD, car elle s'insère au dessus de la cavité. De ce fait, le Fc^+ est stabilisé de manière identique dans chaque système. Cela conduit donc à un même positionnement de la tête ferrocène selon l'axe z pour les différentes longueurs de chaines diluantes étudiées avec une énergie d'interaction moyenne Fc^+/eau de l'ordre de -60 kJ.mol^{-1}.

4.4.2 Effet de la charge de la surface

Pour oxyder le Fc, il faut balayer un domaine de potentiel compris entre entre 0.2 et 0.8 V par rapport à une électrode Ag/AgCl. Or, le point de charge nulle d'une SAM sur l'or est d'environ -0.4 V *vs* Ag/AgCl[109]. La surface de l'électrode est donc chargée positivement lors de l'oxydation du Fc et cela entraine une répulsion électrostatique entre le Fc^+ et la surface[201]. Nous avons alors essayé d'évaluer la charge de la surface générée par la polarisation de l'électrode lors de l'oxydation

du ferrocène. Pour calculer cette charge, nous avons associé la monocouche à un diélectrique d'épaisseur 7.2 Å et de permitivité relative[109] $\epsilon_r = 2.6$. Ceci constitue une approximation car la monocouche n'est pas homogène. La capacité peut alors être calculée en considérant un modèle de condensateur plan en utilisant la relation,

$$\mathcal{C} = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{l} \tag{4.1}$$

où $\mathcal{C}$ est la capacité, ϵ_0 est la permittivité du vide, S est la surface des plaques et l, l'épaisseur du diélectrique.

Ceci donne une capacité surfacique de 3.2 μF.cm^{-2} soit, pour une surface de 43.2 $\times$ 39.9 Å^2, une capacité de 5.5158 $\times 10^{-7}$ pF.

La charge de la surface est ensuite déduite de la relation,

$$q = \mathcal{C}U \tag{4.2}$$

avec, q la charge de la surface et U le potentiel auquel est portée la surface.

En utilisant cette relation et en prenant une valeur de potentiel $U = 0.5$ V correspondant au potentiel rédox du ferrocène, nous obtenons une charge pour la surface d'or de 1.7213 e.

Nous avons réalisé une simulation du système avec la valeur de charge calculée afin d'observer l'effet sur l'association entre le Fc^+ et la β-CD. Nous avons comparé la coordonnée z du centre de masse du ferrocène au cours de cette simulation avec les résultats obtenus pour une capacité nulle et pour une capacité multipliée par deux. Les résultats sont présentés sur la figure 4.10. Nous remarquons qu'avec une valeur de capacité de 3.2 μF.cm^{-2}, le Fc^+ est plus mobile qu'avec la surface neutre mais il reste associé à la β-CD. Afin d'évaluer l'ordre de grandeur de la charge de la surface pouvant provoquer la dissociation du complexe, nous avons choisi de doubler la valeur de la charge de la surface. Dans ce cas, nous observons la dissociation du complexe au bout de 2 ns et le départ du Fc^+ (figure 4.10). La polarisation de la surface et l'augmentation de la charge qui en résulte peut donc provoquer une dissociation totale du complexe. Cependant, il faudrait évaluer expérimentalement, la charge exacte de la surface pour avoir une réelle idée des conséquences sur l'association. En effet, le calcul effectué ici est approximatif. Nous avons considéré une

monocouche homogène pour le choix de la valeur de la permittivité relative et un modèle simple de condensenteur plan pour décrire le système.

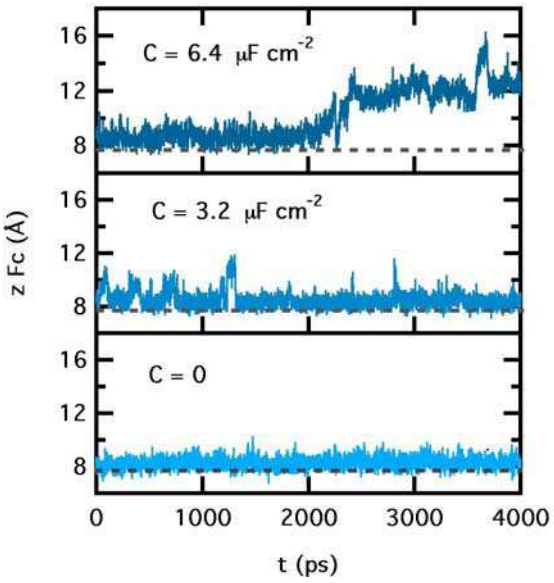


Figure 4.10 – Coordonnées du centre de masse de l'ion ferrocénium selon l'axe z en fonction du temps de simulation pour une capacité surfacique nulle, de 3.2 μF.cm^{-2} et de 6.4 μF.cm^{-2}.

4.5 Conclusion

Nous avons étudié l'association entre le groupement ferrocène et la β-cyclodextrine dans des monocouches de type β-CDS-/FcC$_n$S-/C$_{n'}$S-Au. Nous avons montré, tout d'abord, qu'un complexe d'inclusion entre la tête Fc et la β-CD ne peut se former dans ces systèmes qu'à partir d'une longueur de chaine FcC$_{12}$S. Lors de la formation du complexe, nous avons pu voir que l'association entre le Fc et la β-CD est contrôlée par les interactions de van der Waals qui sont directement reliées à l'insertion de la molécule invitée dans la cavité. Nous avons ensuite observé l'effet de l'oxydation du Fc sur la complexation. Lors de l'oxydation du Fc, des contributions électrostatiques entrent en jeu, le ferrocène devient plus hydrophile et se positionne plus à l'extérieur de la cavité, de façon à optimiser à la fois les interactions avec la β-CD et avec l'eau.

Le calcul du potentiel de force moyenne entre le Fc^+ et la β-CD nous a ensuite permis de montrer que l'association n'est pas seulement favorable d'un point de vue énergétique mais également du point de vue de l'enthalpie libre. Nous avons estimé une constante d'association de l'ordre de 10, en première approximation. L'association du Fc^+ avec la β-CD est donc faible. L'ordre de grandeur de la constante d'association trouvé est comparable aux valeurs rapportées dans la littérature pour l'association en milieu homogène.

Nous avons aussi étudié l'effet de l'environnement sur l'association entre le Fc^+ et la β-CD. Nous avons vu que l'augmentation de la longueur des chaines diluantes ne modifiait pas la position du Fc^+ dans la β-CD. En effet, même si l'interface entre la monocouche et l'eau est repoussée lorsque la longueur des chaines diluantes augmente, des molécules d'eau peuvent s'insérer au dessus de la β-CD, au niveau du Fc^+, quelle que soit la longueur des chaines. Nous avons ensuite évalué la charge générée au niveau de la surface du fait de la polarisation de l'électrode lors de l'oxydation du Fc en utilisant un modèle de condensateur plan. A partir d'une certaine charge de la surface, nous avons montré la dissociation du complexe Fc^+/β-CD.

Conclusion et perspectives

A travers cette thèse, nous nous sommes intéressés à l'étude de monocouches électroactives constituées de chaines ferrocenylalcanethiols et alcanethiols sur l'or ainsi qu'à des SAMs formées à partir de β-cyclodextrines greffées sur l'or et pouvant donner lieu à des complexes d'inclusion à l'interface. L'objectif était d'obtenir des grandeurs macroscopiques directement comparables aux grandeurs expérimentales. Nous avons combiné la dynamique moléculaire aux méthodes de perturbation thermodynamique pour calculer des grandeurs rédox et des grandeurs thermodynamiques d'association. La reproduction de grandeurs expérimentales a tout d'abord permis de valider les méthodologies et les champs de forces utilisés. Nous avons également montré que la simulation pouvait être utilisée comme une méthode prédictive pour l'étude de ces systèmes. La dynamique moléculaire a apporté une interprétation directe des grandeurs macroscopiques à l'échelle atomique et a permis d'établir des relations structure-propriétés.

Dans le premier chapitre, les notions fondamentales de la dynamique moléculaire ainsi que les champs de forces utilisés pour décrire les systèmes étudiés ont été présentés. Puis, les méthodes de perturbation thermodynamique FEP et TI utilisées pour le calcul des grandeurs rédox de SAMs électroactives ont été détaillées et comparées. Nous avons montré que la méthode TI est plus performante en termes de décomposition des contributions, de respect de la réversibilité et de gain en temps de calcul pour l'obtention de propriétés rédox de SAMs électroactives. Le calcul du potentiel de force moyenne par les méthodes de perturbation et par la méthode de la force contrainte a été décrit pour l'association entre une molécule hôte et une molécule invitée. Ces deux méthodes donnent des résultats tout à fait comparables. Les relations permettant d'obtenir les grandeurs thermodynamiques d'association $\Delta_r G^0$, $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ à partir du potentiel de force moyenne ont été appliquées au cas d'une approche cylindrique entre les deux molécules dans le but d'étudier par la suite l'association avec un macrocycle de type cyclodextrine.

Dans le second chapitre, grâce aux méthodes de perturbation thermodynamique,

nous avons prédit les différences de potentiel rédox de monocouches électroactives de type $FcC_nS-/C_{n'}S-Au$ en fonction des variations de l'environnement local du centre rédox. Différents paramètres de l'environnement ont été analysés. Les effets de la nature de l'électrolyte support ont été observés en simulant les monocouches $FcC_6S-/C_{12}S-Au$ et FcC_6S-/C_4S-Au dans des électrolytes support de type $NaClO_4$, Na_2SO_4 et $NaPF_6$. Les différences de potentiels rédox observées entre les systèmes sont liées à la formation de paires d'ions entre l'ion ferrocénium et l'anion de l'électrolyte. Ces paires d'ions sont plus ou moins fortes selon les électrolytes et selon les monocouches, ceci étant directement corrélé à l'énergie d'hydratation des anions. Ensuite, l'effet de la longueur de la chaine ferrocenylalcanethiol a été étudié à partir des systèmes $FcC_{11}S-/C_4S-Au$ et FcC_6S-/C_4S-Au. La faible différence de potentiel observée entre les deux systèmes a été attribuée au recourbement de la chaine ferrocenylalcanethiol dans le système $FcC_{11}S-/C_4S-Au$. Enfin, l'effet de la nature des groupements terminaux présents sur les chaines diluantes a été analysé en étudiant des monocouches $FcC_{11}S$-/X-$C_{11}S$-Au avec X = COOH, COO^-, CH_2NH_2, CH_2OH et CH_3. Les résultats ont été interprétés à partir de la polarité de l'environnement local du groupement ferrocène, de la structure des films et des interactions entre les constituants.

Dans le troisième chapitre, les associations en milieux homogène et hétérogène ont été comparées. Dans un premier temps, nous avons simulé un système modèle, le complexe β-CD/ferrocèneméthanol. Grâce au calcul du potentiel de force moyenne le long du trajet réactionnel, les grandeurs thermodynamiques d'association $\Delta_r G^0$, $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ ont été calculées avec une β-CD libre et avec une β-CD greffée sur une surface. Des différences significatives ont été observées entre les deux environnements. L'association plus favorable à la surface est due essentiellement à une différence de la variation d'enthalpie d'association. Ce résultat est lié à l'insertion plus importante du FcOH dans la cavité de la β-CD greffée ainsi qu'à une désolvatation plus importante du ferrocèneméthanol à la surface.
Nous nous sommes ensuite interessés à l'association d'anions inorganiques SO_4^{2-} et ClO_4^- avec la β-CD en milieu homogène et hétérogène. Avec la β-CD libre, une faible association a été obtenue avec l'ion ClO_4^- alors qu'aucune association n'a été observée avec SO_4^{2-}. Avec la β-CD immobilisée sur la surface d'or, aucun complexe d'inclusion n'a été observé. A la surface, le coût de la désolvatation est trop important pour permettre la complexation des anions. Avec la β-CD libre, seul l'anion

ClO_4^- peut s'associer car son énergie d'hydratation est plus faible que celle de SO_4^{2-}. Dans chacun des cas, le rôle important du solvant dans les processus d'association a été mis en évidence en comparant des simulations réalisées dans le vide et en phase aqueuse.

Dans le quatrième chapitre, les problématiques de transfert électronique et d'association ont été couplées. Pour cela, des systèmes de type β-CDS$-$/FcC_nS$-$/$C_{n'}$S$-$Au ont été étudiés. Tout d'abord, l'objectif était d'observer l'effet de la longueur de la chaine alkylferrocène sur le processus d'association. Il a été montré que lorsque le ferrocène est neutre, l'association entre la tête ferrocène et la β-CD immobilisée ne peut avoir lieu qu'à partir d'une longueur de chaine $FcC_{12}S$. Après oxydation du groupement ferrocène, nos résultats montrent une dissociation partielle du complexe : le groupement ferrocénium se positionne plus à l'extérieur de la cavité de la β-CD. La constante d'association obtenue en première approximation est très faible. L'effet de l'environnement du système sur le complexe entre la β-CD et le Fc^+ a également été étudié. La longueur des chaines diluantes n'affecte pas la position du ferrocénium par rapport à la β-CD. Par contre, une déstabilisation du complexe liée à la charge de la surface générée lors de la polarisation de l'électrode a été observée.

La diversité des interactions mises en jeu dans ces SAMs (système chimique, surface, électrolyte, solvant) présuppose que les champs de forces utilisés sont transférables à ce type de systèmes. C'est une approximation discutable, mais qui a été vérifiée à travers la comparaison faite avec les grandeurs expérimentales. Le couplage modélisation moléculaire et méthodes de perturbation a permis de montrer le rôle des différents types d'interactions dans les variations des potentiels rédox. Ces toutes premières tentatives que nous avons menées ouvrent la voie à de nouvelles interprétations plus fines de l'impact des interactions et de la constitution chimique des SAMs sur leurs propriétés rédox et structurales. La simulation apparait alors comme une technique de caractérisation à part entière, qui est la seule à pouvoir fournir une description atomique et une décomposition des interactions entre les constituants des SAMs. La performance des méthodes de potentiel de force moyenne bien que coûteuse en terme de temps de calcul permet de caractériser complètement un processus d'association qu'il soit en phase homogène ou hétérogène pour un modèle donné. Dans le cadre d'un aller-retour permanent entre simulation et expérience, notre travail pourrait conduire à de nouvelles mesures expérimentales. La démarche entreprise au cours de

cette thèse a aussi pour but de montrer que ces méthodes pourraient être utilisées dans le domaine du design de surfaces à propriétés visées.

Au delà des résultats présentés dans ce travail, différentes perspectives peuvent être envisagées. Ainsi, il serait intéressant d'étudier l'effet de la longueur des chaines alkyles reliant la cyclodextrine à la surface sur les grandeurs d'association. En effet, avec des chaines plus longues, la conformation de la cyclodextrine devrait être moins affectée par le greffage et son association pourrait être plus proche de celle observée pour une cyclodextrine libre. Le nombre de points de greffage de la cyclodextrine à la surface ainsi que la nature des substituants permettant le greffage pourraient également modifier la stabilité du système et donc avoir un impact sur les propriétés d'association. La nature de la surface pourrait être modifiée. Par exemple, le graphène est un substrat utilisé pour différentes applications des SAMs[202]. Nous n'avons étudié que le cas de CDs greffées sur une surface. Il pourrait aussi être intéressant de simuler le cas de l'association de CDs libres en solution avec des molécules invitées immobilisées sur une surface. Pour l'association des cyclodextrines avec les anions inorganiques, la polarisabilité des anions[203] et de la surface d'or pourrait être prise en compte en utilisant des modèles polarisables. Le développement d'un champ de forces spécifique entre les anions et la surface d'or par des méthodes quantiques permettrait également une meilleure représentation de ce type d'interactions.

