



HAL
open science

Signatures spectroscopiques et propriétés thermochimiques de petits complexes hydratés par des approches expérimentales et théoriques

Damien Dargent

► **To cite this version:**

Damien Dargent. Signatures spectroscopiques et propriétés thermochimiques de petits complexes hydratés par des approches expérimentales et théoriques. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. Français. NNT : 2015PA066581 . tel-01334043

HAL Id: tel-01334043

<https://theses.hal.science/tel-01334043>

Submitted on 20 Jun 2016

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.



de la MOlécule aux NAno-objets : Réactivité, Interactions et Spectroscopies (MONARIS)
UMR 8233 UPMC/CNRS

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité : Chimie physique et théorique

Ecole doctorale de Chimie Physique et chimie analytique de Paris Centre (ED 388)

Présentée par

Damien DARGENT

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

**Signatures spectroscopiques et propriétés
thermochimiques de petits complexes hydratés par des
approches expérimentales et théoriques**

Thèse soutenue le 24 septembre 2015

Devant le jury composé de :

M. Alexis MARKOVITS
Mme. Marie-Christine BACCHUS
M. Robert GEORGES
Mme. Christine LEPETIT
M. Arnaud CUISSET
M. Pierre ASSELIN
M. Esmail ALIKHANI

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examinateur
Examinateur
Directeur de thèse
Co-directeur de thèse

Remerciements

Je suis très heureux d'avoir été accueilli au sein du laboratoire LADIR par le directeur Esmail ALIKHANI. Par la suite, le LADIR a fusionné avec le LM2N pour donner naissance au laboratoire MONARIS dans lequel j'ai été également très bien accueilli par le directeur Christophe PETIT et l'ensemble de l'ancienne équipe LM2N.

Je tiens à accorder particulièrement ma gratitude et ma reconnaissance à Pierre ASSELIN et Esmail ALIKHANI qui ont eu l'amabilité et la gentillesse de m'encadrer durant ces trois belles années. L'aventure à leur côté fut riche en enseignement scientifique. Je remercie de nouveau Esmail pour sa patience, son temps (notamment ses samedis) et sa pédagogie qui m'ont été très bénéfiques. Je suis également très reconnaissant envers Pierre pour sa disponibilité et l'aide qui m'a été offerte.

J'exprime de profonds remerciements à Benoit TREMBLAY pour m'avoir fait participer à ses expériences et contribuer à une grande partie de mes résultats. Je le remercie également avec Guilhem SIMON et Sylvie NOINVILLE d'avoir partagé le bureau dans une ambiance de joie et de bonne humeur.

Je remercie Pascale SOULARD pour avoir gardé son calme et amélioré mon expression orale (du moins je l'espère) en me reprenant de volée à chaque erreur, Bruno MADEBENE pour son temps consacré à mes répétitions orales d'avant congrès ainsi que ses talents d'informaticien, Emilie-Laure Zins pour ses précieux conseils, ses relectures et ses encouragements continuels.

Je tiens à remercier chaleureusement toute la petite bande (Céline PARIS, Aline PERCOT, Gwanaël GOUADEC, ...) avec qui j'ai mangé tous les midis. Un remerciement tout particulier est attribué à Mathilde CHABOUD pour ses délicieux gâteaux du lundi.

Je gratifie spécialement Ludovic BELLOT-GURLET et Vanessa LABET pour leur soutien moral et leur grande écoute à mon égard. J'attribue un deuxième merci à Vanessa pour m'avoir fait profiter de tous les ouvrages de sa bibliothèque et de ses conseils personnalisés.

Je n'oublie pas d'exprimer à tous les doctorants du laboratoire dans la même situation que moi (maintenant ou plus tard) une très grande compassion et un bon courage. Je remercie particulièrement Feas UPASEN et Farid KAMECHE (qui sont dans le même bateau que moi cette année) pour leur aide.

Je tiens à remercier M. Alexis MARKOVITS, Mme. Marie-Christine BACCHUS, M. Robert GEORGES, Mme Christine LEPETIT et M. Arnaud CUISSET pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail en acceptant de participer à mon jury de thèse.

Je tiens à adresser pour finir mes remerciements à ma famille et tout particulièrement à mes parents qui m'ont toujours soutenu en mettant le maximum de moyens dont ils disposaient et ont ainsi grandement contribué à ma réussite durant l'ensemble de ma scolarité.

“Sometimes it seems to me that a bond between two atoms has become so real, so tangible, so friendly, that I can almost see it. Then I awake with a little shock, for a chemical bond is not a real thing. It does not exist. No one has ever seen one. No one ever can. It is a figment of our own imagination.”

Charles Coulson

Table des matières

Informations complémentaires	11
Introduction générale	13
PREMIERE PARTIE : Etude théorique	17
Introduction	19
Chapitre I : Principes fondamentaux	21
I.1 Analyse de la structure électronique.....	21
I.1.1 Approximation Hartree-Fock	22
I.1.2 Méthode post-Hartree Fock.....	23
I.1.2.1 Théorie des Perturbations (MP : Møller-Plesset).....	23
I.1.2.2 Méthode des clusters couplés (CC : Coupled-Cluster).....	24
I.1.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional Theory)	25
I.2 Analyse des interactions intermoléculaires	27
I.2.1 Approche énergétique.....	27
I.2.1.1 Approche de la Supermolécule	27
I.2.1.2 Méthode SAPT	28
I.2.2 Approche topologique	29
Chapitre II : Complexe diacétyl:eau	31
II.1 Introduction	31
II.2 Elaboration d'une stratégie	32
II.3 Etude du complexe 1:1 C ₄ H ₆ O ₂ :H ₂ O	35
II.3.1 Analyse énergétique	35
II.3.2 Analyse géométrique.....	37
II.3.3 Analyse vibrationnelle.....	39
Chapitre III : Complexe diacétyl:(eau)₂	41
III.1 Etude du complexe 1:2 au niveau MP2/AVDZ.....	41
III.1.1 Différentes structures d'équilibre : aspect énergétique.....	41
III.1.2 Différentes structures d'équilibre : aspect géométrique	46
III.1.3 Différentes structures d'équilibre : aspect vibrationnel	54
III.2 Etude du complexe 1:2 en DFT: Sélection de la fonctionnelle la mieux adaptée ...	62
III.2.1 Les différentes catégories de méthodes DFT	63
III.2.2 Reproduction de l'isomère S3 pour le complexe 1:1 par les méthodes DFT.....	65
III.2.3 Critère géométrique des liaisons intermoléculaires	68
III.2.4 La fonctionnelle ωB97X : la mieux adaptée pour les complexes C ₄ H ₆ O ₂ :(H ₂ O) _n	72
III.3 Complexe 1:2 : DFT (ωB97X) versus MP2.....	73
III.3.1 Les dix isomères : ωB97X/AVDZ versus MP2/AVDZ	73
III.3.2 Les trois isomères les plus stables : effet de base atomique	75
Chapitre IV : Complexe diacétyl:(eau)_{n=4-12}	77