Annexes

A.1 Méthode des différences finies 164
A.2 Simulation des systèmes $FcC_nS-/C_{n'}S-Au$ 165
A.2.1 Description du système 165
A.2.2 Champ de forces 166
A.2.3 Conditions de simulation 170
A.2.4 Effet de la non neutralité de la cellule de simulation 171
A.3 Effet des groupements terminaux 177
A.3.1 Conditions de simulation 177
A.3.2 Champ de forces 178
A.4 Association β-CD libre/FcOH 183
A.4.1 Cellule de simulation 183
A.4.2 Champ de forces 183
A.4.3 Conditions de simulation 190
A.5 Association β-CD greffée/FcOH 191
A.5.1 Cellule de simulation 191
A.5.2 Champ de forces 192
A.5.3 Conditions de simulation 192
A.6 Calcul des grandeurs d'association 193
A.7 Association β-CD/anions 195
A.8 Monocouche β-CDS-/FcC_nS-/$C_{n'}S$-Au 195
A.8.1 Description du système 195
A.8.2 Champ de forces 197
A.8.3 Conditions de simulation 197
A.9 Association β-CD greffée/Fc^+ 198
A.9.1 Description du système 198
A.9.2 Champ de forces 198
A.9.3 Conditions de simulation 199

A.1 Méthode des différences finies

Considérons la discrétisation d'un intervalle de temps en pas de temps Δt. La dérivée d'une grandeur x par rapport au temps sera alors,

$$\frac{dx}{dt} = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{x(t+\Delta t) - x(t)}{\Delta t} \tag{A.1}$$

La dérivée $\frac{dx}{dt}$ peut être approximée à chaque pas de temps par un opérateur discret, ce qui conduit à omettre la limite. Dans le sens direct,

$$\left[\frac{dx}{dt}\right]_D = \frac{x(t+\Delta t) - x(t)}{\Delta t} \tag{A.2}$$

Un développement en série de Taylor de la fonction x au point $t + \Delta t$,

$$x(t+\Delta t) = x(t) + \Delta t \frac{dx}{dt}(t) + \mathcal{O}(\Delta t^2) \tag{A.3}$$

conduit à une erreur liée à la discrétisation de l'ordre de $\mathcal{O}(\Delta t)$ sur l'expression de la dérivée première.

L'expression de la dérivée peut également être approximée par l'opérateur centré,

$$\left[\frac{dx}{dt}\right]_C = \frac{x(t+\Delta t) - x(t-\Delta t)}{2\Delta t} \tag{A.4}$$

et, dans ce cas, un développement en série de Taylor, conduit à une erreur sur la dérivée première de l'ordre de $\mathcal{O}(\Delta t^2)$.

La dérivée seconde peut être évaluée au temps t par l'opérateur,

$$\left[\frac{d^2x}{dt^2}\right] = \frac{1}{\Delta t^2}\left(x(t+\Delta t) - 2x(t) + x(t-\Delta t)\right) \tag{A.5}$$

Les développements en série de Taylor de x aux temps $t + \Delta t$ et $t - \Delta t$ jusqu'au $3^{\text{ème}}$ ordre sont,

$$x(t+\Delta t) = x(t) + \Delta t \frac{dx(t)}{dt} + \frac{1}{2}\Delta t^2 \frac{d^2x(t)}{dt^2} + \frac{1}{3}\Delta t^3 \frac{d^3x(t)}{dt^3} + \mathcal{O}(\Delta t^4) \tag{A.6}$$

$$x(t-\Delta t) = x(t) - \Delta t \frac{dx(t)}{dt} + \frac{1}{2}\Delta t^2 \frac{d^2x(t)}{dt^2} - \frac{1}{3}\Delta t^3 \frac{d^3x(t)}{dt^3} + \mathcal{O}(\Delta t^4) \tag{A.7}$$

En remplaçant ces développements dans l'expression A.5, nous obtenons

$$\left[\frac{d^2x}{dt^2}\right] = \frac{d^2x(t)}{dt^2} + \mathcal{O}(\Delta t^2) \tag{A.8}$$

indiquant ainsi que l'erreur liée à la discrétisation sur l'évaluation de la dérivée seconde par la relation A.5 est de l'ordre de $\mathcal{O}(\Delta t^2)$.

A.2 Simulation des systèmes $\mathbf{FcC_nS - /C_{n'}S - Au}$

A.2.1 Description du système

La surface d'or est constituée de 5 couches d'or Au(111) formant un réseau hexagonal de 9×10 mailles tel que les dimensions de la cellule de simulation sont de 25.9 Å selon l'axe x et 24.9 Å selon l'axe y. Une chaine FcC_nS ferrocenylalcanethiol et 27 chaines alcanethiols $C_{n'}S$ sont greffées sur la surface. Ceci représente une densité de greffage en ferrocène de 2.5×10^{-11} mol.cm^{-2} (soient 5% par rapport à une monocouche qui ne contiendrait que des chaines alkylferrocène). Notons que cette densité de greffage est identique à celle utilisée expérimentalement[48] pour les mesures de voltammétrie cyclique. Initialement, les chaines présentent un angle d'inclinaison $\theta = 30°$ par rapport à la normale à la surface (axe z). Les chaines alcanes sont greffées avec une densité de 1/3 par rapport aux atomes d'or. Comme le système est non périodique selon la direction normale à la surface (axe z), la cellule de simulation est fermée par une surface d'or supplémentaire formée de 90 atomes. La distance entre les 2 surfaces d'or est de 80 Å, ce qui est suffisant pour que les molécules d'eau retrouvent un comportement homogène au centre de la boite[86]. La cellule de simulation est ensuite allongée selon la direction z par l'ajout de vide de part et d'autre des deux surfaces d'or jusqu'à atteindre une longueur L_z de 447 Å.

Les simulations sont réalisées en phase aqueuse en présence d'un électrolyte support pour simuler le mieux possible les conditions expérimentales utilisées en électrochimie. Initialement les molécules d'eau sont placées sur une grille et leur nombre est ajusté pour satisfaire une densité de 1 g.cm^{-3}. Les cations et les anions de l'électrolyte sont positionnés de manière aléatoire et leur nombre est calculé de façon à reproduire la concentration expérimentale.

Un exemple de SAM FcC_6S-/C_4S-Au étudié par simulation est représenté sur la figure A.1. Sur cette figure est également reporté le profil de masse volumique des

espèces constituant le système selon l'axe normal à la surface. Ces profils sont utilisés pour caractériser la structure de ces systèmes selon leur axe d'hétérogénéité.

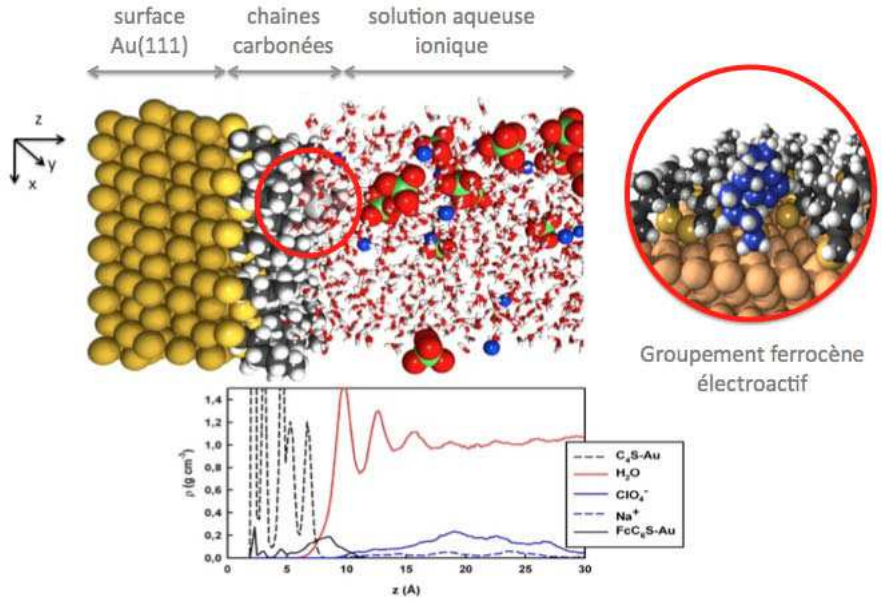


Figure A.1 – Cellule de simulation du système FcC_6S-/C_4S-Au et profil de masse volumique des espèces constituant le système selon l'axe z.

A.2.2 Champ de forces

Le champ de forces utilisé pour décrire les molécules greffées est la version "tout atome" du champ de force AMBER de Cornell *et al.*[78] décrit au paragraphe 1.1.5. Nous avons utilisé les paramètres relatifs aux atomes d'or de Rai *et al.*[204]. Le champ de forces associé au groupement ferrocène a été développé par Lopes *et al.*[205]. Les charges de l'ion ferrocénium ont été calculées par la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT)[63,206] (B3LYP)[207,208] en utilisant un potentiel effectif "core-shell" (SD-DALL) avec le logiciel Gaussian 03[209] et la procédure CHELPG[210]. Les molécules d'eau sont représentées par le modèle TIP4P/2005[211]. Les paramètres représentant l'ion Na^+ proviennent du champ de forces développé par Aqvist[212] tandis que ceux représentant l'ion ClO_4^- correspondent au modèle décrit par Klähn *et al.*[213]. Dans le cas de l'étude en fonction de la nature de l'électrolyte, des simulations ont également été réalisées avec Na_2SO_4 et $NaPF_6$. Les ions SO_4^{2-} ont été modélisés par les paramètres de Cannon *et al.*[214] tandis que les paramètres de PF_6^- proviennent

du champ de forces développé par Kaminski *et al.*[215]. Les paramètres de champ de forces utilisés pour modéliser les différentes espèces du système sont donnés dans les tableaux A.1, A.2, A.3 et A.4.

Tableau A.1 – Paramètres du champ de forces utilisés pour modéliser les chaines alcanethiols[78] greffées sur l'or[204]. Les liaisons C−H sont contraintes.

chaine alcanethiol			
types d'atome	q	ϵ (kJ.mol^{-1})	σ (Å)
CT (primaire)	-0.18	0.4573	3.3996
CT (secondaire)	-0.12	0.4573	3.3996
HC	0.06	0.0656	2.6496
S	0.0	1.0450	3.5636
AU	0.0	0.0408	2.9337
liaisons	k_r (kJ.mol^{-1}.Å^{-2})	r_0 (Å)	
CT−CT	2594.1	1.526	
CT−S	4184.0	1.820	
S−AU	4184.0	2.400	
angles	k_θ (kJ.mol^{-1}.rad^{-2})	θ_0 (°)	
CT−CT−CT	334.7	109.50	
CT−CT−HC	418.4	109.50	
HC−CT−HC	292.9	109.50	
CT−CT−S	418.0	114.7	
HC−CT−S	418.0	109.5	
CT−S−AU	520.0	100.0	
dièdres	k_ϕ (kJ.mol^{-1})	δ (°)	n
CT−CT−CT−CT	0.6508	0.0	3.0
CT−CT−CT−HC	0.6508	0.0	3.0
HC−CT−CT−HC	0.6508	0.0	3.0
CT−CT−CT−S	0.6508	0.0	3.0
HC−CT−CT−S	0.6508	0.0	3.0
CT−CT−S−AU	1.3947	0.0	3.0
HC−CT−S−AU	1.3947	0.0	3.0

Tableau A.2 – Paramètres du champ de forces utilisés pour modéliser les chaines ferrocenylalcanethiols[205] (neutres/chargées) greffées sur l'or[204]. CT* sont les atomes de carbone de la chaine alkyle reliés au groupement ferrocène par des liaisons, des angles et des dièdres et dont la charge est modifiée à l'état oxydé. X est l'atome situé au centre de chacun des cycles cyclopentadiényles. Les liaisons C−H sont contraintes.

chaine ferrocenylalcanethiol (neutre/oxydée)			
types d'atome	q (neutre/oxydé)	ϵ (kJ.mol^{-1})	σ (Å)
X	0.0/0.0	0.0	0.0
CA	−0.1/−0.04433	0.2930	3.5500
HA	0.09/0.14040	0.126	2.4200
Fe	0.1/0.17970	2.016	3.1100
CT*	−0.09/−0.12	0.4573	3.3996
CT	−0.12	0.4573	3.3996
HC	0.06	0.0656	2.6496
rigides			
cyclopentadiényle (×2)	X−CA−CA−CA−CA−CA		
liaisons	k_r (kJ.mol^{-1}.Å^{-2})	r_0 (Å)	
CA−Fe	1.9	2.06	
CA−CT	3924.6	1.526	
CT−CT	2594.1	1.526	
CT−S	4184.0	1.820	
S−AU	4184.0	2.400	
angles	k_θ (kJ.mol^{-1}.rad^{-2})	θ_0 (°)	
CA−X−X	999.9	90.0	
CA−CA−HA	292.7	126.0	
CA−CT−HC	418.4	109.50	
CT−CT−HC	418.4	109.50	
HC−CT−HC	292.9	109.50	
CT−CT−S	418.0	114.7	
HC−CT−S	418.0	109.5	
CT−S−AU	520.0	100.0	

dièdres			
$k_\phi\,[1+\cos(n\phi-\delta)]$	k_ϕ (kJ.mol^{-1})	δ (°)	n
CA−X−X−CA	0.0224	180.0	4
CA−CA−CT−CT	0.6508	0.0	3.0
CA−CT−CT−CT	0.6508	0.0	3.0
CT−CT−CT−CT	0.6508	0.0	3.0
HC−CT−CT−HC	0.6508	0.0	3.0
CT−CT−CT−S	0.6508	0.0	3.0
HC−CT−CT−S	0.6508	0.0	3.0
CT−CT−S−AU	1.3947	0.0	3.0
HC−CT−S−AU	1.3947	0.0	3.0
$\frac{1}{2}k_\phi\,[1-\cos(2\phi)]$	k_ϕ (kJ.mol^{-1})		
HA−CA−CA−HA	44.98		
CA−HA−CA−CA	9.20		
HA−CA−CA−CT	44.98		

Tableau A.3 – Paramètres du champ de forces utilisés pour modéliser les molécules d'eau[211]. Le modèle est rigide.

Eau TIP4P/2005			
types d'atome	q	ϵ (kJ.mol^{-1})	σ (Å)
Ow	0.0	0.77486	3.1589
Hw	0.55640	0.00000	0.0000
Mw	−1.11280	0.00000	0.0000

Tableau A.4 – Paramètres du champ de forces utilisés pour modéliser les ions de l'électrolyte[212–215]. Les ions SO_4^{2-} et PF_6^- sont rigides.

$\mathbf{ClO_4^-}$			
types d'atome	q	ϵ (kJ.mol^{-1})	σ (Å)
CLc	1.20	0.49283	3.50
Oc	−0.55	0.87864	2.90
liaisons	k_r (kJ.mol^{-1}.Å^{-2})	r_0 (Å)	
CLc−Oc	3170	1.506	
Oc−Oc	140.0	2.459	
angles	k_θ (kJ.mol^{-1}.rad^{-2})	θ_0 (°)	
Oc−CLc−Oc	870.0	109.5	

$\mathbf{SO_4^{2-}}$			
types d'atome	q	ϵ (kJ.mol^{-1})	σ (Å)
S	2.0	1.0460	3.55
O	−1.0	0.8368	3.15

$\mathbf{PF_6^-}$			
types d'atome	q	ϵ (kJ.mol^{-1})	σ (Å)
P	1.34	0.8368	3.7400
F	−0.39	0.2552	3.1181

$\mathbf{Na^+}$			
type d'atome	q	ϵ (kJ.mol^{-1})	σ (Å)
Na	1.0	0.01160	3.3304

A.2.3 Conditions de simulation

Les simulations sont réalisées dans l'ensemble statistique NVT du fait de la présence des surfaces d'or. La température est maintenue constante en utilisant le thermostat de Nosé-Hoover[76] avec une constante de couplage de 0.5 ps. Les équations du mouvement sont intégrées avec l'algorithme de Verlet Leapfrog à $T = 298$ K avec un pas de temps de 2 fs. La longueur des liaisons covalentes mettant en jeu un atome d'hydrogène est fixée avec l'algorithme SHAKE.