IV.1	Introduction	77
IV.2	Vue d'ensemble des complexes $C_4H_6O_2 : (H_2O)_n$	80
IV.2.1	Complexe diacétyl:(eau) _n , n=4	80
IV.2.2	Complexe diacétyl:(eau) _n , n=6	80
IV.2.3	Complexe diacétyl:(eau) _n , n=8	84
IV.2.4	Complexe diacétyl:(eau) _n , n=10	85
IV.2.5	Complexe diacétyl:(eau) _n , n=12	87
IV.3	Caractéristiques énergétiques des isomères les plus stables des complexes 1:n	88
IV.3.1	Complexe 1:6	88
IV.3.2	Complexe 1:8	90
IV.3.3	Complexe 1:10	91
IV.3.4	Complexe 1:12	92
IV.4	Caractéristiques géométriques des isomères les plus stables des complexes 1:n	92
IV.4.1	Comparaison des complexes 1:n entre eux et avec l'isomère S3	93
IV.4.2	Comparaison entre les complexes 1:n et les polymères d'eau	95
IV.5	Conclusions	101
DEUXIEME PARTIE : Etude expérimentale.....		105
Chapitre V Spectroscopie de complexes hydratés		107
V.1	Spectroscopie rotationnelle	107
V.2	Spectroscopie vibrationnelle	110
V.2.1	Spectroscopie infrarouge en phase condensée	110
V.2.2	Spectroscopie infrarouge en phase gazeuse	111
Chapitre VI Principe des méthodes spectroscopiques infrarouge.....		115
VI.1	Spectroscopie infrarouge en phase condensée	115
VI.1.1	La technique d'isolation en matrice	115
VI.1.2	La technique des gouttelettes d'hélium	117
VI.2	Spectroscopie infrarouge en phase gazeuse	118
VI.2.1	Principe du jet supersonique	118
VI.2.2	Propriétés thermodynamiques du jet supersonique	118
VI.2.2.1	Les différentes températures d'un gaz dans un jet supersonique	118
VI.2.2.2	Approche thermodynamique	119
VI.2.2.3	Ecoulement supersonique	120
VI.2.2.4	Ondes de choc dans un jet supersonique	121
VI.2.3	Le jet écorcé	122
VI.2.4	Intérêts et limites	122
Chapitre VII Montages expérimentaux		125
VII.1	Description du montage Jet-AILES	125
VII.1.1	Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier	125
VII.1.1.1	Principe	125
VII.1.1.2	Avantages et limites	126
VII.1.1.3	Description du spectromètre Bruker 125 HR	126
VII.1.2	Jet-AILES, un jet supersonique continu à haute pression résiduelle	127
VII.2	Description du montage d'isolation en matrice	129
Chapitre VIII Résultats expérimentaux sur le complexe diacétyl-(eau)_{1-n}.....		131

VIII.1	Résultats expérimentaux sur le complexe 1:1	133
VIII.1.1	Etude en matrice de néon	133
VIII.1.1.1	Démarche expérimentale	134
VIII.1.1.2	Région des modes d'élongation OH intramoléculaires	135
VIII.1.1.3	Mode de déformation intramoléculaire de la molécule d'eau dans le complexe	137
VIII.1.1.4	Région des modes intermoléculaires	139
VIII.1.1.5	Bandes de combinaison et harmoniques	142
VIII.1.1.6	Comparaison avec les calculs	148
VIII.1.2	Etude en phase gazeuse	150
VIII.1.2.1	Région du mode d'élongation OH intramoléculaire	151
VIII.2	Vers des complexes de plus grande taille	152
VIII.2.1	Complexe 1:2 C ₄ H ₆ O ₂ :H ₂ O	152
VIII.2.2	Complexes 1:n (n>2) C ₄ H ₆ O ₂ :H ₂ O	154
Conclusions générales et perspectives		157
Annexe 1 : Complexe C₄H₆O₂ :(H₂O)₁.....		161
Annexe 2 : Complexe C₄H₆O₂ :(H₂O)₂.....		163
Annexe 3 : Complexe C₄H₆O₂ :(H₂O)₄.....		165
Annexe 4 : Complexe C₄H₆O₂ :(H₂O)₆.....		167
Annexe 5 : Complexe C₄H₆O₂ :(H₂O)₈.....		171
Annexe 6 : Complexe C₄H₆O₂ :(H₂O)₁₀		177
Annexe 7 : Complexe C₄H₆O₂ :(H₂O)₁₂		181
Bibliographie		185

Informations complémentaires

Valorisation et diffusion :

Posters :

- 13-14 décembre 2012 : Comité AERES MONARIS (Paris) : « SPIRALES experimental set up »
- 25 avril 2013 : Journée de l'ED 388 (Paris) : « Caractérisation de complexes moléculaires hydratés par spectroscopie infrarouge »
- 2-7 Juin 2013 : The international thematic school HiResMIR@CAES-Frejus-2013 (Fréjus) : « Characterization of hydrated complexes with gas phase infrared spectroscopy and ab initio calculations »
- 21-23 mai 2014 : XXèmes journées scientifiques du Groupe Français de Spectroscopie Vibrationnelle (GFSV) (Paris) : « Signatures spectroscopiques et propriétés thermochimiques de petits complexes hydratés par des approches expérimentales et théoriques. »
- 30 juin - 4 juillet 2014 : 14ème Rencontre des Chimistes Théoriciens Francophones (Paris) : «Diacetyl - Water hydrated complexes: Energetic and topological analysis»
- 2-6 septembre 2014 : 23rd International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy (Bologne) : «Diacetyl - Water hydrated complexes: Energetic and topological analysis»

Orales :

- 18 Février 2014 : MONARIS DocDay : Journée des doctorants MONARIS (Paris) : «Characterization of hydrated complex with gas phase infrared spectroscopy and ab initio calculations»
- 2 Juin 2014 : Journée de l'ED 388 (Paris) : « Characterization of hydrated complexes: Quantum chemical modeling and infrared spectroscopy experiment»
- 2 Avril 2015 : MONARIS DocDay : Journée des doctorants MONARIS (Paris) : « Theoretical and experimental characterization of hydrated complexes»
- 7 Avril 2015 : 4^{èmes} Rencontres « Chimie Expérimentale – Chimie Théorique» (Toulouse) : Signatures spectroscopiques et propriétés thermochimiques de petits complexes hydratés par des approches expérimentales et théoriques

Articles :

- Dargent, D.; Zins, E.-L.; Madebène, B.; Alikhani, M. E. Topological insights into the 1/1 diacetyl/water complex gained using a new methodological approach. *J. Mol. Model.* **2015**.

Introduction générale

Les liaisons non covalentes en général et plus particulièrement la liaison hydrogène jouent un rôle majeur dans de nombreux processus biologiques¹, atmosphériques et astrophysiques, à tel point qu'elle a été baptisée liaison de la vie pour le rôle qu'elle joue dans les processus biologiques au niveau moléculaire. Elle constitue également la première étape de tout processus de transfert de proton.

Le concept de la liaison hydrogène remonte à près d'un siècle. La paternité en revient à M.L. Huggins (1919, graduate thesis) et indépendamment à W.M. Latimer et W.H. Rodebush² pour avoir souligné l'importance de ce type de liaison dans les milieux condensés. En 1933, Bernal et Fowler³ décrivent et discutent des propriétés de l'eau en relation avec sa structure dans les états liquides et solides et introduisent une coordination tétraédrique de la molécule d'eau dans l'eau liquide et dans un polymorphe de la glace.

Dans les années 1960, Pimentel et McClellan⁴ sont les premiers à sonder les complexes à liaison hydrogène par spectroscopie infrarouge en matrice de gaz rare. Millen et coll.^{5,6} détectent les vibrations d'élongation de HF et HCl de plusieurs complexes moléculaires dans une cellule de gaz statique. Au début des années 1970, les techniques spectroscopiques de haute résolution évoluent et sont couplées à un jet supersonique pour obtenir des spectres de complexes moléculaires à basse température.

Parallèlement aux développements expérimentaux, l'essor des moyens informatiques ouvre la voie aux méthodes ab initio basées sur les équations de Roothaan pour déterminer la géométrie et l'énergie de liaison des complexes à liaison hydrogène. Par la suite, les méthodes post-Hartree Fock permettent de prendre en compte l'énergie de corrélation, et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT⁷) donne accès aux propriétés d'un système d'électrons à partir de la densité électronique totale.

En 1991, Jeffrey⁸ et Saenger définissent la liaison hydrogène comme une interaction attractive entre une paire covalente donneur de protons A-H (où A est l'atome le plus électronégatif) dans lequel un atome d'hydrogène H est lié de façon non covalente à un atome B accepteur électronégatif du voisinage le plus proche : A-H...B. Plus récemment, un nouveau concept de liaison hydrogène basée sur l'électronégativité trouve un large consensus dans la communauté scientifique : « la liaison hydrogène est formée quand l'électronégativité de A relative à H dans la liaison covalente A-H est telle qu'elle peut retirer des électrons et quitter le proton partiellement non protégé. Pour interagir avec la liaison du donneur A-H, l'accepteur B doit avoir des paires libres d'électrons ou des électrons Π polarisables ».