Le rayon de coupure pour les interactions de Lennard-Jones et les interactions électrostatiques dans l'espace réel est fixé à 12 Å. Le rayon de coupure dans l'espace réciproque est de 1.14 $Å^{-1}$. Le nombre maximal de vecteurs pour le développement en série de Fourier dans l'espace réciproque est $k_x^{\max} = k_y^{\max} = 7$ selon les directions x et y tandis que dans la direction z, du fait de l'extension de la cellule de simulation, $k_z^{\max} = 80$. Ceci est indispensable pour pouvoir utiliser la méthode SPME à 3 dimensions pour le calcul des interactions électrostatiques malgré la non périodicité du système selon la direction z. Avec ces paramètres, le calcul des interactions électrostatiques satisfait à une erreur relative de 10^{-6}.

Les configurations du système sont générées en utilisant la version 2.20 modifiée du logiciel DL_POLY_MD[216] en parallèle sur 12 processeurs. Une simulation consiste en une phase d'équilibration de 500 ps et une phase d'acquisition de 400 ps.

A.2.4 Effet de la non neutralité de la cellule de simulation

Problématique

Au cours du processus de perturbation, la modification des interactions électrostatiques et notamment l'apparition d'une charge dans le système lors de la perturbation du groupement ferrocène pose le problème de l'utilisation de la méthode d'Ewald sur une cellule de simulation non neutre. Jusqu'à présent nous nous sommes affranchis de ce problème en maintenant la neutralité de la cellule de simulation grâce à la disparition d'un ion sodium de l'électrolyte. Cependant, la création ou la suppression de charge dans les systèmes conduit à des discussions controversées sur la nécessité d'introduire une neutralisation explicite de la charge[217–222]. Les méthodes de sommation dans des systèmes périodiques requièrent généralement la neutralité de l'ensemble du système. Pourtant, en omettant le terme $k = 0$ dans le développement en série de Fourier, la formulation d'Ewald introduit implicitement une densité de charge homogène qui neutralise la cellule de simulation. Ainsi, des processus de perturbation entrainant l'apparition de charges ont montré des résultats tout à fait cohérents pour le calcul d'enthalpie libre de solvatation d'ions[217] par exemple. Cependant, ce fond de charges continu ne présente pas la même distribution de charge qu'un contre-ion et une modification de l'enthalpie libre liée au terme d'auto-interaction de Wigner[218,219] a été observée. Du fait de la périodicité de la

méthode d'Ewald et donc de celle des interactions entre les charges de la cellule de simulation principale et des cellules images, des anomalies de solvatation des ions et d'interactions entre charges ponctuelles ont été rapportées dans la littérature[220]. Ces artefacts dépendent de la taille du système et sont réduits de façon significative lorsque la taille de la cellule de simulation est augmentée[218,220–222]. De sérieux problèmes ont été rencontrés dans le cas de cellules de simulation orthorombiques[222].

Plusieurs techniques ont été développées pour calculer de manière correcte l'énergie libre malgré l'excès de charge[222–225]. Parmi elles, la soustraction à la somme d'Ewald de l'énergie et de la pression d'une charge ponctuelle isolée ayant la même charge que l'ensemble du système semble efficace pour supprimer les artefacts lors de simulations de systèmes cubiques à pression constante[222]. Une seconde approche consiste à compenser la charge en ajoutant ou en supprimant un ou plusieurs ions dans le système, simultanément au processus de perturbation[223,224]. Par contre, cette approche inclut la contribution de solvatation des ions supplémentaires dans le calcul de l'enhalpie libre. Pour s'affranchir des limitations de ces méthodes, il est également possible de décomposer la transformation en une combinaison de simulations indépendantes ayant chacune un terme d'auto-interaction nul[225].

Notre objectif était d'observer l'effet de la charge de la cellule de simulation sur les calculs d'enthalpie libre ainsi que sur les propriétés structurales des systèmes moléculaires. Pour ce faire, nous avons étudié les systèmes A ($FcC_6S - /C_4S - Au$) et B ($FcC_6S - /C_{12}S - Au$) présentés précédemment sur la figure 2.2. Nous avons réalisé exactement le même processus de perturbation que celui décrit dans la section 1.2.2.1 mais sans la disparition de l'ion sodium de l'électrolyte. La charge totale de la cellule de simulation est alors identique à celle du ferrocène, c'est-à-dire neutre à $\lambda = 0$ et chargée +1 à $\lambda = 1$. Dans ce cas, le terme de Fuchs (Equation 1.39) est ajouté à la sommation d'Ewald afin de prévenir les artefacts pouvant résulter de la création d'un fond de charge continu dans le système.

Calculs d'enthalpie libre

Dans un premier temps, afin de s'assurer que la charge n'a pas d'influence sur la convergence de la sommation d'Ewald, nous avons vérifié l'égalité entre le viriel électrostatique et l'opposée de l'énergie coulombienne. Par exemple, pour le système

B, à $\lambda = 1$, la valeur moyenne de l'énergie coulombienne durant la phase d'acquisition est de -89073 kJ.mol^{-1} et la valeur du viriel électrostatique est de 89071 kJ.mol^{-1}, ce qui correspond à un écart relatif de 0.002 %. Ceci montre clairement une bonne convergence de la sommation d'Ewald malgré la charge du système.

Les valeurs des différentes contributions d'enthalpie libre entre les systèmes A et B, $\Delta\Delta G_i = \Delta G_{i\,\mathrm{B}} - \Delta G_{i\,\mathrm{A}}$, pour une cellule de simulation neutre et pour une cellule de simulation chargée sont présentées dans le tableau A.5.

Tableau A.5 – Contributions de différences de variations d'enthalpie libre (kJ.mol^{-1}) entre les systèmes A et B calculées dans une cellule de simulation neutre et dans une cellule de simulation chargée.

	cellule neutre	cellule chargée
$\Delta\Delta G_{\mathrm{Fc,R}}$	4.00	5.7
$\Delta\Delta G_{\mathrm{K}}$	17.4	11.2
$\Delta\Delta G_{\mathrm{Na,R}}$	0.76	0.00
$\Delta\Delta G_{\mathrm{Na,LJ}}$	-1.00	0.00
$\Delta\Delta G_{\mathrm{self}}$	0.00	0.00
$\Delta\Delta G_{\mathrm{excl}}$	0.006	0.02
$\Delta\Delta G_{\mathrm{M_z}}$	-0.0001	0.00
$\Delta\Delta G_{\mathrm{U_{ch}}}$	0.00	0.00
$\sum_i \Delta\Delta G_i$	21.2	16.9

La valeur totale de la différence de variation d'enthalpie libre entre les systèmes A et B est de 21 kJ.mol^{-1} dans la cellule de simulation neutre et de 17 kJ.mol^{-1} dans la cellule de simulation chargée. La contribution électrostatique calculée dans l'espace réciproque est la plus affectée par l'effet de charge. Le fait de faire disparaitre ou non un ion sodium dans la cellule de simulation influe sur ce terme car il est directement dépendant de la position des charges dans la cellule de simulation. La contribution électrostatique du ferrocène dans l'espace réel est moins influencée et la différence observée entre la cellule neutre et la cellule chargée est probablement due aux interactions avec le fond de charge continu. En effet, l'ion sodium que l'on fait disparaitre pour conserver la neutralité se trouve en dehors du rayon de coupure de l'espace réel du ferrocène. Nous remarquons également que la contribution associée

au terme de Fuchs est nulle. Pour chacun des systèmes A et B cette contribution est quasiment négligeable avec une valeur de -0.07 kJ.mol^{-1}.

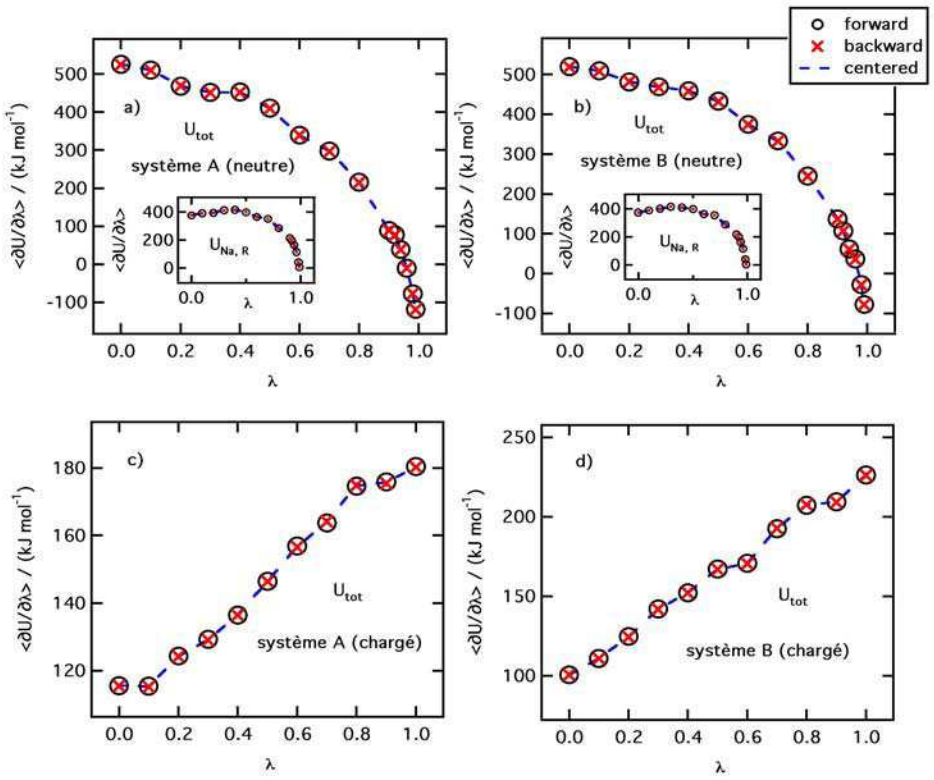


Figure A.2 – Moyenne du terme $\frac{\partial U_\lambda}{\partial \lambda}$ en fonction de λ dans les sens direct et inverse. Les courbes en pointillés correspondent à la valeur centrée. Les graphiques correspondent a) au système A neutre, b) au système B neutre, c) au système A chargé et d) au système B chargé.

La figure A.2 représente les valeurs moyennes du terme $\frac{\partial U_\lambda}{\partial \lambda}$ en fonction du paramètre de couplage λ pour la contribution totale de l'énergie dans les systèmes A et B neutres et chargés. Nous observons sur les figures A.2a et A.2b une diminution non linéaire de la courbe en fonction de λ lorsque la charge de la cellule de simulation est neutralisée par la disparition d'un cation sodium. Nous remarquons également que la contribution totale suit l'allure de la contribution électrostatique associée à la disparition du cation sodium présentée en encart. Précédemment, nous avions vu dans le tableau 1.1 que cette contribution constituait la majeure partie de la variation d'enthalpie libre totale. Dans les cellules de simulation chargées (figures A.2c

et A.2d), l'évolution de la contribution totale en fonction de λ est complètement différente et augmente de manière quasi linéaire pour les deux systèmes A et B.

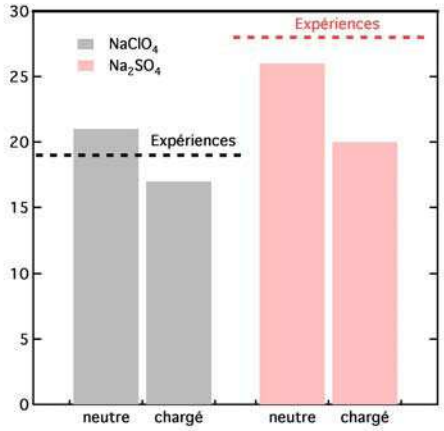


Figure A.3 – Valeurs de $\Delta\Delta G$ obtenues avec des cellules de simulation neutres et chargées dans deux électrolytes différents, $NaClO_4$ et Na_2SO_4. Les valeurs expérimentales[48] correspondantes sont représentées par un trait pointillé.

La figure A.3 représente les différences de variation d'enthalpie libre entre les systèmes A et B obtenues pour des cellules de simulation neutre et chargée et les compare avec les résultats expérimentaux de Row et Creager[48] pour deux électrolytes différents, $NaClO_4$ et Na_2SO_4. La neutralisation de la cellule de simulation donne des résultats qui sont en meilleur accord avec l'expérience. En effet, dans le cas d'une cellule de simulation chargée, les résultats apparaissent légèrement sous-estimés dans les deux électrolytes. Cependant, les variations en fonction de l'électrolyte suivent la même tendance que dans le cas de la cellule neutre et l'on retrouve bien une valeur plus grande avec Na_2SO_4. Cet effet de l'électrolyte est lié à la formation d'une paire d'ions entre le cation ferrocenium et l'anion ClO_4^- à $\lambda = 1$ dans les systèmes A et B. Cette paire d'ions est plus forte lorsque les chaines diluantes sont plus longues ce qui conduit à une plus forte stabilisation de l'ion ferrocenium dans le système B que dans le système système A. L'anion SO_4^{2-} est plus hydrophile que l'anion ClO_4^- ce qui empêche la formation de paire d'ions avec cet électrolyte. L'énergie de la paire d'ions entre Fc^+ et ClO_4^- est de -46 kJ.mol^{-1} pour le système B avec une cellule de simulation neutre (contre -47 kJ.mol^{-1} dans une cellule de simulation chargée) et -23 kJ.mol^{-1} pour le système A avec une cellule neutre (contre -17 kJ.mol^{-1}

dans une cellule chargée). Par conséquent, les interactions électrostatiques ne sont pas modifiées de manière significative en présence du fond de charge continu.

Propriétés structurales

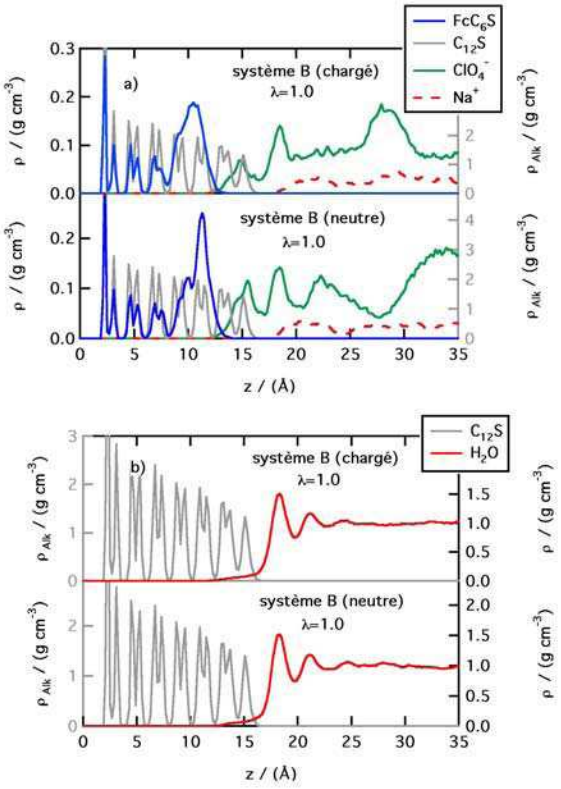


Figure A.4 – Profils de masse volumique a) de la chaine ferrocenylalkylthiol, des chaines dodecanethiols et des ions de l'électrolyte ainsi que b) de l'eau et des chaines dodecanethiols dans des cellules de simulation neutre et chargée.

Pour compléter cette étude nous avons observé l'effet de la charge sur les propriétés structurales. Nous nous sommes intéressés au cas du système B à $\lambda = 1$ dans une cellule neutre et dans une cellule chargée. La figure A.4a représente les profils de masse volumique des chaines diluantes dodecanethiols ($C_{12}S$), de la chaine ferrocenylhexanethiol (FcC_6) et des ions Na^+ et ClO_4^- de l'électrolyte support suivant l'axe normal à la surface (axe z). Que ce soit dans une cellule neutre ou une cellule chargée, les profils de densité sont très proches. Il y a recouvrement entre le profil de densité des ions ClO_4^- et celui des chaines dodecanethiols. Ceci indique la for-

mation d'une paire d'ions entre un ion ClO_4^- et le cation ferrocénium dans les deux cas. Sur la figure A.4b, nous remarquons que le profil de densité de l'eau n'est pas influencé par la charge et que les molécules d'eau retrouvent un comportement de phase homogène à la même distance de la monocouche (25 Å) dans chacun des cas. Les mêmes conclusions ont pu être établies avec le système A. La présence d'une charge dans la cellule de simulation n'affecte donc pas la structure moléculaire de ces systèmes.

A.3 Effet des groupements terminaux

A.3.1 Conditions de simulation

Dans le cas de l'étude des monocouches rédox en fonction de la nature des groupements terminaux, le protocole de simulation est le même que celui donné dans l'annexe A.2. Cependant, le temps de simulation pour les calculs de perturbation a été allongé pour obtenir une meilleure convergence des propriétés énergétiques. En effet, selon la nature du groupement, la convergence de la valeur moyenne de $\frac{\partial U}{\partial \lambda}$ peut être plus longue à atteindre. C'est le cas pour COO^- du fait de l'effet de charge entre les groupements et de la désorganisation plus importante de la monocouche. Pour chaque valeur de λ, une simulation comprend une phase d'équilibration de 800 ps et une phase d'acquisition de 600 ps. Au total, pour une décomposition du processus de perturbation en 11 fenêtres, cela conduit à un temps de simulation de 15.4 ns. La figure A.5 montre la convergence de la moyenne cumulée du terme $\frac{\partial U}{\partial \lambda}$ au cours de la simulation pour la monocouche fonctionnalisée avec les groupements COO^- à $\lambda = 0$ et $\lambda = 1$. Les propriétés structurales des monocouches ont, quant à elles, été déterminées à partir de simulations consistant en une phase d'équilibration de 1 ns et une phase d'acquisition de 2 ns. La figure A.6 montre la convergence de la moyenne cumulée du nombre de liaisons hydrogène par groupement durant la phase d'acquisition entre les groupements hydroxyles des chaines et entre les groupements carboxylates et l'eau.

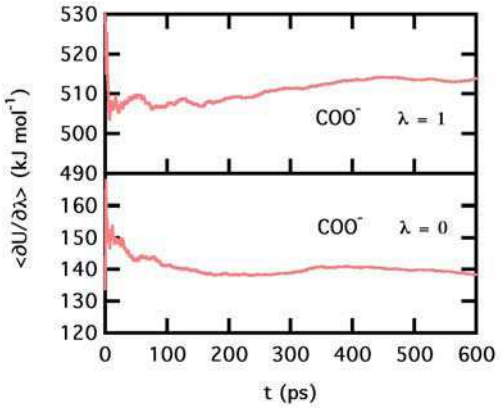


Figure A.5 – Moyenne cumulée du terme $\frac{\partial U}{\partial \lambda}$ en fonction du temps pour la monocouche fonctionnalisée avec les groupements COO^- à $\lambda = 0$ et $\lambda = 1$.

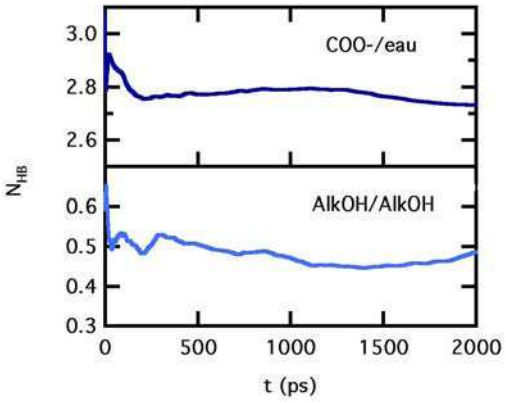


Figure A.6 – Moyenne cumulée du nombre de liaisons hydrogène par groupement en fonction du temps entre les groupements hydroxyles des chaines et entre les groupements carboxylates et l'eau.

A.3.2 Champ de forces

Le champ de force utilisé pour modéliser les chaines diluantes est la version "tout atome" du champ de force AMBER de Cornell *et al.*[78] précédemment décrit dans le tableau A.1. Les paramètres relatifs aux groupements terminaux sont donnés dans les tableaux A.6, A.7, A.8 et A.9.

Tableau A.6 – Paramètres du champ de forces utilisés pour modéliser le groupement terminal −OH. La liaison O−H est contrainte.

groupement alcool			
types d'atome	q	ϵ (kJ.mol^{-1})	σ (Å)
HO	0.418	0.000	0.000
OH	−0.683	0.8803	3.0665
CT	0.145	0.4573	3.3996
H1	0.06	0.0656	2.4714
CT	−0.12	0.4573	3.3996
HC	0.06	0.0656	2.6496
liaisons	k_r (kJ.mol^{-1}.Å^{-2})	r_0 (Å)	
CT−OH	2677.8	1.41	
angles	k_θ (kJ.mol^{-1}.rad^{-2})	θ_0 (°)	
CT−OH−HO	460.24	108.50	
OH−CT−H1	418.40	109.50	
OH−CT−CT	418.40	109.50	
H1−CT−H1	292.88	109.50	
dièdres	k_ϕ (kJ.mol^{-1})	δ (°)	n
HO−OH−CT−CT	0.6973	0.0	3.0
HO−OH−CT−H1	0.6973	0.0	3.0
OH−CT−CT−CT	0.6508	0.0	3.0
H1−CT−CT−CT	0.6508	0.0	3.0
H1−CT−CT−HC	0.6508	0.0	3.0

Tableau A.7 – Paramètres du champ de forces utilisés pour modéliser le groupement terminal $-NH_2$. La liaison N−H est contrainte.

groupement amine			
types d'atome	q	ϵ (kJ.mol^{-1})	σ (Å)
H	0.35	0.0657	1.069
N	−0.9	0.7113	3.25
CT	0.08	0.4573	3.3996
H1	0.06	0.0656	2.4714
CT	−0.12	0.4573	3.3996
HC	0.06	0.0656	2.6496
liaisons	k_r (kJ.mol^{-1}.Å^{-2})	r_0 (Å)	
CT−N	2820.02	1.449	
angles	k_θ (kJ.mol^{-1}.rad^{-2})	θ_0 (°)	
H−N−H	292.88	120.0	
H−N−CT	251.04	118.04	
N−CT−H1	418.4	109.5	
N−CT−CT	669.44	109.7	
H1−CT−H1	292.88	109.50	
dièdres	k_ϕ (kJ.mol^{-1})	δ (°)	n
H−N−CT−CT	0.0	0.0	2.0
H−N−CT−H1	0.0	0.0	2.0
N−CT−CT−CT	0.6508	0.0	3.0
N−CT−CT−HC	0.6508	0.0	3.0
H1−CT−CT−HC	0.6508	0.0	3.0
H1−CT−CT−CT	0.6508	0.0	3.0

Tableau A.8 – Paramètres du champ de forces utilisés pour modéliser le groupement terminal $-COO^-$.

groupement carboxylate			
types d'atome	q	ϵ (kJ.mol^{-1})	σ (Å)
O2	−0.8	0.8786	2.9599
C	0.7	0.3598	3.3997
CT	−0.22	0.4573	3.3996
HC	0.06	0.0656	2.6496
CT	−0.12	0.4573	3.3996
HC	0.06	0.0656	2.6496
liaisons	k_r (kJ.mol^{-1}.Å^{-2})	r_0 (Å)	
C−O2	5489.40	1.250	
CT−C	2652.56	1.522	
angles	k_θ (kJ.mol^{-1}.rad^{-2})	θ_0 (°)	
O2−C−O2	669.44	126.0	
O2−C−CT	585.76	117.0	
C−CT−CT	527.18	111.10	
C−CT−HC	418.4	109.5	
dièdres	k_ϕ (kJ.mol^{-1})	δ (°)	n
O2−C−CT−CT	0.0	0.0	2.0
O2−C−CT−HC	0.0	0.0	2.0
C−CT−CT−CT	0.6508	0.0	3.0
C−CT−CT−HC	0.6508	0.0	3.0

Tableau A.9 – Paramètres du champ de forces utilisés pour modéliser le groupement terminal −COOH. La liaison O−H est contrainte.

groupement acide carboxylique			
types d'atome	q	ϵ (kJ.mol^{-1})	σ (Å)
HO	0.45	0.000	0.000
OH	−0.53	0.8803	3.0665
O	−0.44	0.8786	2.9599
C	0.52	0.3598	3.3996
CT	−0.12	0.4573	3.3996
HC	0.06	0.0656	2.6496
liaisons	k_r (kJ.mol^{-1}.Å^{-2})	r_0 (Å)	
C−OH	3765.6	1.364	
C−O	4769.8	1.229	
CT−C	1327.16	1.522	
angles	k_θ (kJ.mol^{-1}.rad^{-2})	θ_0 (°)	
HO−OH−C	292.88	113.0	
OH−C−O	669.44	126.0	
OH−C−CT	585.76	117.0	
O−C−CT	585.76	117.0	
C−CT−HC	418.4	109.5	
dièdres	k_ϕ (kJ.mol^{-1})	δ (°)	n
HO−OH−C−CT	3.7656	180.0	2.0
OH−C−CT−CT	0.0000	0.0	2.0
OH−C−CT−HC	0.0000	0.0	2.0
O−C−CT−CT	0.0000	0.0	2.0
O−C−CT−HC	0.0000	0.0	2.0
C−CT−CT−CT	0.6508	0.0	3.0
C−CT−CT−HC	0.6508	0.0	3.0

A.4 Association β-CD libre/FcOH

A.4.1 Cellule de simulation

La cellule de simulation est cubique et contient une β-cyclodextrine ainsi qu'une molécule de ferrocèneméthanol dans une phase aqueuse de 3000 molécules d'eau. La cellule de simulation est représentée sur la figure A.7.

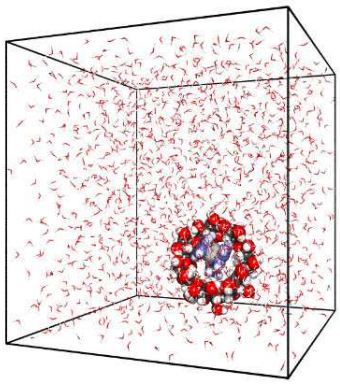


Figure A.7 – Cellule de simulation contenant le complexe d'inclusion formé entre la β-cyclodextrine libre et le ferrocèneméthanol en phase aqueuse.

A.4.2 Champ de forces

La β-cyclodextrine et la molécule de ferrocèneméthanol sont modélisées par le champ de forces CHARMM[79,226,227]. Les molécules d'eau sont représentées par le modèle TIP4P/2005. Les charges partielles de la β-CD ont été calculées par la méthode DFT[63,206] (B3LYP)[207,208] avec un potentiel effectif "core-shell" (SDDALL) en utilisant le logiciel Gaussian 03[209] et la procédure CHELPG[210]. Les paramètres du champ de forces utilisés pour modéliser la β-CD et le ferrocèneméthanol sont regroupés dans les tableaux A.10 et A.11. Dans le champs de forces CHARMM, pour certains atomes, les interactions 1-4 Lennard-Jones sont décrites par de nouveaux paramètres ϵ' et σ'. Les numéros et les types des atomes d'une unité glucopyranose de la β-CD sont représentés sur la figure A.8.

Tableau A.10 – Paramètres du champ de forces utilisés pour modéliser la β-cyclodextrine[226]. Les liaisons C−H et O−H sont contraintes.

β-**cyclodextrine**					
types d'atome	q	ϵ (kJ.mol^{-1})	σ (Å)	ϵ' (kJ.mol^{-1})	σ' (Å)
CTS (1)	0.0700	0.08368	4.05360	0.04184	3.38542
CTS (2)	0.6700	0.08368	4.05360	0.04184	3.38542
CTS (3)	0.2330	0.08368	4.05360	0.04184	3.38542
CTS (4)	0.4220	0.08368	4.05360	0.04184	3.38542
OES (5)	−0.7070	0.63639	3.15380		
CTS (6)	0.3620	0.08368	4.05360	0.04184	3.38542
CPS (7)	0.6330	0.08368	4.05360	0.04184	3.38542
OHS (8)	−0.8560	0.63639	3.15380		
OHS (9)	−0.7650	0.63639	3.15380		
OHS (10)	−0.8100	0.63639	3.15380		
OES (11)	−0.6040	0.63639	3.15380		
HAS (12)	0.0310	0.09205	2.35200		
HAS (13)	−0.0980	0.09205	2.35200		
HAS (14)	0.0660	0.09205	2.35200		
HAS (15)	0.1240	0.09205	2.35200		
HAS (16)	−0.0610	0.09205	2.35200		
HAS (17)	−0.0410	0.09205	2.35200		
HAS (18)	−0.0410	0.09205	2.35200		
HOS (19)	0.4590	0.19246	0.4000		
HOS (20)	0.4260	0.19246	0.4000		
HOS (21)	0.4870	0.19246	0.4000		
liaisons	k_r (kJ.mol^{-1}.Å^{-2})	r_0 (Å)			
CTS−OHS	3213.97	1.4066			
CPS−OHS	3213.97	1.4066			
CTS−CTS	2724.03	1.5066			
CTS−CPS	2724.03	1.5066			
CTS−OES	3224.30	1.4165			

angles	k_θ (kJ.mol^{-1}.rad^{-2})	θ_0 (°)	
HAS−CTS−CTS	359.039	109.7502	
HAS−CTS−CPS	359.039	109.7502	
HAS−CPS−CTS	359.039	109.7502	
OHS−CTS−CTS	938.961	107.6019	
OHS−CPS−CTS	938.961	107.6019	
HOS−OHS−CTS	481.560	109.1722	
HOS−OHS−CPS	481.560	109.1722	
HAS−CPS−HAS	308.126	106.1784	
HAS−CTS−OHS	439.379	109.3850	
HAS−CPS−OHS	439.379	109.3850	
HAS−CTS−OES	520.908	106.4025	
CTS−CTS−CTS	1400.41	110.6156	
CPS−CTS−CTS	1400.41	110.6156	
CTS−CTS−OES	1414.42	108.3759	
CPS−CTS−OES	1414.42	108.3759	
CTS−OES−CTS	774.786	111.5092	
OES−CTS−OES	313.273	112.1882	
dièdres	k_ϕ (kJ.mol^{-1})	δ (°)	n
CTS−CTS−CTS−CTS	−4.46977	0.0	1.0
	−2.36396	0.0	2.0
	0.81797	0.0	3.0
CTS−CTS−CTS−OHS	−8.00776	0.0	1.0
	1.14600	0.0	2.0
	−0.14226	0.0	3.0
CTS−CTS−CTS−HAS	0.0	0.0	1.0
	0.0	0.0	2.0
	0.60291	0.0	3.0
CTS−CTS−CTS−OES	−5.02373	0.0	1.0
	−1.31587	0.0	2.0
	−0.25857	0.0	3.0
CTS−CTS−OHS−HOS	4.39487	0.0	1.0
	0.55898	0.0	2.0
	1.36984	0.0	3.0