Une étape significative vers une définition plus rigoureuse de la liaison hydrogène a été accomplie par Koch et Popelier, avec un ensemble de huit critères⁹ (détaillé dans la section I.2.2) basés sur la théorie « Atoms In Molecules » (AIM) de Richard Bader¹⁰. Ces propositions ont été largement utilisées pour attester de la présence d'une liaison hydrogène. La topologie « Electron Localization Function » (ELF)¹¹ a également été appliquée à l'étude de la liaison hydrogène et du mécanisme de transfert de proton, avec l'objectif de répertorier

les différentes forces de liaisons hydrogène sous le contrôle de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée¹² (IUPAC).

La liaison hydrogène joue un rôle essentiel dans les interactions entre l'eau et les autres molécules. La possibilité de former plusieurs liaisons hydrogène en tant que donneur ou accepteur est à l'origine des propriétés chimiques et physiques très particulières de l'eau en termes d'expansion thermique, de tension de surface et de cohésion. Cette aptitude à former des liaisons hydrogène, combinée à la flexibilité conformationnelle des biomolécules, explique la formation des structures 3D de macromolécules par hydratation ainsi que le repliement des protéines.

La molécule d'eau seule contribue de manière significative au bilan énergétique global de l'atmosphère¹³, en raison de sa pression de vapeur et des sections efficaces d'absorption IR élevées. Les complexes hydratés faiblement liés sont aussi suspectés d'affecter la chimie atmosphérique de la Terre¹⁴. L'influence des complexes moléculaires contenant une molécule d'eau sur la chimie atmosphérique et le climat terrestres est décrite en détail par Vaida¹⁵⁻¹⁷ et coll.. Ces complexes peuvent également servir de précurseurs dans la formation de nanoparticules atmosphériques¹⁸, impactant fortement la santé humaine et le climat.

Peu de complexes faiblement liés ont été observés jusqu'à présent dans l'atmosphère terrestre et dans l'espace. Bien que le dimère d'eau n'ait jusqu'à présent pas été détecté dans l'atmosphère terrestre, Tretyakov et coll.¹⁹ ont fait la preuve par spectroscopie millimétrique qu'il était possible de détecter le dimère d'eau à température ambiante avec un montage expérimental sensible.

En laboratoire, les complexes à liaisons faibles peuvent être produits et étudiés en jet supersonique (phase gazeuse), par isolation en matrice de gaz rare (phase solide) et dans des gouttelettes d'hélium (phase liquide). Les températures basses des échantillons moléculaires produits dans des matrices de gaz rares ou dans des gouttelettes d'hélium liquide facilitent les attributions et les analyses des spectres vibrationnels en l'absence de bandes chaudes.

Le laboratoire MONARIS dispose d'équipements expérimentaux en jet supersonique et en matrice de gaz rare. Des études en matrice ont été entreprises au début des années 2000 par J-P. Perchard^{20,21} sur de petits clusters d'eau, sur un large domaine spectral couvrant les fondamentales jusqu'à la troisième harmonique des vibrations d'élongation OH. Elles se sont poursuivies avec des hétéro-complexes hydratés, tels que $\text{CH}_3\text{Cl-H}_2\text{O}$ ²² et $(\text{CH}_2)_2\text{O-H}_2\text{O}$ ²³ par une double approche expérimentale et théorique. Les méthodes de chimie quantique utilisées sont essentiellement les calculs *ab initio*, la DFT et les approches topologiques.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi d'étudier l'interaction entre une ou plusieurs molécules de H_2O et un partenaire faiblement lié de plus grande taille, le diacétyle ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$), de géométrie centro-symétrique et possédant deux dipôles permanents équivalents. De plus c'est une molécule simple qui peut jouer le rôle d'accepteur de proton, ce qui en fait un partenaire idéal pour interagir avec l'eau qui joue à la fois le rôle de donneur et d'accepteur de proton. Le diacétyle est formé dans l'atmosphère par la dégradation d'hydrocarbures émis

en milieu urbain et industriel^{24,25}. La formation de clusters hydratés $C_4H_6O_2:(H_2O)_n$ peut par la suite affecter la chimie atmosphérique des complexes^{17,26} incluant HO_x et d'autres radicaux²⁷⁻²⁹.

Des travaux antérieurs sur l'hétérodimère $C_4H_6O_2:H_2O$ ont été réalisés par Mucha et Mielke³⁰ qui ont mis en évidence plusieurs isomères, à partir d'expériences en matrice de néon, et avec l'aide de calculs ab initio (MP2). Cette étude pionnière a été suivie d'une étude de spectroscopie rotationnelle en jet supersonique pour caractériser l'état fondamental du complexe³¹.

Le plan de la thèse s'articule en deux parties :

La première partie est consacrée à l'étude théorique des complexes à liaison hydrogène, axée plus particulièrement sur les complexes hydratés. Dans le chapitre I, nous rappelons les principes fondamentaux nécessaires à l'analyse de la structure électronique et des interactions intermoléculaires dans les complexes à liaisons hydrogène. Le chapitre II décrit notre stratégie basée sur la topologie pour déterminer les géométries les plus stables des complexes à liaison hydrogène, illustrée par le cas du complexe $C_4H_6O_2:H_2O$. Le chapitre III est dédié à l'étude des caractéristiques énergétiques, géométriques et vibrationnelles du complexe $C_4H_6O_2:(H_2O)_2$ ainsi qu'à la recherche d'une méthode DFT capable de décrire correctement des complexes $C_4H_6O_2:(H_2O)_n$ de plus grande taille. Le chapitre IV décrit les propriétés physiques des complexes $C_4H_6O_2:(H_2O)_{4-12}$.

La seconde partie est consacrée aux études expérimentales de complexes à liaison hydrogène. Le chapitre V décrit les principales études réalisées par spectroscopies rotationnelles et vibrationnelles sur les complexes hydratés à liaison hydrogène. Le chapitre VI détaille le principe des méthodes spectroscopiques infrarouge couramment utilisées pour étudier les complexes à liaison hydrogène. Le chapitre VII présente les dispositifs expérimentaux disponibles dans l'équipe « Interactions moléculaires faibles » du laboratoire MONARIS pour l'étude des complexes isolés en matrice et en phase gazeuse. Le chapitre VIII présente les résultats expérimentaux obtenus sur les complexes hydratés $C_4H_6O_2:(H_2O)_{1-3}$ par spectroscopie infrarouge en matrice de gaz néon et en jet supersonique.

PREMIERE PARTIE :
Etude théorique

Introduction

Un des objectifs de mon travail de thèse a été de caractériser par les méthodes de chimie quantique des interactions intermoléculaires entre une molécule centro-symétrique possédant deux groupements carbonyles équivalents (molécule de diacétyle) et une molécule polaire (molécule d'eau : $\mu=1,84$ D). En effet, la molécule de diacétyle pouvant jouer principalement le rôle d'accepteur de proton est un partenaire idéal pour interagir avec une molécule d'eau, qui peut jouer à la fois le rôle de donneur et d'accepteur de proton. Les complexes (hydratés) nouvellement formés sont stabilisés par des interactions faibles et des liaisons hydrogènes (interactions non-covalentes).

L'étude de complexes hydratés de plus grand taille, à savoir une molécule de diacétyle en interaction avec plusieurs molécules d'eau, s'avère être une tâche difficile. En effet, des méthodes fiables et précises (Cluster Couplée Simple, Double et Triple excitation (CCSD(T)) et Møller-Plesset à l'ordre 2 (MP2) comme méthodes de référence) ne sont applicables que pour des complexes de petite taille. Les méthodes de type DFT ne sont pas fiables d'une manière systématique en raison du manque de dispersion et de la mauvaise description des interactions non locales. Des améliorations notables ont été proposées (fonctionnelle double hybride, à séparation de portée) afin de corriger ces défauts. Cependant, même les méthodes DFT les plus perfectionnées et sophistiquées ne peuvent être utilisées comme méthode de référence. Pour vérifier leur fiabilité, nous les comparons à des méthodes de références fiables (clusters couplées) appliquées à des systèmes de petite taille. La sélection d'une telle fonctionnelle représente un travail long et fastidieux puisque des centaines de fonctionnelles sont parfois testées avant d'obtenir une précision convenable.