dièdres (suite)	k_ϕ (kJ.mol^{-1})	δ (°)	n
OHS−CTS−CTS−HAS	0.0	0.0	1.0
	0.0	0.0	2.0
	0.1472	0.0	3.0
OHS−CTS−CTS−OES	−15.8963	0.0	1.0
	2.37986	0.0	2.0
	1.75895	0.0	3.0
HAS−CTS−CTS−OES	0.0	0.0	1.0
	0.0	0.0	2.0
	0.70542	0.0	3.0
CTS−CTS−OES−CTS	−3.54678	0.0	1.0
	−1.26273	0.0	2.0
	1.57444	0.0	3.0
OES−CTS−CTS−OES	−11.20680	0.0	1.0
	3.28486	0.0	2.0
	1.06776	0.0	3.0
CTS−CTS−CPS−OHS	−7.17096	0.0	1.0
	−4.28400	0.0	2.0
	−0.142256	0.0	3.0
CTS−CTS−CPS−HAS	0.0	0.0	1.0
	0.0	0.0	2.0
	0.60291	0.0	3.0
CPS−CTS−CTS−HAS	0.0	0.0	1.0
	0.0	0.0	2.0
	0.60291	0.0	3.0
CPS−CTS−CTS−OES	−5.02373	0.0	1.0
	−1.31587	0.0	2.0
	−0.25857	0.0	3.0
CTS−OES−CTS−OES	0.81504	0.0	1.0
	4.09112	0.0	2.0
	3.81372	0.0	3.0
CTS−OES−CTS−HAS	0.0	0.0	1.0
	0.0	0.0	2.0
	1.18826	0.0	3.0

dièdres (suite)	k_ϕ (kJ.mol^{-1})	δ (°)	n
CTS−CTS−CTS−CPS	−4.46977	0.0	1.0
	−2.36396	0.0	2.0
	0.81797	0.0	3.0
HAS−CTS−CTS−HAS	0.0	0.0	1.0
	0.0	0.0	2.0
	0.66735	0.0	3.0
OHS−CTS−CTS−OHS	−20.65310	0.0	1.0
	1.21629	0.0	2.0
	1.94054	0.0	3.0
CTS−OES−CTS−CPS	−3.54678	0.0	1.0
	−1.26273	0.0	2.0
	1.57444	0.0	3.0
OES−CTS−CPS−HAS	0.0	0.0	1.0
	0.0	0.0	2.0
	0.87278	0.0	3.0
CTS−CPS−OHS−HOS	4.39487	0.0	1.0
	0.55898	0.0	2.0
	1.36984	0.0	3.0
OHS−CPS−CTS−HAS	0.0	0.0	1.0
	0.0	0.0	2.0
	0.61589	0.0	3.0
HAS−CTS−CPS−HAS	0.0	0.0	1.0
	0.0	0.0	2.0
	0.66734	0.0	3.0
HAS−CPS−OHS−HOS	0.0	0.0	1.0
	0.0	0.0	2.0
	0.28326	0.0	3.0
HAS−CTS−OHS−HOS	0.0	0.0	1.0
	0.0	0.0	2.0
	0.28326	0.0	3.0

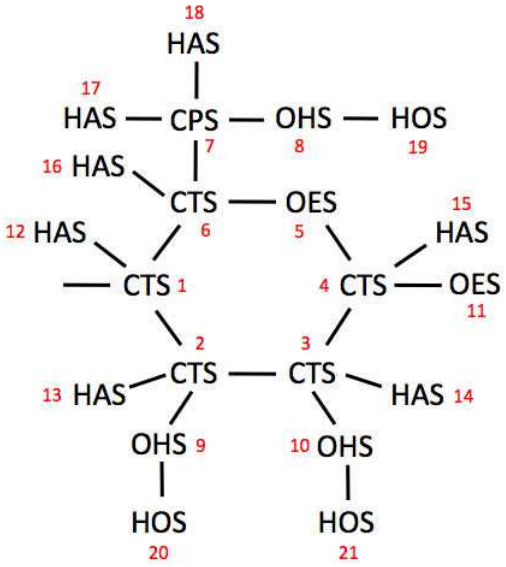


Figure A.8 – Numéros et types des atomes d'une unité glucopyranose de la β-CD.

Tableau A.11 – Paramètres du champ de forces utilisés pour modéliser le ferrocèneméthanol[79,227]. Les liaisons C−H et O−H sont contraintes.

ferrocèneméthanol					
types d'atome	q	ϵ (kJ.mol^{-1})	σ (Å)		
CA2	−0.10	0.29288	3.5501		
HP	0.09	0.12552	2.4200		
FE	0.10	0.08368	2.5735		
CT2	0.40	0.23012	3.8754	0.0418	3.3854
HA	−0.02	0.09205	2.3520		
OH1	−0.75	0.63639	3.1538		
H	0.48	0.19246	0.4000		
liaisons	k_r (kJ.mol^{-1}.Å^{-2})	r_0 (Å)			
CA2−CA2	2697.09	1.42			
CA2−FE	836.8	2.05			
CA2−CT2	1924.64	1.49			
CT2−OH	3581.50	1.42			
angles	k_θ (kJ.mol^{-1}.rad^{-2})	θ_0 (°)			
CA2−CA2−CA2	423.2116	108.0			
HP−CA2−CA2	201.099	126.0			
CA2−CA2−CT2	383.254	122.3			
CA2−CT2−HA	412.5424	107.5			
CA2−CT2−OH1	633.457	110.1			
CT2−OH1−H	481.160	106.0			
HA−CT2−HA	297.064	109.0			
HA−CT2−OH1	384.091	108.89			
dièdres	k_ϕ (kJ.mol^{-1})	δ (°)	n		
HP−CA2−CA2−HP	5.11285	180.0	2.0		
CA2−CA2−CA2−HP	17.9117	180.0	2.0		
CA2−CA2−CA2−CA2	81.9018	180.0	2.0		
CA2−CA2−CA2−CT2	12.9704	180.0	2.0		
HP−CA2−CA2−CT2	17.5728	180.0	2.0		
CA2−CA2−CT2−HA	0.0	0.0	6.0		
CA2−CA2−CT2−OH1	0.0	0.0	6.0		
CA2−CT2−OH1−H	0.58576	0.0	3.0		
HA−CT2−OH1−H	0.58576	0.0	3.0		

A.4.3 Conditions de simulation

Les simulations des systèmes isolés (association dans le vide) sont réalisées dans l'ensemble NVE. Les simulations en phase aqueuses sont réalisées dans l'ensemble NpT en utilisant les thermostat et barostat de Hoover[76,77]. Les temps de relaxation du thermostat et du barostat sont respectivement de 1 ps et 5 ps. Les équations du mouvement sont intégrées avec l'algorithme Verlet-Leagfrog à une température de 298 K et une pression de 1 atm avec un pas de temps de 2 fs. Les liaisons covalentes C-H et O-H sont contraintes avec l'algorithme SHAKE[102].

Le rayon de coupure pour le calcul des interactions de Lennard-Jones et des interactions électrostatiques dans l'espace réel est de 16 Å. Le paramètre de convergence pour la méthode SPME est fixé à 0.1960 $Å^{-1}$. Pour le calcul des interactions électrostatiques, l'espace réciproque est développé sur 8 k-vecteurs selon les axes x, y et z. Avec ces paramètres, le calcul des interactions électrostatiques présente une erreur relative de 10^{-6}.

Les simulations sont réalisées avec la version 2.20 modifiée du logiciel DL_POLY_MD[216] en parallèle sur 12 processeurs. Chaque distance de séparation entre les deux molécules correspond à une simulation. La distance entre les molécules est contrainte avec l'algorithme SHAKE[102]. Une simulation est réalisée tous les 0.05 Å et chacune correspond à une phase d'équilibration de 200 ps et une phase d'acquisition de 400 ps. Les simulations sont successives, la configuration initiale de la simulation suivante correspond à la configuration finale de la précédente. La première simulation est celle associée à la distance d'équilibre obtenue suite à l'équilibration du système au cours d'une simulation non contrainte. Le potentiel de force moyenne est calculé par les méthodes de perturbation en post-traitement. Le temps de simulation total nécessaire pour obtenir la courbe de PMF en phase aqueuse est de 163 ns, ce qui représente un temps de calcul CPU de 6 ans sur un seul processeur.

Dans le cas de la méthode TI, la convergence des contributions locales au PMF est vérifiée en traçant la moyenne du terme $\frac{\partial U}{\partial \lambda}$ en fonction du temps d'acquisition. La figure A.11 montre cette convergence en fonction du temps d'acquisition pour des simulations réalisées dans le vide et en phase aqueuse à différentes distances

$d_{\mathrm{FcOH-CD}}$ entre le FcOH et la β-CD pour une valeur de $\delta\lambda$ de 0.0001 Å.

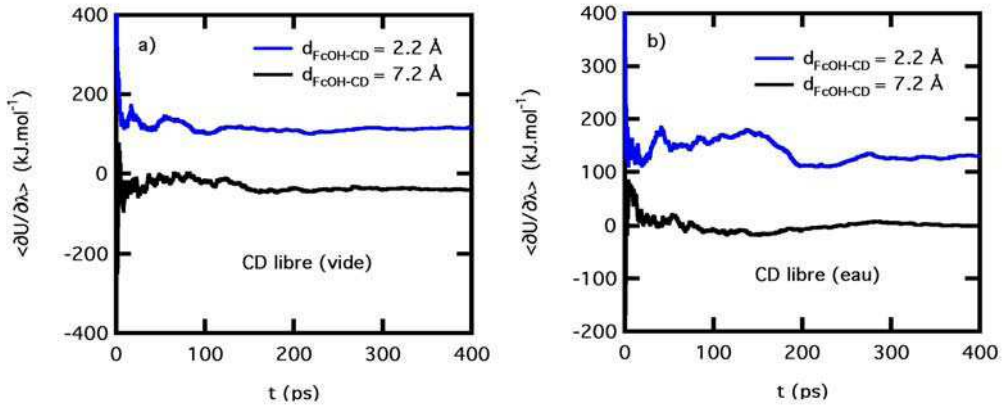


Figure A.9 – Moyenne cumulée du terme $\frac{\partial U}{\partial \lambda}$ en fonction du temps d'acquisition pour la β-CD libre a) dans le vide et b) en phase aqueuse. La courbe bleue correspond à une distance de séparation pour laquelle le FcOH est dans la β-CD tandis que la courbe noire correspond à une distance de séparation pour laquelle celui-ci est à l'extérieur.

A.5 Association β-CD greffée/FcOH

A.5.1 Cellule de simulation

Le système est composé d'une molécule de per-6-thio-β-cyclodextrine (β-CDS) immobilisée par l'intermédiaire des 7 atomes de soufre sur une surface formée de 5 couches d'or Au(111) et d'une molécule de ferrocèneméthanol. L'approche de la β-CDS sur la surface est réalisée en appliquant un potentiel de Morse entre les atomes de soufre et les atomes d'or. Les atomes d'or mis en jeu dans le greffage de la molécule sont ceux correspondant à l'angle $\widehat{\mathrm{CSAu}}$ le plus proche de la valeur d'équilibre donnée dans le champ de forces. La surface d'or est composée de 5 couches formant un réseau hexagonal de 13×16 mailles hexagonales représentant un réseau cubique faces centrées. Les dimensions de la cellule de simulation sont ainsi de 37.4 Å et 39.9 Å selon les axes x et y, respectivement. Le système étant non périodique selon la direction normale à la surface, la cellule de simulation est fermée par une surface d'or additionnelle. La distance de séparation entre les deux surfaces est 50 Å. La phase aqueuse est modélisée par 2000 molécules d'eau ajoutées entre les 2 surfaces de manière à avoir une masse volumique de 1 g.cm^{-3} au centre de la

boite. La cellule de simulation est ensuite étendue avec du vide de part et d'autre des surfaces jusqu'à atteindre une dimension de 280 Å selon l'axe z. La cellule de simulation est représentée sur la figure A.10.

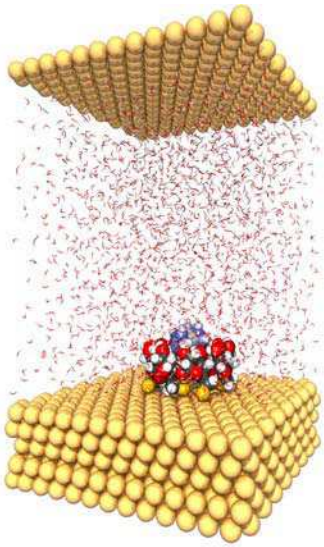


Figure A.10 – Cellule de simulation contenant le complexe d'inclusion formé entre la β-cyclodextrine greffée et le ferrocèneméthanol en phase aqueuse.

A.5.2 Champ de forces

Les champs de forces utilisés sont les mêmes que ceux décrit précédemment pour le système en phase homogène (paragraphe A.4.2). Les paramètres relatifs au greffage de la β-CD sur la surface d'or par l'intermédiaire des atomes de soufre proviennent des travaux de Rai *et al.*[204].

A.5.3 Conditions de simulation

Les conditions de simulation sont les mêmes que dans le cas des simulations en milieu homogène (paragraphe A.4.3). Par contre, dans le cas hétérogène les simulation sont réalisées dans l'ensemble NVT avec un thermostat de Nosé-Hoover[76] et un temps de relaxation de 0.5 ps. Et, du fait de l'allongement de la cellule de simulation selon l'axe z, l'espace de fourier est développé sur 64 k-vecteurs dans cette direction contre seulement 8 k-vecteurs dans les directions x et y.

La figure A.11 montre la convergence du terme $\frac{\partial U}{\partial \lambda}$ en fonction du temps d'acquisition pour des simulations réalisées dans le vide et en phase aqueuse à différentes distances $d_{\mathrm{FcOH-CD}}$ entre le FcOH et la β-CD.

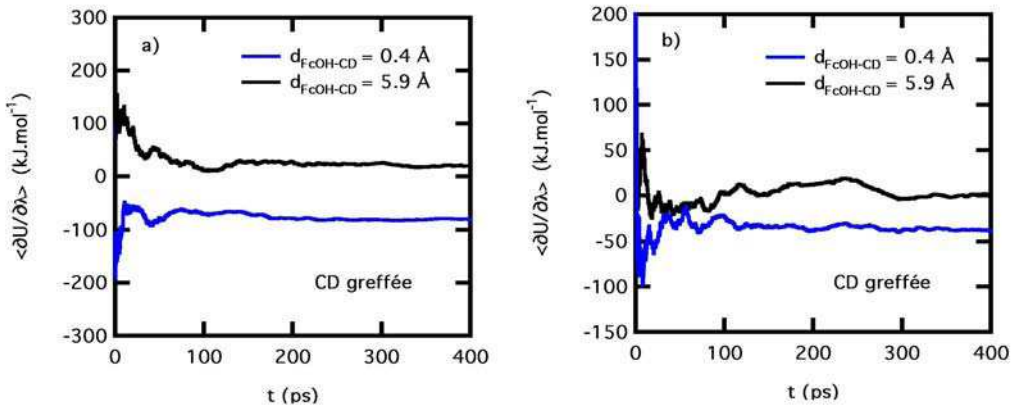


Figure A.11 – Moyenne cumulée du terme $\frac{\partial U}{\partial \lambda}$ en fonction du temps d'acquisition pour le système greffé a) dans le vide et b) en phase aqueuse. La courbe bleue correspond à une distance de séparation pour laquelle le FcOH est dans la β-CD tandis que la courbe noire correspond à une distance de séparation pour laquelle celui-ci est à l'extérieur.