Je présenterai tout d'abord les résultats obtenus sur le complexe 1:1 $C_4H_6O_2:H_2O$ par des méthodes CCSD(T)-F12 et MP2 selon des critères énergétiques, géométriques et vibrationnels. Pour obtenir une description rigoureuse de la nature des liaisons chimiques et identifier les sites favorables à la formation de la liaison hydrogène, différentes approches topologiques (QTAIM, ELF, et MESP) ont été utilisées.

Une étude détaillée sur le choix de la fonctionnelle DFT à appliquer au complexe 1:2 est ensuite proposée et discutée suivant les critères géométriques et énergétiques les plus pertinents.

Le dernier chapitre de cette partie portera sur l'analyse des complexes 1:4 à 1:12 à partir d'un traitement explicite des molécules d'eau qui ont été ajoutées par paires dans le but d'atteindre la première couche d'hydratation de la molécule de diacétyle.

Chapitre I : Principes fondamentaux

I.1 Analyse de la structure électronique

En mécanique quantique, le comportement de tout système quantique est gouverné par l'équation de Schrödinger³²:

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (\text{I.1})$$

où \hat{H} représente l'opérateur Hamiltonien (somme de deux opérateurs cinétique \hat{T} et potentiel \hat{V}), E l'énergie du système et $|\Psi\rangle$ la fonction d'onde.

Cette équation ne peut être résolue de manière exacte que dans le cas des systèmes à un électron. Pour tous les autres systèmes, nous sommes obligés de recourir à des approximations pour obtenir des solutions approchées.

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer³³, l'énergie cinétique du noyau \hat{T}_N est supposée nulle :

$$\hat{T}_N = 0 \quad (\text{I.2})$$

Il est alors possible de définir un hamiltonien modifié noté \hat{H}' qui s'exprime de la façon suivante:

$$\hat{H}' = \hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} = \hat{H}_{el} + \hat{V}_{NN} \quad (\text{I.3})$$

Pour calculer l'énergie électronique du système, il suffit de résoudre l'équation suivante :

$$\hat{H}_{el}|\psi_{el}\rangle = E_{el}|\psi_{el}\rangle \quad (\text{I.4})$$

où ψ_{el} représente la fonction d'onde électronique qui dépend explicitement des coordonnées électroniques (r) et de façon paramétrique des coordonnées atomiques (R), $\psi_{el}(r; R)$. Dans une seconde étape, nous introduisons l'approximation des particules indépendantes :

$$\Psi(r_1, r_2) \approx \Phi(r_1) \cdot \Phi(r_2) \quad (\text{I.5})$$

où r_1 et r_2 correspondent aux positions des particules 1 et 2, respectivement. Nous remarquons que cette simplification ne respecte pas le principe de Pauli, selon lequel :

$$\Psi(r_1, r_2) = -\Psi(r_2, r_1) \quad (\text{I.6})$$

I.1.1 Approximation Hartree-Fock

Pour résoudre l'équation de Schrödinger, nous allons utiliser la méthode Hartree-Fock³⁴⁻³⁶ consistant à approximer la fonction d'onde exacte sous la forme d'un déterminant de Slater en accord avec le principe de Pauli :

$$\begin{aligned} \Psi(1, 2, \dots, n) &\approx \phi(1, 2, \dots, n) = \text{DS} \\ &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(1) & \Phi_2(1) & \dots & \Phi_n(1) \\ \Phi_1(2) & \Phi_2(2) & \dots & \Phi_n(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Phi_1(n) & \Phi_2(n) & \dots & \Phi_n(n) \end{vmatrix} = \psi_{HF} \end{aligned} \quad (\text{I.7})$$

où $\Phi_n(n)$ représente une fonction spin-orbitale.

La fonction d'onde exacte Ψ d'un système est approximée par la fonction d'onde Hartree-Fock ψ_{HF} . A l'état fondamental, l'énergie E_0 du système pour la fonction d'onde ψ_{HF} est donnée par :

$$\langle E_0 \rangle = \langle \psi_{HF} | \hat{H}_{el} | \psi_{HF} \rangle \quad (\text{I.8})$$

Pour minimiser l'énergie E_0 , nous allons appliquer la méthode variationnelle. Le problème revient alors à résoudre les équations de type:

$$\hat{F}(1) | \Phi_i(1) \rangle = \varepsilon_i | \Phi_i(1) \rangle \quad (\text{I.9})$$

Nous devons chercher les valeurs propres ε_i de l'opérateur Fock $F(1)$ défini par :

$$\hat{F}(1) = \hat{H}(1) + \sum_i [\hat{J}_i(1) - \hat{K}_i(1)] \quad (\text{I.10})$$

où $\hat{H}(1)$ est l'hamiltonien mono-électronique, $\hat{J}_i(1)$ l'opérateur de Coulomb et $\hat{K}_i(1)$ l'opérateur d'échange.

Les équations de Hartree-Fock, prenant la forme $\hat{F} \Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i$ définissent un ensemble de fonctions vérifiant la condition de minimisation de l'énergie.

L'énergie du système calculée par la méthode Hartree-Fock notée E_{HF} n'est pas l'énergie exacte (E_e). La différence entre ces deux énergies s'appelle l'énergie de corrélation, notée E_c .

$$E_c = E_e - E_{HF} \quad (\text{I.11})$$

Cette erreur systématique de la méthode HF résulte en particulier de la non prise en compte de la corrélation électronique entre les électrons de spin opposé.

Dans le cadre de cette thèse, pour l'étude de complexes hydratés, nous nous focaliserons sur le traitement de la corrélation électronique à partir de deux méthodes : les méthodes perturbatives et celles des clusters couplés.

I.1.2 Méthode post-Hartree Fock

I.1.2.1 Théorie des Perturbations (MP : Møller-Plesset)

La théorie des perturbations de Møller-Plesset³⁷ est une méthode non-variationnelle permettant de traiter la corrélation électronique comme une perturbation $\lambda\hat{P}$. L'approche est possible puisque l'énergie de corrélation est faible par rapport à l'énergie de l'hamiltonien non perturbé H_0 qui s'écrit:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{P} \quad (\text{I.12})$$

En utilisant la méthode de Rayleigh Schrödinger³⁶, les énergies et les fonctions d'ondes sont développées en série de Taylor λ :

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots + \lambda^k E_n^k \quad (\text{I.13})$$

$$\psi_n = \psi_n^0 + \lambda\psi_n^1 + \lambda^2\psi_n^2 + \dots + \lambda^k\psi_n^k \quad (\text{I.14})$$

En développant l'équation de Schrödinger avec les expressions I.13 et I.14, nous obtenons par identification les termes de même ordre λ :

$$H_0\psi_n^0 = E_n^0\psi_n^0 \quad (\text{I.15})$$

$$H_0\psi_n^1 + P\psi_n^0 = E_n^0\psi_n^1 + E_n^1\psi_n^0 \quad (\text{I.16})$$

$$H_0\psi_n^2 + P\psi_n^1 = E_n^0\psi_n^2 + E_n^1\psi_n^1 + E_n^2\psi_n^0 \quad (\text{I.17})$$

De façon générale, l'équation I.12 peut s'écrire sous la forme :

$$H_0\psi_n^k + P\psi_n^{k-1} = E_n^0\psi_n^k + E_n^1\psi_n^{k-1} + E_n^2\psi_n^{k-2} + \dots + E_n^k\psi_n^0 \quad (\text{I.18})$$