A.6 Calcul des grandeurs d'association

Les propriétés thermodynamiques d'association sont calculées en intégrant les profils de PMF selon la distance contrainte h (équations 1.102, 1.103, 1.104 et 1.105). Pour le système greffé, la courbe de PMF est intégrée de la plus grande distance de séparation entre les deux molécules, pour laquelle la valeur du potentiel de force moyenne est considérée comme nulle, jusqu'à la distance de séparation la plus petite, pour laquelle la répulsion est maximale. Concernant la β-CD libre, l'intégration est faite à partir de chaque extrémité de la courbe (où les deux molécules n'ont pas d'interaction) jusqu'au maximum central. Dans ce cas, les grandeurs thermodynamiques sont ensuite moyennées sur les deux chemins réactionnels.

Un autre aspect concernant l'intégration est le choix du volume d'approche du FcOH vis à vis de la β-CD. Soit, il est possible de considérer que le volume accessible à la molécule invitée pour s'associer avec la β-CD est un cylindre de rayon r_{cyl} constant. Soit, nous pouvons calculer à chaque valeur de h, la section réellement échantillonnée

par la molécule invitée au cours de la simulation dans le plan perpendiculaire à l'axe z et nous obtenons alors une valeur $\langle r_{\text{cyl}} \rangle$ différente pour chaque valeur de h.

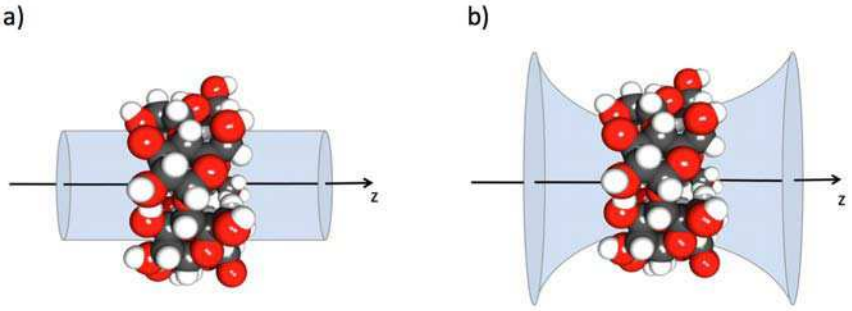


Figure A.12 – Volumes d'approche avec a) r_{cyl} constant et b) $\langle r_{\text{cyl}} \rangle$ variable en fonction de la distance contrainte.

Auletta *et al*[186] ayant fait l'hypothèse qu'un cylindre de 2 Å de rayon convenait pour l'association avec une β-CD quelque soit la molécule invitée, nous avons également utilisé cette valeur pour nos calculs. Les grandeurs thermodynamiques d'association obtenues pour la β-CD libre et la β-CD greffée avec le FcOH en solution aqueuse pour les deux volumes d'approche considérés sont présentées dans le tableau A.12. Nous remarquons que le volume d'intégration considéré n'influe pas sur les grandeurs d'association.

Tableau A.12 – Grandeurs thermodynamiques d'association (kJ mol^{-1}) calculées à partir des profils de PMF pour la β-CD libre et la β-CD greffée avec le FcOH en solution aqueuse pour les deux volumes d'approche considérés.

	$r_{\text{cyl}} = 2$ Å		$\langle r_{\text{cyl}} \rangle$	
	β-CD libre	β-CD greffée	β-CD libre	β-CD greffée
$\log K$	3.3	5.0	3.4	5.1
$\Delta_r G^0$	-19	-28	-20	-29
$\Delta_r H^0$	-29	-39	-29	-39
$T\Delta_r S^0$	-10	-11	-9	-10

A.7 Association β-CD/anions

Par rapport au cas de l'association avec le ferrocèneméthanol (annexes A.4 et A.5), une fois les systèmes équilibrés dans l'ensemble NpT en milieu homogène et NVT en milieu hétérogène, les simulations contraintes sont réalisées dans l'ensemble NVE. En effet, seul le calcul de la force contrainte dans l'ensemble NVE est implémenté dans la version 2.20 du logiciel DL_POLY_MD et ceci permet une comparaison de la méthode TI et de la méthode de la force contrainte. La charge de la cellule de simulation est neutralisée par l'ajout d'ions Na^+. Par rapport au cas du ferrocèneméthanol, la formation de liaisons hydrogène multiples entre la β-CD et l'anion entrainant une déformation plus importante de la β-CD libre, il a fallu augmenter le temps de simulation pour obtenir une bonne convergence des propriétés énergétiques. La phase d'acquisition a ainsi été étendue à 800 ps. Par conséquent, afin de ne pas augmenter de manière considérable le temps de calcul total du PMF, une simulation est réalisée tous les 0.2 Å. De plus, le rayon de coupure pour le calcul des interactions électrostatiques dans l'espace réel est réduit de 16 à 12 Å de façon à étendre l'espace réciproque dans lequel le calcul de la somme est plus efficace. Afin de toujours avoir une erreur relative de 10^{-6} sur le calcul de l'énergie, le paramètre de convergence α est fixé à 0.2650 $Å^{-1}$ et l'espace réciproque est développé sur 16 k-vecteurs selon les axes x, y et z pour le système libre et 128 selon l'axe z pour le système greffé.

A.8 Monocouche β-CDS-/FcC_nS-/$C_{n'}S$-Au

A.8.1 Description du système

La surface d'or est constituée de 5 couches d'or Au(111) formant un réseau hexagonal de 15×16 mailles tel que les dimensions de la cellule de simulation sont de 43.2 Å selon l'axe x et 39.9 Å selon l'axe y. Une molécule de per-6-thio-β-cyclodextrine (β-CDS), une chaine FcC_nS ferrocenylalcanethiol et des chaines $C_{n'}S$ alcanethiols sont greffées sur la surface. La cyclodextrine est immobilisée par l'intermédiaire des 7 atomes de soufre sur la surface d'or. L'approche de la β-CDS sur la surface est réalisée en appliquant un potentiel de Morse entre les atomes de soufre et les atomes d'or. Les atomes d'or mis en jeu dans le greffage de la molécule sont ceux correspondant à l'angle $\widehat{\text{CSAu}}$ le plus proche de la valeur d'équilibre donnée dans le champ de forces. Initialement, la tête ferrocène est positionnée dans la cavité de la β-CDS et l'approche de la chaine alkyle sur la surface se fait de la même manière que pour

la β-CDS. Après greffage de la β-CDS et de la chaine FcC_nS, la surface d'or libre est greffée avec les chaines $C_{n'}S$. Initialement, les chaines présentent un angle d'inclinaison $\theta = 0°$ par rapport à la normale à la surface (axe z). Les chaines alcanes sont greffées avec une densité de 1/3 par rapport aux atomes d'or. Le système étant non périodique selon la direction normale à la surface, la cellule de simulation est fermée par une surface d'or additionnelle. La distance de séparation entre les deux surfaces est 50 Å. La cellule de simulation est ensuite étendue avec du vide de part et d'autre des surfaces jusqu'à atteindre une dimension de 297 Å selon l'axe z.

Les simulations sont réalisées en phase aqueuse en présence de l'électrolyte support $NaClO_4$ 0.1 mol.L^{-1}. Initialement, les molécules d'eau sont placées sur une grille et leur nombre est ajusté de façon à satisfaire une densité de 1 g.cm^{-3}. Les cations et les anions de l'électrolyte sont positionnés de manière aléatoire et leur nombre est calculé pour reproduire la concentration expérimentale. La cellule de simulation est représentée sur la figure A.13.

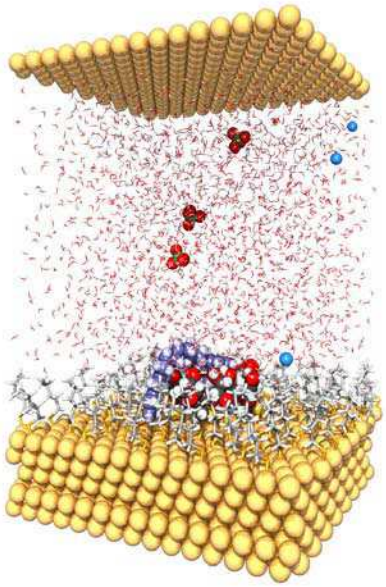


Figure A.13 – Cellule de simulation du système β-CDS-/$FcC_{13}S$-/C_5S-Au.

A.8.2 Champ de forces

Le champ de forces utilisé pour décrire les molécules greffées est la version "tout atome" du champ de force AMBER de Cornell *et al.*[78] décrit dans ce chapitre au paragraphe 1.1.5. Nous avons utilisé les paramètres relatifs aux atomes d'or de Rai *et al.*[204]. Le champ de forces associé au groupement ferrocène a été développé par Lopes *et al.*[205]. Les charges de l'ion ferrocénium ont été calculées par la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT)[63,206] (B3LYP)[207,208] en utilisant un potentiel effectif "core-shell" (SD-DALL) avec le logiciel Gaussian 03[209] et la procédure CHELPG[210]. Les molécules d'eau sont représentées par le modèle TIP4P/2005[211]. Les paramètres représentant l'ion Na^+ proviennent du champ de force développé par Aqvist[212] tandis que ceux représentant l'ion ClO_4^- correspondent au modèle décrit par Klähn *et al.*[213].

A.8.3 Conditions de simulation

Les simulations sont réalisées dans l'ensemble statistique NVT. La température est maintenue constante en utilisant le thermostat de Nosé-Hoover[76] avec une constante de couplage de 0.5 ps. Les équations du mouvement sont intégrées avec l'algorithme de Verlet Leapfrog à $T = 298$ K avec un pas de temps de 2 fs. La longueur des liaisons covalentes mettant en jeu un atome d'hydrogène est fixée avec l'algorithme SHAKE.

Le rayon de coupure pour les interactions de Lennard-Jones et les interactions électrostatiques dans l'espace réel est fixé à 15 Å. Le paramètre de convergence pour la méthode SPME est fixé à 0.2098 $Å^{-1}$. Le nombre maximal de vecteurs pour le développement en série de Fourier dans l'espace réciproque est $k_x^{\max} = k_y^{\max} = 16$ selon les directions x et y et $k_z^{\max} = 64$ selon la direction z. Avec ces paramètres, le calcul des interactions électrostatiques satisfait à une erreur relative de 10^{-6}.

Les configurations du système sont générées en utilisant la version 2.20 modifiée du logiciel DL_POLY_MD[216] en parallèle sur 12 processeurs. Une simulation consiste en une phase d'équilibration de 1 ns et une phase d'acquisition de 4 ns.

A.9 Association β-CD greffée/Fc^+

A.9.1 Description du système

Le système est composé d'une molécule de per-6-thio-β-cyclodextrine (β-CDS) immobilisée par l'intermédiaire des 7 atomes de soufre sur une surface d'or Au(111) et, d'un ion ferrocénium. La surface d'or est composée de 5 couches formant un réseau hexagonal de 13×16 mailles hexagonales représentant un réseau cubique faces centrées. Les dimensions de la cellule de simulation sont ainsi de 37.4 Å et 39.9 Å selon les axes x et y, respectivement. La cellule de simulation est fermée par une surface d'or additionnelle. La distance de séparation entre les deux surfaces est 50 Å. La cellule de simulation est ensuite étendue avec du vide de part et d'autre des surfaces jusqu'à atteindre une dimension de 280 Å selon l'axe z. Les simulations sont réalisées en présence d'une solution aqueuse de $NaClO_4$ 0.1 mol.L^{-1}.

A.9.2 Champ de forces

La molécule de β-cyclodextrine et l'ion ferrocénium sont modélisés par le champ de forces CHARMM[79,226,227]. Les molécules d'eau sont représentées par le modèle TIP4P/2005. Les charges partielles de la β-CD ont été calculées par la méthode DFT[63,206] (B3LYP)[207,208] avec un potentiel effectif "core-shell" (SD-DALL) en utilisant le logiciel Gaussian 03[209] et la procédure CHELPG[210]. Les paramètres relatifs au greffage de la β-CD sur la surface d'or par l'intermédiaire des atomes de soufre proviennent des travaux de Rai *et al.*[204]. Les paramètres du champ de forces utilisés pour modéliser la β-CD sont donnés dans le tableau A.10 tandis que les paramètres relatifs à l'ion ferrocénium sont donnés dans le tableau A.13.

Tableau A.13 – Paramètres du champ de forces utilisés pour modéliser l'ion ferrocénium[227].

ion ferrocénium			
types d'atome	q	ϵ (kJ.mol^{-1})	σ (Å)
CA2	−0.04433	0.29288	3.5501
HP	0.12640	0.12552	2.4200
FE	0.17936	0.08368	2.5735
liaisons	k_r (kJ.mol^{-1}.Å^{-2})	r_0 (Å)	
CA2−CA2	2697.09	1.42	
CA2−FE	836.8	2.05	
angles	k_θ (kJ.mol^{-1}.rad^{-2})	θ_0 (°)	
CA2−CA2−CA2	423.2116	108.0	
HP−CA2−CA2	201.099	126.0	
dièdres	k_ϕ (kJ.mol^{-1})	δ (°)	n
HP−CA2−CA2−HP	5.11285	180.0	2.0
CA2−CA2−CA2−HP	17.9117	180.0	2.0
CA2−CA2−CA2−CA2	81.9018	180.0	2.0

A.9.3 Conditions de simulation

Une fois les systèmes équilibrés dans l'ensemble NVT, les simulations contraintes sont réalisées dans l'ensemble NVE. Le calcul de la force contrainte n'est possible que dans cet ensemble avec la version 2.20 du logiciel DL_POLY_MD. Les équations du mouvement sont intégrées avec l'algorithme Verlet-Leagfrog avec un pas de temps de 2 fs. Les liaisons covalentes C-H et O-H sont contraintes avec l'algorithme SHAKE[102].

Le rayon de coupure pour le calcul des interactions de Lennard-Jones et des interactions électrostatiques dans l'espace réel est de 12 Å. Le paramètre de convergence pour la méthode SPME est fixé à 0.2650 Å^{-1}. Pour le calcul des interactions électrostatiques, l'espace réciproque est développé sur 16 k-vecteurs selon les axes x et y et 128 k-vecteurs selon l'axe z. Avec ces paramètres, le calcul des interactions électrostatiques présente une erreur relative de 10^{-6}.

Les simulations sont réalisées avec le logiciel DL_POLY_MD[216] en parallèle sur 12

processeurs. Chaque distance de séparation entre les deux molécules correspond à une simulation. La distance entre les molécules est contrainte avec l'algorithme SHAKE[102]. Une simulation est réalisée tous les 0.2 Å et chacune correspond à une phase d'équilibration de 200 ps et une phase d'acquisition de 400 ps. Les simulations sont successives, la configuration initiale de la simulation suivante correspond à la configuration finale de la précédente. La première simulation est celle associée à la distance d'équilibre obtenue suite à l'équilibration du système au cours d'une simulation non contrainte. Le potentiel de force moyenne est calculé par la méthode TI en post-traitement et par la méthode de la force contrainte implémentée dans le logiciel DL_POLY.

Références

[1] Bigelow, W. C. ; Pickett, D. L. ; Zisman, W. A. *J. Colloid Interface Sci.* **1946**, *1*, 513.

[2] Love, J. C. ; Estroff, L. A. ; Kriebel, J. K. ; Nuzzo, R. G. ; Whitesides, G. M. *Chemical Reviews* **2005**, *105*, 1103.

[3] Vericat, C. ; Vela, M. E. ; Benitez, G. ; Carro, P. ; Salvarezza, R. C. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1805.