Les états propres de H_0 étant normalisés et orthogonaux, l'énergie de perturbation à l'ordre 1 et 2 s'écrivent :

$$E_n^1 = \langle \psi_n^0 | P | \psi_n^0 \rangle \quad (\text{I.19})$$

$$E_n^2 = \langle \psi_n^0 | P | \psi_n^1 \rangle \quad (\text{I.20})$$

De façon générale, l'énergie de perturbation à l'ordre k peut s'écrire sous la forme suivante :

$$E_n^k = \langle \psi_n^0 | P | \psi_n^{k-1} \rangle \quad (\text{I.21})$$

Nous remarquons que, pour déterminer l'énergie à l'ordre k , il suffit de connaître la fonction d'onde à l'ordre $k-1$. Par conséquent, l'expression finale de l'énergie est de la forme :

$$E_n = E_n^0 + \lambda \langle \psi_n^0 | P | \psi_n \rangle \quad (\text{I.22})$$

Nous cherchons maintenant à déterminer la fonction d'onde à l'ordre k :

La fonction d'onde à l'ordre 1 s'écrit :

$$\psi_n^{(1)} = \psi_n^0 + \lambda \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^0 | P | \psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0} \psi_m^0 \quad (\text{I.23})$$

L'expression complète de l'énergie à l'ordre 2 est de la forme :

$$E_n^{(2)} = E_n^0 + \lambda \langle \psi_n^0 | P | \psi_n^0 \rangle + \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_n^0 | P | \psi_m^0 \rangle \langle \psi_m^0 | P | \psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0} \quad (\text{I.24})$$

L'ordre 1 n'est pas intéressant car il est équivalent à la méthode HF. Nous nous limitons à la théorie des perturbations de Moller-Plesset à l'ordre 2 appelée MP2 en raison du coût de calcul acceptable. Une conséquence de la limitation des calculs à l'ordre 2 est une surestimation de la dispersion³⁸.

I.1.2.2 Méthode des clusters couplés (CC : Coupled-Cluster)

La théorie des clusters couplés est une méthode ab initio mono-référence de haute précision permettant une résolution presque exacte de l'équation de Schrödinger.

La fonction d'onde de la théorie des clusters couplés ψ_{CC} peut s'exprimer par l'action d'un opérateur cluster^{39,40} \hat{T} agissant sur la fonction d'onde Hartree-Fock ψ_{HF} de la manière suivante :

$$\psi_{CC} = e^{\hat{T}} \psi_{HF} \quad (\text{I.25})$$

L'opérateur cluster (ou d'excitation) \hat{T} d'un système à n électrons peut s'écrire sous la forme :

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots + \hat{T}_n \quad (\text{I.26})$$

où \hat{T}_1 représente l'opérateur des excitations singulières, \hat{T}_2 celui des excitations doubles, \hat{T}_3 celui des excitations triples et \hat{T}_n celui d'excitations n.

Par ailleurs, le préfacteur exponentiel $e^{\hat{T}}$ peut être développé en série de Taylor :

$$e^{\hat{T}} = 1 + \frac{\hat{T}}{1!} + \frac{\hat{T}^2}{2!} + \frac{\hat{T}^3}{3!} + \dots + \frac{\hat{T}^n}{n!} \quad (\text{I.27})$$

Dans le cas où nous appliquons la méthode des clusters couplés à un système à plusieurs électrons avec l'opérateur simple excitation $\hat{T} = \hat{T}_1$ (CCS), nous obtenons l'expression suivante :

$$e^{\hat{T}} = 1 + \frac{\hat{T}_1}{1!} + \frac{\hat{T}_1^2}{2!} + \frac{\hat{T}_1^3}{3!} + \dots + \frac{\hat{T}_1^n}{n!} \quad (\text{I.28})$$

Où $\frac{\hat{T}_1}{1!}$ représente les simples excitations, et $\frac{\hat{T}_1^2}{2!}$, $\frac{\hat{T}_1^3}{3!}$, ... les termes indirects d'excitations doubles, triples Sur le même principe, nous allons utiliser la méthode CCSD :

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{\hat{T}_1^2}{2} + \frac{\hat{T}_2^2}{2} + \hat{T}_1 \cdot \hat{T}_2 + \dots + \frac{(\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3)^n}{n!} \quad (\text{I.29})$$

où \hat{T}_1 est l'opérateur permettant de calculer les simples excitations, $\hat{T}_2 + \frac{\hat{T}_1^2}{2}$ celles de doubles excitations, $\hat{T}_1 \cdot \hat{T}_2$ celles des triples excitations et $\frac{\hat{T}_2^2}{2}$ celles des quadruples excitations.

De manière générale, nous pouvons exprimer les excitations sous la forme :

$$\hat{T}_1 |\psi_{HF}\rangle = \sum_{i,a} t_i^a \psi_i^a \quad (\text{I.30})$$

$$\hat{T}_2 |\psi_{HF}\rangle = \sum_{\substack{i>j \\ a>b}} t_{ij}^{ab} \psi_{ij}^{ab} \quad (\text{I.31})$$

$$\hat{T}_2^2 |\psi_{HF}\rangle = \sum_{\substack{i>j \\ a>b}} \sum_{\substack{k>l \\ c>d}} t_{ij}^{ab} t_{kl}^{cd} \psi_{ijkl}^{abcd} \quad (\text{I.32})$$

Les indices i et j (k et l) correspondent aux orbitales occupées, a et b (c et d) aux orbitales inoccupées. Quant à t_i^a et t_{ij}^{ab} , ils représentent respectivement les amplitudes simples et doubles.

A cause du temps de calcul prohibitif, on s'arrête en général aux doubles excitations. Pour améliorer la précision de nos résultats, on ajoute les excitations triples à l'aide de la théorie des perturbations: méthode CCSD(T).

La méthode CCSD(T) permet de décrire correctement des complexes moléculaires seulement de petites tailles (< 10 atomes)³⁸ comme par exemple CO₂-H₂O⁴¹, HCl-H₂O⁴² et (H₂O)₃²¹.

Une méthode simplifiée de type CCSD(T) applicable aux systèmes de plus grande taille (20-50 atomes) a été récemment proposée par J. Werner : il s'agit de la méthode CCSD(T)-F12⁴³. Le temps de convergence peut être amélioré en incluant des termes dans la fonction d'onde qui dépendent uniquement des distances inter-électroniques. Il a été montré qu'avec une base triple zeta, les énergies de corrélation et les énergies de réaction calculées avec l'approche CCSD(T)-F12 sont aussi précises qu'avec la méthode CCSD(T) traditionnelle avec une base quintuple- ζ ⁴⁴. En particulier, il a été démontré que l'erreur moyenne sur l'énergie d'interaction obtenue au niveau CCSD(T)-F12/Aug-cc-pVDZ pour un ensemble de 22 complexes à liaison hydrogène est seulement de 0,5 kJ/mol⁴⁵.

I.1.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional Theory)

Les méthodes DFT reposent sur les travaux de Fermi et Thomas élaborés dans les années 1920^{46,46}. Dans le formalisme DFT, toute grandeur physico-chimique, et en particulier l'énergie, est une fonctionnelle de la densité électronique. Contrairement aux méthodes ab

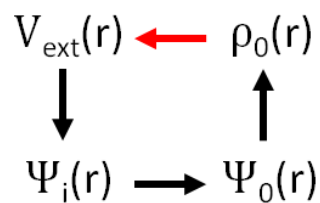
initio qui utilisent une fonction d'onde dépendant des $3N$ coordonnées de l'espace pour un système à N électrons, la fonction densité électronique dépend seulement des 3 coordonnées de l'espace. Cette caractéristique propre aux méthodes DFT présente l'avantage de réduire considérablement les coûts de calculs et rend possible par conséquent l'étude de complexes de grande taille.

L'intégration de la densité électronique sur l'espace total V donne le nombre total d'électrons N :

$$N = \int \rho(r) dV \quad (\text{I.33})$$

Hohenberg et Kohn ont formulé deux théorèmes⁴⁷ qui ont révolutionné l'approche de Thomas-Fermi, en éliminant les défauts majeurs de ce modèle.

Théorème 1 : Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}[r]$, le potentiel est univoquement déterminé, à une constante additive près, par la densité électronique ρ_0 dans son état fondamental.



Théorème 2 : En appliquant un principe variationnel sur l'énergie il existe une fonctionnelle de la densité $E[\rho]$ minimisant l'énergie du système à l'état fondamental $E[\rho_0]$.

D'après les deux théorèmes d'Hohenberg et Kohn pour l'état fondamental non dégénéré, la fonctionnelle d'énergie $E[\rho]$ s'exprime par :

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{I.34})$$

où $T[\rho]$ et $V_{ee}[\rho]$ représentent respectivement la fonctionnelle d'énergie cinétique et le potentiel d'interaction. Dans le formalisme Kohn-Sham, l'énergie totale s'écrit alors :

$$E_{DFT}[\rho] = T_s[\rho] + E_{Ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (\text{I.35})$$

L'énergie E_{DFT} pourrait atteindre l'énergie exacte si et seulement si le terme E_{xc} (énergie d'échange-corrélation) était connue exactement. Ce dernier n'est connu que de façon approximative.

Dans la pratique E_{xc} se divise en deux termes : échange (E_x) et corrélation (E_c). Le Tableau I-1 regroupe diverses fonctionnelles actuellement disponibles.

Classe de fonctionnelle et Acronyme	Variables des E_{xc}	Représentation	E_x	E_c	Exemples	
Local Density Approximation LDA (Local Spin Density Approximation LSDA)	(r)	Densité locale	S	VWN	SVWN	
Generalized Gradient Approximation GGA	(r), $\nabla(\)$	Prise en compte des variations de la densité en un point	Semi empirique	B88	LYP	BLYP
			Non empirique	PW91	PW91	PW91PW91
Méta - Generalized Gradient Approximation Méta-GGA	(r), $\nabla(\)$, $\nabla^2(\)$, $\tau(r)$	Amélioration de la précision	Non empirique et Semi empirique	TPSS	TPSS, B95	TPSSTPSS, TPSSB95

Tableau I-1: Les diverses approximations de la fonctionnelle DFT

A partir de ces approximations, d'autres fonctionnelles dites *hybrides* ont été développées. Les différentes familles de fonctionnelles sont présentées dans le Tableau I-2.

Type de fonctionnelles	$E_{xc} =$	Exemple
pure	$E_X^{DF} + E_C^{DF}$	BLYP M11L
Simple hybride	$(1 - a)E_X^{DF} + aE_X^{HF} + E_C^{DF}$	B3LYP
Double hybride	$(1 - a)E_X^{DF} + aE_X^{HF} + (1 - b)E_C^{DF} + bE_X^{P-HF}$	B2PLYP
Hybride à séparation de portée	$E_X^{LR,HF} + E_X^{SR,DF} + E_C^{DF}$	ωB97 LC-PBE
	$E_X^{LR,HF} + aE_X^{SR,HF} + E_X^{SR,DF} + E_C^{DF}$	ωB97X
Dispersion	$E_{xc}^{DFT} + E_{Disp}$	ωB97XD B2PLYPD

Tableau I-2: Les différentes familles de la fonctionnelle DFT

I.2 Analyse des interactions intermoléculaires

I.2.1 Approche énergétique

I.2.1.1 Approche de la Supermolécule

Nous considérons un système global AB constitué de deux sous-systèmes A et B en interaction. L'énergie d'interaction ΔE_l s'exprime par la relation suivante :

$$\Delta E_l = E(AB) - [E(A) + E(B)] \quad (I.36)$$

où l'énergie de l'espèce X dans sa géométrie optimisée est représentée par $E(X)$. Nous précisons que l'optimisation doit être effectuée au même niveau de calcul pour le système global et ses deux sous-systèmes.

Cette énergie d'interaction peut être obtenue avec les méthodes post-HF (MP2, CCSD(T), ...) et les méthodes DFT (B3LYP, Ω B97X, ...). Ces différentes méthodes peuvent être combinées avec plusieurs types de base atomique que l'on peut séparer en deux familles couramment utilisées :

- Les bases de Pople⁴⁸ prenant en compte les phénomènes de polarisation et de diffusion peuvent être de type :
 - 6-311++G(d,p)
 - 6-311++G(2d,2p)
- Les bases de Dunning⁴⁹:
 - aug-cc-pVDZ (noté habituellement par l'acronyme AVDZ)
 - aug-cc-pVTZ (noté habituellement par l'acronyme AVTZ)

I.2.1.2 Méthode SAPT

D'après la théorie de la polarisation⁵⁰, nous considérons deux molécules A et B à l'état isolé. Lorsque ces deux molécules sont suffisamment proches l'une de l'autre, elles peuvent interagir entre elles. L'énergie de cette interaction intermoléculaire, étant très faible devant celle des deux monomères, peut être traitée comme une perturbation à travers la théorie de la polarisation basée sur la théorie de la perturbation de Rayleigh-Schrödinger (RS).

L'Hamiltonien total de ce système :

$$H = H_A + H_B + \lambda P \quad (\text{I.37})$$

L'énergie d'interaction entre nos deux monomères s'exprime comme la somme des contributions électrostatique, inductive et dispersive ou comme la somme des énergies de polarisations à l'ordre 1 et 2 :

$$E_{int} = E_{elec} + (E_{ind} + E_{disp}) = E_{pol}^{(1)} + E_{pol}^{(2)} \quad (\text{I.38})$$

Le développement des énergies de polarisation d'ordre supérieur à deux conduit au phénomène d'hyperpolarisation.

Pour évaluer les contributions des différentes interactions à courte et moyenne distance, nous utiliserons l'approche de la Théorie des perturbations à symétrie adaptée^{50,51} (en anglais Symmetry-Adapted Perturbation Theory, SAPT). Elle permet de décomposer l'énergie d'interaction entre deux entités en quatre contributions électrostatique, inductive, dispersive et d'échange. Les trois premières contributions sont dues à des effets de polarisation tandis que le terme d'échange provient de la nécessité de corriger deux problèmes issus de la théorie de la polarisation: le non-respect du principe de Pauli et la répulsion électronique.

$$E_{int} = E_{elec} + E_{ind} + E_{disp} + E_{ech} \quad (I.39)$$

Il faut souligner que l'énergie d'interaction calculée par cette approche :

- ne rencontre pas de problème lié à la BSSE (Basis Set Superposition Error)
- n'est pas calculée suivant la géométrie relaxée des deux monomères (comme dans l'approche de "supermolécule"), mais suivant la géométrie perturbée dans le complexe.

I.2.2 Approche topologique

L'approche topologique basée sur l'analyse de fonctions locales permet de localiser les interactions dans l'espace réel de la molécule. Selon la fonction locale choisie, nous distinguons trois types de partition de l'espace moléculaire :

- en atome topologique dans la théorie quantique des atomes dans les molécules (en anglais QTAIM : Quantum Theory Atoms In Molecules)¹⁰, utilisant la densité électronique,
- en bassin de liaison dans la méthode topologique ELF (Electron Localization Function)⁵² basée sur la fonction locale de l'appariement,
- en région de potentiel électrostatique dans la méthode MESP (Molecular ElectroStatic Potential)⁵³.

Sur la Figure I-1 sont regroupées les caractéristiques des méthodes topologiques AIM, ELF et MESP basées sur la théorie des systèmes dynamiques gradients⁵⁴.