[4] Ulman, A. *An Introduction of Ultrathin Organic Films : From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly Academic* ; Academic Press : San Diego, 1991.

[5] Ulman, A. *Chemical Reviews* **1996**, *96*, 1533.

[6] Schreiber, F. *Progress in Surface Science* **2000**, *65*, 151.

[7] Schreiber, F. *J. Phys. Condens. Matter* **2004**, *16*, R881.

[8] Azzaroni, O. ; Cipollone, M. ; Vela, M. E. ; Salvarezza, R. C. *Langmuir* **2001**, *17*, 1483.

[9] McDermott, M. ; Green, J. B. D. ; Porter, M. *Langmuir* **1997**, *13*, 2504.

[10] Wang, Y. ; Zhou, Y. ; Sokolov, J. ; Rigas, B. ; Levon, K. ; Rafailovich, M. *Biosens. Bioelectron.* **2008**, 162.

[11] Chen, H. ; Heng, C. K. ; Puiu, P. D. ; Zhou, X. D. ; Lee, A. C. ; Lim, T. M. ; Tan, S. N. *Anal. Chim. Acta* **2005**, *554*, 52.

[12] Nijhuis, C. A. ; Reus, W. F. ; Barber, J. R. ; Dickey, M. D. ; Whitesides, G. M. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 3611.

[13] Jiang, X. ; Bruzewicz, D. A. ; Wong, A. P. ; Piel, M. ; Whitesides, G. M. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A* **205**, *102*, 975.

[14] Nuzzo, R. G. ; Allara, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4481.

[15] Schneider, H. J. ; Yatsimirsky, A. *Principles and Methods on Supramolecular Chemistry* ; Wiley : Chichester, 2000.

[16] Dubois, L. H. ; Zegarski, B. R. ; Nuzzo, R. G. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 678.

[17] Poirier, G. E. ; Pylant, E. D. *Science* **1996**, *272*, 1145.

[18] Ma, F. ; Lennox, R. B. *Langmuir* **2000**, *16*, 6188.

[19] Meunier-Prest, R. ; Legay, G. ; Raveau, S. ; Chiffot, N. ; Finot, E. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 2712.

[20] Schreiber, F. ; Eberhardt, A. ; Leung, T. Y. B. ; Schwartz, P. ; Wetterer, S. M. ; Lavrich, D. J. ; Berman, L. ; Fenter, P. ; Eisenberger, P. ; Scoles, G. *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 12476.

[21] Xu, S. ; Cruchon-Dupeyrat, S. J. N. ; Garno, J. C. ; Liu, G.-Y. ; Jennings, G. K. ; Yong, T.-H. ; Laibinis, P. E. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 5002.

[22] Nuzzo, R. G. ; Zegarski, B. R. ; Dubois, L. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 733.

[23] Camillone, N. ; Chidsey, C. ; Liu, G.-Y. ; Scoles, G. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 4234.

[24] Poirier, G. ; Tarlov, M. *Langmuir* **1994**, *10*, 2853.

[25] Häkkinen, H. *Nature Chem.* **2012**, *4*, 443.

[26] Kondoh, H. ; Iwasaki, M. ; Shimada, T. ; Amemiya, K. ; Yokoyama, T. ; Ohta, T. ; Shimomura, M. ; Kono, S. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 066102.

[27] Roper, M. ; Skegg, M. ; Fisher, C. ; Lee, J. ; Dhanak, V. ; Woodruff, D. ; Jones, R. G. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *389*, 87.

[28] Maksymovych, P. ; Sorescu, D. C. ; Yates, J. T. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 146103.

[29] Grönbeck, H. ; Häkkinen, H. ; Whetten, R. L. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 15940.

[30] Voznyy, O. ; J.Dubowski, J. *Langmuir* **2009**, *25*, 7353.

[31] Torres, E. ; Biedermann, P. U. ; Blumenau, A. T. *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, *109*, 3466.

[32] Whetten, R. L. ; Price, R. C. *Science* **2007**, *318*, 407.

[33] Odashima, K. ; Kotato, M. ; Sugawara, M. ; Umezawa, Y. *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 927.

[34] Rickert, J. ; Weiss, T. ; Göpel, W. *Sens. Act. B* **1996**, *31*, 45.

[35] Samanta, D. ; Sarkar, A. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2567.

[36] Napper, A. M. ; Liu, H. ; Waldeck, D. H. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 7699.

[37] Liu, J. ; Paddon-Row, M. N. ; Gooding, J. J. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 8460.

[38] Ludden, M. J. W. ; Reinhould, D. N. ; Huskens, J. *J. Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 1122.

[39] Frasconi, M. ; D'Annibale, A. ; Favero, G. ; Mazzei, F. ; Santucci, R. ; Ferri, T. *Langmuir* **2009**, *25*, 12937.

[40] Domi, Y. ; Yoshinaga, Y. ; Shimatzu, K. ; Porter, M. D. *Langmuir* **2009**, *25*, 8094.

[41] Domi, Y. ; Ikeura, K. ; Okamura, K. ; Shimazu, K. ; Porter, M. D. *Langmuir* **2011**, *27*, 10580.

[42] Rojas, M. T. ; Königer, R. ; Stoddart, J. F. ; Kaifer, A. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 336.

[43] Valincius, G. ; Niaura, G. ; Kazakevicienė, B. ; Talaikytė, Z. ; Kazamékaité, M. ; Butkus, E. ; Razumas, V. *Langmuir* **2004**, *20*, 6631.

[44] Davis, M. E. ; Brewster, M. E. *Nat. Rev. Drug. Discov.* **2004**, *3*, 1023.

[45] Szejtli, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1743.

[46] Villalonga, R. ; Cao, R. ; Fragoso, A. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3088.

[47] Eckermann, A. L. ; Feld, D. J. ; Shaw, J. A. ; Meade, T. J. *Coordination Chemistry Reviews* **2010**, *254*, 1769.

[48] Rowe, G. K. ; Creager, S. E. *Langmuir* **1991**, *7*, 2307.

[49] Kitano, H. ; Taira, Y. ; Yamamoto, H. *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 2976.

[50] Vericat, C. ; Vela, M. E. ; Benitez, G. A. ; Gago, J. A. M. ; Torrelles, X. ; Salvarezza, R. C. *J. Phys. Condens. Matter* **2006**, *18*, R867.

[51] Hautman, J. ; Klein, M. *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 4994.

[52] Hautman, J. ; Klein, M. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 7483.

[53] Siepmann, J. In *Thin Films : Self-assembled monolayers of thiols* ; Ulman, A., Ed. ; Academic Press : San Diego, 1998 ; Vol. 24.

[54] Bhatia, R. ; Garrison, B. *Langmuir* **1997**, *13*, 4038.

[55] Gerdy, J. ; Goodard, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3233.

[56] Morgner, H. *Langmuir* **1997**, *13*, 3990.

[57] Siepmann, ; McDonald, *Mol. Phys.* **1992**, *75*, 255.

[58] Hautman, J. ; Klein, M. L. *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *67*, 1763.

[59] Srivastava, P. ; Chapman, W. G. ; Laibinis, P. E. *Langmuir* **2005**, *21*, 12171.

[60] Park, B. ; Chandross, M. ; Stevens, M. J. ; Grest, G. S. *Langmuir* **2003**, *19*, 9239.

[61] Ramin, L. ; Jabbarzadeh, A. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 174706.

[62] Ramin, L. ; Jabbarzadeh, A. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* **2012**, *20*, 085010.

[63] Hohenberg, P. ; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864.

[64] Sellers, H. ; Ulman, A. ; Shnidman, Y. ; Eilerss, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9389.

[65] Beardmore, K. M. ; Kress, J. D. ; Grønbech-Jensen, N. ; Bishop, A. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *286*, 40.

[66] Häkkinen, H. ; Barnett, R. N. ; Landman, U. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *82*, 3264.

[67] Grönbeck, H. ; Curioni, A. ; Andreoni, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3839.

[68] Tielens, F. ; Costa, D. ; Humblot, V. ; Pradier, C.-M. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 182.

[69] Tielens, F. ; Humblot, V. ; Pradier, C. *Int. J. Quantum Chem.* **2008**, *108*, 1792.

[70] Méndez De Leo, L. P. ; de la Llave, E. ; Scherlis, D. ; Williams, F. J. *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 114707.

[71] Li, G. ; Bosio, S. ; Hase, W. *J. Mol. Struct.* **2000**, *556*, 43.

[72] Osnis, A. ; Sukenik, C. N. ; Major, D. T. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 770.

[73] Verlet, L. *Phys. Rev.* **1967**, *156*, 98.

[74] Gear, F. *Numerical initial value problems in ordinary differential equations* ; Pentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1971, 3.2, 3.2.1, 8.7, E.1.

[75] Hocney, R. *Methods. comput. Phys.* **1970**, *9*, 136.

[76] Hoover, W. G. *Phys. Rev. A* **1985**, *31*, 1695.

[77] Melchionna, S. ; Ciccotti, G. ; Holian, B. L. *Mol. Phys.* **1993**, *78*, 533.

[78] Cornell, W. D. ; Cieplak, P. ; Bayly, C. I. ; Gould, I. R. ; Merz, K. J. ; Ferguson, D. M. ; Spellmeyer, D. M. ; Fox, T. ; Caldwell, J. W. ; Kollman, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5179.

[79] MacKerell, A. D. et al. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 3586.

[80] Allen, M. P. ; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids* ; Oxford University Press : Clarendon, 1981.

[81] Heyes, D. *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 755.

[82] Ewald, P. *Ann. Phys.* **1921**, *369*, 253.

[83] Nijboer, B. ; de Wette, F. *Physica* **1957**, *23*, 309.

[84] Essmann, U. ; Perera, L. ; Berkowitch, M. L. ; Darden, T. ; Lee, H. ; Pedersen, L. G. *J. Chem. Phys.* **1995**, *98103*, 8577.

[85] Fuchs, K. *Proceeding of the Royal Society A* **1935**, *151*, 585.

[86] Goujon, F. ; Bonal, C. ; Limoges, B. ; Malfreyt, P. *Mol. Phys.* **2008**, *106*, 1397.

[87] Yeh, I.-C. ; Berkowitz, M. L. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 3155.

[88] Zwanzig, R. W. *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1420.

[89] Mezei, M. ; Beveridge, D. L. *Ann. NY Acad. Sci.* **1986**, *482*, 1.

[90] Mezei, M. ; Swaminathan, S. ; Beveridge, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3255.

[91] Pearlman, D. A. *J. comput. Chem.* **1994**, *15*, 105.

[92] Diu, B. ; Guthmann, C. ; Lederer, D. ; Roulet, B. *Physique Statistique* ; Hermann, 1989.

[93] Bennet, C. H. *Journal of Computational Physics* **1976**, *22*, 245.

[94] Chipot, C. ; Pohorille, A. *Free Energy Calculations : theory and applications in Chemistry and Biology* ; Springer, 2007 ; 6.3.2.

[95] Pohorille, A. ; Jarzynski, C. ; Chipot, C. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 10235.

[96] Smith, P. E. ; van Gunsteren, W. F. *J. Phys. Chem. B* **1994**, *98*, 13735.

[97] Kirkwood, J. G. *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 300.

[98] Kirkwood, J. G. *Theory of Liquids* ; B. J. Alder : Gordon and Breach, New York, 1968.

[99] Straatsma, T. P. ; Zacharias, M. ; McCammon, J. A. *Chem Phys Lett* **1992**, *196*, 297.

[100] Ghoufi, A. ; Malfreyt, P. *Mol. Phys.* **2006**, *104*, 2929.

[101] Ghoufi, A. ; Malfreyt, P. *Mol. Phys.* **2006**, *104*, 3787.

[102] Ryckaert, J. P. ; Cicotti, G. ; Berendsen, H. J. C. *J. Comput. Phys.* **1977**, *23*, 327.

[103] Prue, J. *J. Chem. Ed* **1969**, *46*, 12.

[104] Rogers, K. E. ; Ortiz-Sanchez, J. M. ; Baron, R. ; Fajer, M. ; de Oliveira, C. A. F. ; McCammon, J. A. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 46.

[105] Chidsey, C. E. D. ; Bertozzi, C. R. ; Putwinski, T. M. ; Mujsce, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4301.

[106] Voicu, R.; Ellis, T. H.; Ju, H.; Leech, D. *Langmuir* **1999**, *15*, 8170.

[107] Lee, L. Y. S.; Sutherland, T. C.; Rucareanu, S.; Lennox, R. B. *Langmuir* **2006**, *22*, 4438.

[108] Creager, S. E.; Rowe, G. K. *Anal. Chim. Acta* **1991**, *246*, 233.

[109] Creager, S. E.; Rowe, G. K. *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *420*, 291.

[110] Campina, J. M.; Martins, A.; Silva, F. *J. Phys. Chem C* **2009**, *113*, 2405.

[111] Uosaki, K.; Sato, Y.; Kita, H. *Electrochim. Acta* **1991**, *7*, 1793.

[112] Uosaki, K.; Sato, Y.; Kita, H. *Langmuir* **1991**, *7*, 1510.

[113] Creager, S. E.; Rowe, G. K. *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *370*, 203.

[114] Ju, H. X.; Leech, D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 1549.

[115] Auletta, T.; van Veggel, F. C. J. M.; Reinhoudt, D. N. *Langmuir* **2002**, *18*, 1288.

[116] Guo, Y.; Zhao, J.; Zhu, J. *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 3051.

[117] Goujon, F.; Bonal, C.; Malfreyt, P. *Mol. Sim.* **2009**, *35*, 538.

[118] Goujon, F.; Bonal, C.; Limoges, B.; Malfreyt, P. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 14221.

[119] Goujon, F.; Bonal, C.; Limoges, B.; Malfreyt, P. *Langmuir* **2009**, *25*, 9164.

[120] Goujon, F.; Bonal, C.; Limoges, B.; Malfreyt, P. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 6447.

[121] Roy, L. E.; Jakubikova, E.; Guthrie, M. G.; Batista, E. R. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 6745.

[122] Sattelle, B. M.; Sutcliffe, M. J. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 13053.

[123] Filippini, G.; Goujon, F.; Bonal, C.; Malfreyt, P. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 12897.

[124] Norman, L. L.; Badia, A. *J. Phys. Chem C* **2011**, *115*, 1985.

[125] Shimazu, K. ; Yagi, I. ; Sato, Y. ; Uosaki, K. *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *372*, 117.

[126] Kazakevicien, B. ; Valincius, G. ; Niaura, G. ; Talaikyt, Z. ; Kaemkait, M. ; Razumas, V. ; Plauinatis, D. ; Teierskien, A. ; Lisauskas, V. *Langmuir* **2007**, *23*, 4965.

[127] Norman, L. ; Badia, A. *Langmuir* **2007**, *23*, 10198.

[128] Marcus, Y. *J. Sol. Chem.* **1987**, *16*, 735.

[129] Marcus, Y. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1987**, *83*, 339.

[130] Porter, M. D. ; Bright, T. B. ; Allara, D. L. ; Chidsey, C. E. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3559.

[131] Rowe, G. K. ; Creager, S. E. *Langmuir* **1994**, *10*, 1186.

[132] Shimazu, K. ; Yagi, I. ; Sato, Y. ; Uosaki, K. *Langmuir* **1992**, *8*, 1385.

[133] Sato, Y. ; Frey, B. L. ; Corn, R. M. ; Uosaki, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, *67*, 21.

[134] Sabapathy, R. C. ; Bhattacharyya, S. ; Leavy, M. C. ; Cleland, W. E. J. ; Hussey, C. L. *Langmuir* **1998**, *14*, 124.