AIM	
➤	Fonction locale : Densité électronique
➤	Propriétés spécifiques : Bassin atomique
➤	Points critiques :
•	BCP : Bond Critical Point
•	RCP : Ring Critical Point
•	CCP : Cage Critical Point
➤	Identification de la liaison hydrogène (LH) ⁹ :
•	(1) Densité de charge au point critique comprise dans l'intervalle 0,002-0,035 au
•	(2) Laplacien de la densité de charge au point critique compris dans l'intervalle 0,024-0,139 au
•	(3) Pénétration mutuelle de l'atome d'hydrogène et de l'accepteur
•	(4) Perte de charge nette de l'atome d'hydrogène
•	(5) Déstabilisation énergétique de l'atome d'hydrogène
•	(6) Diminution du moment dipolaire de l'atome d'hydrogène
•	(7) Diminution du volume de l'atome d'hydrogène
➤	Classification de la liaison hydrogène (LH) ⁵⁵ :
•	$\rho < 0$ et $H_c < 0$ ➔ LH covalente
•	$\rho > 0$ et $H_c < 0$ ➔ LH partiellement covalente
•	$\rho > 0$ et $H_c > 0$ ➔ LH non-covalente

ELF

- Fonction locale : Localisation électronique
- Propriétés spécifiques : Bassin d'Appariement électronique
 - Bassin monosynaptique (paires libres)
 - Bassin dysynaptique (liaison covalente dans le modèle de Lewis)
 - Bassin polysynaptique (liaison chimique faisant intervenir plusieurs centres atomiques)
- Identification de la liaison hydrogène (LH)¹¹: Bassin de valence protoné ayant une séparatrice avec un autre bassin de valence ne participant pas à la même couche de valence atomique (H..B)
- Classification de la liaison hydrogène (LH)¹¹: Indice de la bifurcation Cœur-Valence (CVB)
 - Pour un complexe $A - H \cdots B$, nous avons : $CVB = \eta_{CV}(A - H) - \eta_{VV}(AH \cdots B)$
 - $CVB > 0$: complexe à LH de force faible
 - $CVB < 0$: complexe à LH de force moyenne (ou forte)

MESP

- Fonction locale : Potentiel électrostatique
- Propriétés spécifiques :
 - σ -hole⁵⁶
 - π -hole⁵⁷

Figure I-1 : Représentation schématique des caractéristiques des méthodes AIM, ELF et MESP. Le terme H_c représente la densité d'énergie électronique totale (c'est-à-dire la somme de la densité d'énergie électronique potentielle et la densité d'énergie électronique cinétique).

Chapitre II : Complexe diacétyle:eau

II.1 Introduction

Les interactions non covalentes en général et les interactions à liaison hydrogène en particulier jouent un rôle fondamental dans de nombreux phénomènes biochimiques catalytiques et atmosphériques⁵⁸⁻⁶³. C'est sans doute l'une des raisons pour laquelle des efforts constants ont été entrepris par de nombreux chercheurs afin de mieux caractériser de telles interactions depuis la première apparition du terme de liaison hydrogène^{12,64-66} dans la littérature durant les années 1920.

Un complexe à liaison hydrogène, représenté par X-H...Y (X-H étant la liaison donneur de proton et Y l'atome accepteur de proton), est généralement caractérisé par les quatre paramètres suivants :

➤ *Les paramètres énergétiques*

Les énergies d'interaction et de dissociation peuvent être calculées par deux méthodes différentes : la méthode SAPT⁵⁰ et celle de la supermolécule⁶⁶.

La méthode SAPT calcule l'énergie d'interaction en la décomposant en contributions électrostatique, d'induction et de dispersion.

$$E_{int} = E_{elec} + E_{ind} + E_{disp} \quad \text{II.1}$$

Dans la méthode de la supermolécule, l'énergie de dissociation s'obtient par différence entre l'énergie du complexe et celles des monomères.

$$D_e = [E_{AB} - (E_A + E_B)] \quad \text{II.2}$$

➤ *Les paramètres géométriques*

Les longueurs de liaisons intramoléculaire X-H et intermoléculaire H...Y sont les caractéristiques géométriques de la liaison hydrogène. Nous notons que la distance intermoléculaire H...Y est en règle générale inférieure à la somme de rayons de van der Waals des deux atomes H et Y. Un angle X-H...Y proche de 180° est également un indicateur de la présence d'une liaison hydrogène. Cette dernière caractéristique est souvent attribuée à la directionnalité de la liaison hydrogène. Cependant, des déviations angulaires peuvent apparaître en présence de liaison secondaire et/ou d'interaction de nature dispersive⁶⁷. Cette déviation angulaire n'est à ce jour expliquée que de manière qualitative. Il serait intéressant de pouvoir expliquer d'une manière plutôt quantitative la déviation angulaire $\widehat{XH \cdots Y} < 180^\circ$.

➤ *Les paramètres vibrationnels*

La formation d'une liaison hydrogène de type X-H...Y entre deux molécules s'accompagne d'un décalage en fréquence du mode d'élongation XH de l'espèce

donneur de proton. Généralement la liaison XH est affaiblie dans le complexe, ce qui se traduit par un décalage de la fréquence d'élongation XH dans le complexe vers le rouge par rapport à celle du monomère (décalage d'une dizaine à quelques centaines de cm^{-1} comme par exemple dans le dimère d'eau).

Il est cependant à noter que certaines liaisons hydrogène peuvent avoir leur fréquence de vibration X-H décalée vers le bleu (par exemple dans $\text{CH}\cdots\text{O}$, $\text{CH}\cdots\text{N}$, $\text{CH}\cdots\pi$). On parle de *liaison hydrogène impropre*.

La formation de la liaison hydrogène se manifeste également par l'apparition de modes intermoléculaires (modes d'élongation, de bascule, de cisaillement, de libration et de torsion).

La prédiction théorique des fréquences de vibration a lieu souvent dans le cadre de l'approximation harmonique. Pour obtenir des résultats comparables aux données expérimentales, il est nécessaire d'introduire dans le calcul théorique l'effet de l'anharmonicité. Dans certains systèmes à liaison hydrogène, la contribution anharmonique peut représenter jusqu'à 50% de la fréquence harmonique⁶⁸.

➤ *Les paramètres topologiques*

La prévalence de la nature électrostatique de cette interaction a motivé Politzer^{69,70}, Clark⁵⁶ et Grabowski^{55,71}, à développer une approche basée sur le potentiel électrostatique moléculaire. Ils introduisent le concept de « σ - et π -holes » pour rationaliser la directionnalité de ces interactions⁵³.

Les approches topologiques de la liaison chimique (QTAIM^{10,72} et ELF^{52,73-75}) permettent également une caractérisation précise de ces interactions^{11,76,77}.

La connaissance de ces quatre familles de paramètres aboutit à une description appropriée des interactions non-covalentes^{78,79}.

II.2 Elaboration d'une stratégie

Legon et Millen ont mis au point trois règles^{80,81} permettant d'observer la géométrie d'un complexe à liaison hydrogène $\text{X-H}\cdots\text{Y}$:

- Lorsque la base Y possède un doublet libre d'électrons (DLE), la formation d'une liaison hydrogène entraîne l'alignement suivant l'axe X-H-DLE-Y.
- En présence d'électrons π sur la base Y, il est possible qu'une liaison hydrogène se forme entre H-X et la densité π .
- Lorsque la base Y possède à la fois des doublets libres et des électrons π , la géométrie est imposée par les doublets libres.

Ces règles empiriques ont fait l'objet d'études critiques dans la littérature⁸². Cependant, leur utilité et leur validité ont été justifiées par une étude topologique⁸³.

L'un des objectifs de ma thèse a été de proposer et de développer une approche méthodologique pour l'identification et la caractérisation des isomères les plus stables du complexe 1:1 du diacétyle:eau. La Figure II-1 résume les différentes étapes de cette approche.

proton. Sur la molécule de diacétyle, la région V_{\max} centrée sur le carbone du groupement carbonyle est caractéristique d'un site électrophile.

L'ensemble des sites donneur de proton (DP), accepteur de proton (AP), et électrophiles (E) sont représentés sur la Figure II-3 pour les deux monomères $C_4H_6O_2$ et H_2O .

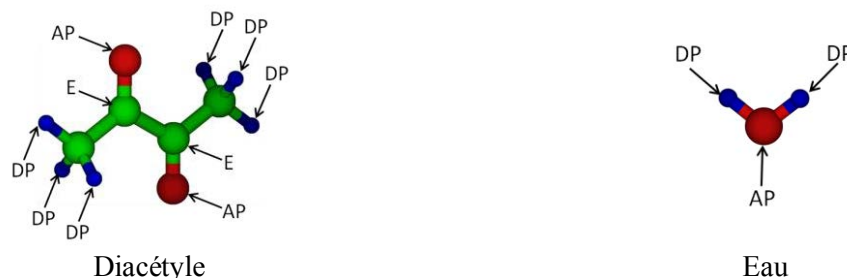


Figure II-3 : Les différents sites disponibles sur les molécules de diacétyle et d'eau pour un processus d'hydratation (AP : accepteur de proton, DP : donneur de proton, E : électrophile).