[135] He, Z. ; Bhattarcharyya, S. ; Leavy, M. C. ; Cleland, Jr., W. E. ; Hussey, C. L. *Electroanal. Chem.* **1995**, *397*, 305.

[136] Kondo, T. ; Horiuchi, S. ; Yagi, I. ; Ye, S. ; Uosaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 391.

[137] Popenoe, D. ; Deinhammer, R. S. ; Porter, M. D. *Langmuir* **1992**, *8*, 3157.

[138] Ye, S. ; Sato, Y. ; Uosaki, K. *Langmuir* **1997**, *13*, 3157.

[139] Ye, S. ; Sato, T. H. Y. ; Shimazu, K. ; Uosaki, K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 3653.

[140] Filippini, G. ; Israeli, Y. ; Goujon, F. ; Limoges, B. ; Bonal, C. ; Malfreyt, P. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 11678.

[141] Seiler, P. ; Dunitz, J. D. *Acta Crystallogr.* **1979**, *B35*, 1068.

[142] Bain, C. D.; Troughton, E. B.; Tao, Y. T.; Evall, J.; Whitesides, G. M.; Nuzzo, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 321.

[143] Biebuyk, H. A.; Bain, C. D.; Whitesides, G. M. *Langmuir* **1994**, *10*, 1825.

[144] Kim, D. S.; Park, H. J.; Park, J. E.; Shin, J. K.; Kang, S. W.; Seo, H. I.; Lim, G. *Sens. Mater.* **2005**, *17*, 259.

[145] Campuzano, S.; Pedrero, M.; Pingarron, J. *Talanta* **2005**, *66*, 1310.

[146] Kitagawa, K.; Morita, T.; Kimura, S. *Langmuir* **2005**, *21*, 10624.

[147] Chen, J.; Reed, M. A.; Rawlett, A. M.; Tour, J. M. *Science* **1999**, *286*, 1550.

[148] Andres, R. P.; Bein, T.; Dorogi, M.; Feng, S.; Henderson, J. I.; Kubiak, C. P.; Mahoney, W.; Osifchin, R. G.; Reifenberger, R. *Science* **1996**, *272*, 1323.

[149] Chapman, R. G.; Ostuni, E.; Yan, L.; Whitesides, G. M. *Langmuir* **2000**, *16*, 6927.

[150] Lahari, J.; Kalal, P.; Frutos, A. G.; Jonas, S. J.; Schaeffler, R. *Langmuir* **2000**, *16*, 7805.

[151] Boubour, E.; Lennox, R. B. *Langmuir* **2000**, *16*, 4222.

[152] Sugihara, K.; Shimatzu, K.; Uosaki, K. *Langmuir* **2000**, *16*, 7101.

[153] Lee, S. W.; Laibinis, P. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5395.

[154] Brewer, N. J.; Beake, B. D.; Leggett, G. J. *Langmuir* **2001**, *17*, 1970.

[155] Arnold, R.; Azzam, W.; Terfort, A.; Wöll, C. *Langmuir* **2002**, *18*, 3980.

[156] te Riet, J.; Smit, T.; Coenen, M. J. J.; Gerritsen, J. W.; Cambi, A.; Elemans, J. A. A. W.; Speller, S.; Figdor, C. G. *Soft Matter* **2010**, *6*, 3450.

[157] Vezenov, D. V.; Noy, A.; Rozsnyai, L. F.; Lieber, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2006.

[158] Vemparala, S.; Karki, B. B.; Kalia, R. K.; Nakano, A.; Vashista, P. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 4323.

[159] Dannenberger, O.; Weiss, K.; Himmel, H.-J.; Jager, B.; Buck, M.; Woll, C. *Thin Solid Films* **1997**, 183.

[160] Karaborni, S. ; Verbist, G. *Europhys. Lett.* **1994**, *27*, 467.

[161] Buontempo, J. T. ; Rice, S. A. ; Karaborni, S. ; Siepmann, J. I. *Langmuir* **1993**, *9*, 1604.

[162] Soper, A. ; Phillips, M. *J. Chem. Phys.* **1986**, *107*, 47.

[163] Luzar, A. ; Chandler, M. *Phys. Rev. Lett* **1996**, *76*, 928.

[164] Chaki, N. K. ; Vijayamohanan, K. *Biosensors & Bioelectronics* **2002**, *17*, 1.

[165] Fukuda, T. ; Maeda, Y. ; Kitano, H. *Langmuir* **1999**, *15*, 1887.

[166] de Jong, M. R. ; Huskens, J. ; Reinhoudt, D. N. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4164.

[167] Kitano, H. ; Taira, Y. *Langmuir* **2002**, *18*, 5835.

[168] Rekharsky, M. V. ; Inoue, Y. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1875.

[169] Ghoufi, A. ; Bonal, C. ; Morel, J.-P. ; Morel-Desrosiers, N. ; Malfreyt, P. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 11744.

[170] Ghoufi, A. ; Bonal, C. ; Morel, J.-P. ; Morel-Desrosiers, N. ; Malfreyt, P. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 5095.

[171] Ghoufi, A. ; Archirel, P. ; Morel, J.-P. ; Morel-Desrosiers, N. ; Boutin, A. ; Malfreyt, P. *Chem. Phys. Chem* **2007**, *8*, 1648.

[172] Geib, R. I. ; Schwartz, L. M. ; Radeos, M. ; Laufer, D. A. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 3349.

[173] Rohrbach, R. P. ; Rodriguez, L. J. ; Eyring, E. M. ; Wojcik, J. F. *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 944.

[174] Spencer, J. N. ; He, Q. ; Ke, X. ; Wu, Z. ; Fetter, E. *J. Sol. Chem.* **1998**, *27*, 1009.

[175] He, P. ; Ye, J. ; Fang, Y. ; Suzuki, I. ; Osa, T. *Anal. Chem. Acta* **1997**, *337*, 217.

[176] Liu, H. ; Li, H. ; Wing, T. ; Sun, K. ; Qin, Y. ; Qi, D. *Anal. Chem. Acta* **1998**, *358*, 137.

[177] Ju, H. ; Leech, D. *Langmuir* **1998**, *14*, 300.

[178] Chmurski, K.; Temeriusz, A.; Bilewicz, R. *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 5687.

[179] Hapiot, F.; Tilloy, S.; Monflier, E. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 767.

[180] Nelles, G.; Weisser, M.; Back, R.; Wohlfart, P.; Wenz, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5039.

[181] Liu, J.; Ong, W.; Roman, E.; Lynn, M. J.; Xu, R.; Kaifer, A. E. *Langmuir* **2000**, *16*, 3000.

[182] Thompson, D.; Larsson, J. A. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 16640.

[183] Zuo, F.; Luo, C.; Zheng, Z.; Ding, X.; Peng, Y. *Electroanalysis* **2008**, 894.

[184] Gannon, G.; Larsson, J. A.; Thompson, D. *J. Phys. Chem C* **2009**, *113*, 7298.

[185] Frasconi, M.; Mazzei, F. *Langmuir* **2012**, *28*, 3322.

[186] Auletta, T.; de Jong, M. R.; Mulder, A.; van Veggel, F. C. J. M.; Huskens, J.; Reinhoudt, D. N.; Zou, S.; Zapotoczny, S.; Schönherr, H.; Vancso, G. J.; Kuipers, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1577.

[187] Osella, D.; Carretta, A.; Nervi, C.; Ravera, M.; Gobetto, R. *Organometallics* **2000**, *19*, 2791.

[188] Buvari, A.; Barcza, L. *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *33*, L179.

[189] Godínez, L. A.; Schulze-fiehn, B. G.; Patel, S.; Criss, C. M.; Evanseck, J. D.; Kaifer, A. E. *Supramol. Chem.* **1996**, *8*, 17.

[190] Chamberlain, R. V.; Slowinska, K.; Majda, M.; Bühlmann, P.; Aoki, H.; Umezawa, Y. *Langmuir* **2000**, *16*, 1388.

[191] Curtiss, L. A.; Blander, M. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 827.

[192] Ross, P. D.; Rekharsky, M. V. *Biophys. J.* **1996**, *71*, 2144.

[193] Rekharsky, M. V.; Inoue, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *124*, 813.

[194] Matsue, T.; Evans, D. H.; Osa, T.; Kobayashi, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *25*, 8094.

[195] Kaifer, A. E. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 62.

[196] Jeon, W. S. ; Moon, K. ; Park, S. H. ; Chun, H. ; Ko, Y. H. ; Lee, J. Y. ; Samal, S. ; Selvapalam, N. ; Rekharsky, M. V. ; Sindelar, V. ; Sobransingh, D. ; Inoue, Y. ; Kaifer, A. ; Kim, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12984.

[197] Isnin, R. ; Salam, C. ; Kaifer, A. E. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 35.

[198] Nielson, R. M. ; Lyon, L. A. ; Hupp, J. T. *Inorg. Chem.* **1996**, 970.

[199] Wang, Y. ; Mendoza, S. ; Kaifer, A. E. *Inorg. Chem.* **1998**, 317.

[200] Moozyckine, A. U. ; Bookham, J. L. ; Deary, M. E. ; Davies, D. M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 1858.

[201] Yao, X. ; Wang, J. ; Zhou, F. ; Wang, J. ; Tao, N. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 7206.

[202] Guo, Y. ; Guo, S. ; Ren, J. ; Zhai, Y. ; Dong, S. ; Wang, E. *ACS Nano* **2010**, *4*, 4001.

[203] Rekharsky, M. ; Inoue, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *124*, 813.

[204] Rai, B. ; Sathish, P. ; Malhotra, C. P. ; Pradip, ; Ayappa, K. G. *Langmuir* **2004**, *20*, 3138.

[205] Canongia Lopes, J. N. ; Cabrol do Couto, P. ; Minas da Piedade, M. E. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 13850.

[206] Kohn, W. ; Sham, L. *Phys. Rev. A* **1965**, *140*, 1133.

[207] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.

[208] Lee, C. ; Yang, W. ; Parr, R. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.

[209] Frisch, M. J. et al. *Gaussian, Inc., Wallingford CT* **2004**,

[210] Breneman, C. P. ; Wiberg, K. B. *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 361.

[211] Abascal, J. L. F. ; Vega, C. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 234505.

[212] Aqvist, J. *J. Phys. Chem. B* **1990**, *94*, 8021.

[213] Klähn, M. ; Seduraman, A. ; Wu, P. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 10989.

[214] Cannon, W. R. ; Pettit, B. M. ; McCammon, J. A. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 6225.

[215] Kaminski, G. A.; Jorgensen, W. L. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1999**, 2365.

[216] DL_POLY is a parallel molecular dynamics simulation package developed at the Daresbury Laboratory Project for Computer Simulations under the auspices of the EPSRC for the Collaborative Computational Project for Computer Simulation of Condensed Phases (CCP5) and the Advanced Research Computing Group (ARCG) at the Daresbury Laboratory

[217] Joung, I. S.; Cheatham, III, T. E. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 9020.

[218] Figueirido, F.; Buono, G. S. D.; Levy, R. M. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 6133.

[219] Hummer, G.; Pratt, L. R.; Garcia, A. E. *J. Phys. Chem* **1996**, *100*, 1206.

[220] Bogusz, S.; Cheatham, III, T. E.; Brooks, B. R. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 7070.

[221] Hünenberger, P. H.; McCammon, J. A. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 1856.

[222] Hummer, G.; Pratt, L.; Garcia, A. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 7885.

[223] Dixit, S. B.; Chipot, C. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 9795.

[224] Donnini, S.; Mark, A. E.; Juffer, A. H.; Villa, A. *J. Comput. Chem.* **2004**, *26*, 115.

[225] Morgan, B. R.; Massi, F. *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 1884.

[226] Kuttel, M.; Brady, J. W.; Naidoo, K. J. *J. Comput. Chem.* **2002**, *23*, 1236.

[227] de Hatten, X.; Cournia, Z.; Huc, I.; Smith, J. C.; Metzler-Nolte, N. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8139–8152.

Liste de publications

1) Toward a Prediction of the Redox Properties of Electroactive SAMs : a Free Energy Calculation by Molecular Simulation. G. Filippini, F. Goujon, C. Bonal, P. Malfreyt, *J. Phys. Chem. B*, **2010**, 114, 12897-12907

2) Environment Effect on the Redox Properties of SAMs : a Theoretical Investigation of the Nature of the Supporting Electrolyte. G. Filippini, F. Goujon, C. Bonal, P. Malfreyt, *Soft Matter*, **2011**, 7, 8961-8968

3) Free Energy Calculations in Electroactive SAMs : Impact of the Chain Length on the Redox Reactions. G. Filippini, Y. Israëli, F. Goujon, B. Limoges, C. Bonal, P. Malfreyt. *J. Phys. Chem. B*, **2011**, 115, 11678-11687

4) Methodological Approaches for Free Energy Calculations in Electroactive SAMs. G. Filippini, C. Bonal, P. Malfreyt, *Mol Phys*, **2012**, 110, 1081-1095

5) Why is the association of supramolecular assemblies different in homogeneous and heterogeneous conditions ? G. Filippini, C. Bonal, P. Malfreyt, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, 14 (29), 10122 - 10124

6) Energetic Competition Effects on Thermodynamic Properties of Association between β-CD and Fc group : A Potential of Mean Force Approach. G. Filippini, F. Goujon, C. Bonal, P. Malfreyt, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116(42), 22350-22358

7) Atomistic and Energetic Descriptions of Self-Assembled Monolayers of Differently Endgroup-Functionalized Alkanethiols Adsorbed on Gold Substrate by using Molecular simulations. G. Filippini, C. Bonal, P. Malfreyt, *Soft Matter*, **2013**, 9, 5099-5109

Résumé :

Ce travail concerne l'étude de monocouches auto-assemblées (SAMs) sur l'or par simulation moléculaire. Des SAMs électroactives formées de chaines ferrocenylalcanethiols et alcanethiols et des SAMs constituées de β-cyclodextrines immobilisées sur des surfaces pouvant donner lieu à la formation de complexes d'inclusion à l'interface ont été étudiées. L'objectif était d'obtenir des grandeurs macroscopiques qui soient directement comparables aux grandeurs expérimentales. Pour cela, des simulations de dynamique moléculaire ont été couplées à des calculs de perturbation thermodynamique afin d'obtenir des grandeurs rédox et des propriétés thermodynamiques d'association. La reproduction de grandeurs expérimentales a dans un premier temps permis de valider les méthodologies de simulation et les champs de forces utilisés. Ceci a ensuite conduit à envisager la simulation moléculaire comme une technique prédictive pour l'étude de nouveaux systèmes. Les grandeurs macroscopiques obtenues ont pu être interprétées grâce à une caractérisation structurale et énergétique des processus mis en jeu.

Mots-clés : monocouches auto-assemblées, dynamique moléculaire, méthodes de perturbation thermodynamique, processus rédox, association

Abstract :

This work concerns the study of self-assembled monolayers (SAMs) on gold surfaces by molecular simulation. Electroactive SAMs formed by both ferrocenylalkanethiol and alkanethiol chains and SAMs of immobilized β-cyclodextrins that can form inclusion complexes at the interface were investigated. The objective of this study was to use molecular simulation to reproduce macroscopic properties that can be directly compared with experimental results. Molecular dynamics simulations are coupled to perturbation methods in order to calculate redox properties and thermodynamic properties of association. The comparison with experimental data allows us to validate simulation methodologies and forcefields and to consider simulation as a predictive tool for the study of new systems. Molecular dynamic also provides a rationalization of the macroscopic properties at the atomic level by a structural and energetic analysis of the processes involved in the reactions.

Keywords : self-assembled monolayers, molecular dynamics, perturbation methods, redox process, association