Cette caractérisation préliminaire simple suggère qu'en plus de la formation de liaisons hydrogènes classiques, un complexe dû à la formation de liaison « π -hole » peut être attendu.

L'analyse et les prédictions structurales obtenues par l'approche MESP sont confirmées et complétées par l'approche topologique ELF.

En plus des bassins d'hydrogène tracés en cyan, les figures du Tableau II-1 permettent l'identification des domaines irréductibles. Ici, plusieurs figures sont nécessaires pour décrire totalement la fonction ELF à la surface de la molécule de diacétyle. En effet, quand la valeur de la fonction ELF est basse, des domaines déficitaires d'électrons appariés peuvent être identifiés sur les atomes de carbone du groupement carbonyle (sites électrophiles). D'une façon complémentaire, des domaines avec des valeurs élevées de la fonction ELF sont utiles pour la localisation de domaines riches en électrons appariés sur les atomes d'oxygène du groupement carbonyle (sites nucléophiles).

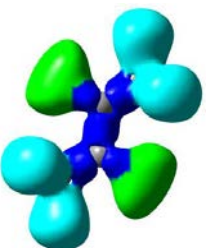
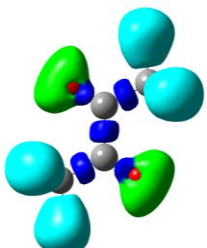
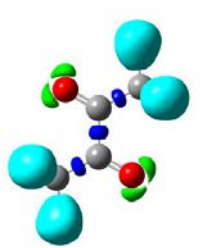
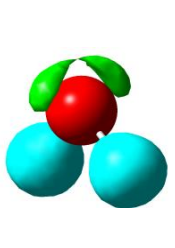
Molécule de Diacétyle			Molécule d'eau
			
ELF = 0,55	0,75	0,89	0,90

Tableau II-1: Caractérisation des bassins irréductibles ELF sur les molécules de diacétyle et d'eau. Selon la valeur de la fonction ELF, des domaines nucléophiles et électrophiles peuvent être identifiés. Les fichiers wfn utilisés pour ces analyses sont issus d'un calcul au niveau MP2/AVTZ.

En complément, la méthode QTAIM peut être utilisée. Pour plus de détails, nous pouvons nous référer à l'article⁸⁵ « Topological insights into the 1/1 diacetyl/water complex gained using a new methodological approach » par D. Dargent et coll..

II.3 Etude du complexe 1:1 C₄H₆O₂:H₂O

En suivant la démarche préliminaire impliquant seulement les deux monomères, exposée dans la section précédente, nous avons trois isomères à étudier dans le cadre du complexe C₄H₆O₂:H₂O :

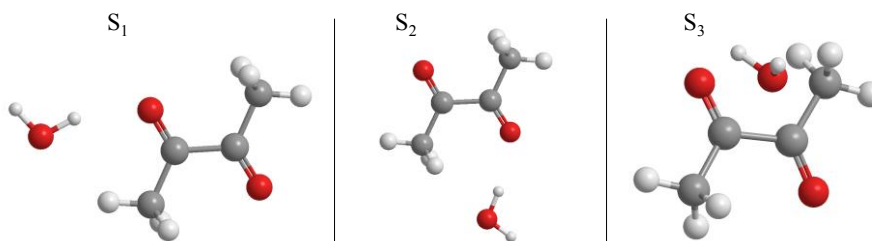


Figure II-4: Trois isomères possibles pour le complexe 1:1 C₄H₆O₂:H₂O.

Pour l'isomère S1 (Figure II-4), la molécule d'eau s'insère dans le plan du diacétyle entre le groupement carbonyle et le groupement méthyle le plus proche. Pour l'isomère S2, la molécule d'eau s'insère dans le plan du diacétyle entre le groupement carbonyle et le groupement méthyle le plus éloigné. Pour l'isomère S3, la molécule d'eau se positionne perpendiculairement au plan du diacétyle, (parallèle au groupement carbonyle) où l'atome d'oxygène de l'eau (nucléophile) est situé en face du carbone du groupement carbonyle (électrophile) et où l'atome d'hydrogène de l'eau est face à l'atome d'oxygène du groupement carbonyle.

Les calculs d'optimisations de géométrie réalisés avec la méthode MP2 couplée à une base triple zéta de Dunning (Aug-cc-pvtz ou AVTZ) confirment l'existence de trois isomères distincts, nommés S1, S2, S3. Ce résultat a été vérifié par notre méthode de référence : CCSD(T)-F12/Aug-cc-pvdz (ou AVDZ).

II.3.1 Analyse énergétique

L'ensemble des résultats énergétiques du complexe 1:1 sont regroupés dans le Tableau II-2.

Espèces	CCSD(T)-F12/AVDZ		MP2/AVTZ			
	E(u.a.)	D _e (kJ/mol)	E(u.a.)	E(ZPE) (u.a.)	D _e (kJ/mol)	D ₀ (kJ/mol)
C ₄ H ₆ O ₂	-306,052837		-305,937863	-305,844044		
H ₂ O	-76,352164		-76,328992	-76,307582		
S ₁	-382,414365	-24,6	-382,276258	-382,158303	-24,7	-17,5
S ₂	-382,414400	-24,7	-382,276301	-382,158281	-24,8	-17,5
S ₃	-382,413240	-21,6	-382,275166	-382,157805	-21,8	-16,2

Tableau II-2: Energies totales (E), énergies de liaison (D_e) et énergies de liaison corrigées de la ZPE (D₀) associées aux isomères S₁, S₂ et S₃, calculées selon deux niveaux de théorie du complexe 1:1 C₄H₆O₂:H₂O.

Nous considérons que l'énergie de dissociation D_e obtenue par la méthode CCSDT-F12/AVDZ constitue la valeur de référence. Nous constatons que les énergies de dissociation

(D_e) calculées avec la méthode MP2/AVTZ sont en très bon accord avec la méthode de référence, ce qui valide complètement les énergies D_0 calculées au niveau MP2/AVTZ.

Comme le montrent les énergies de dissociation corrigées de la ZPE, les trois isomères peuvent être considérés comme iso-énergétiques ($D_0 \approx 17$ kJ/mol). Ces isomères peuvent être classés dans la famille des complexes à liaison hydrogène de force moyenne.

Afin d'apporter une analyse énergétique plus détaillée, nous regroupons les données obtenues par l'approche SAPT dans le Tableau II-3.

	S ₁	S ₂	S ₃	(H ₂ O) ₂
E_{elst} (kJ/mol)	-39,8	-36,8	-28,8	-35,2
E_{exch} (kJ/mol)	+47,0	+43,6	+33,6	+37,5
E_{ind} (kJ/mol)	-6,9	-6,3	-3,4	-5,6
E_{disp} (kJ/mol)	-13,5	-13,7	-14,1	-8,4
$E_{\text{SAPT}} = \Sigma E_i$ (kJ/mol)	-13,2	-13,3	-12,6	-11,6
D_e corrigée (kJ/mol)	-17,6	-17,2	-14,5	-15,5
$E_{\text{disp}} / E_{\text{elst}}$	34%	37%	49%	24%

Tableau II-3 : Décomposition SAPT de l'énergie d'interaction (kJ/mol) des trois isomères du complexe $C_4H_6O_2:H_2O$ et du dimère d'eau au niveau SAPT-PBE0/6-311++G(2d,2p) à partir des géométries calculées au niveau MP2/aug-cc-pvtz.

Une étude attentive des résultats présentés dans le Tableau II-3 nous permet d'observer que :

- l'énergie de dissociation calculée avec l'approche SAPT est en accord avec nos résultats MP2 corrigés de la ZPE (Tableau II-2),
- la somme des contributions attractives permet la stabilisation énergétique des trois isomères malgré la présence d'une forte contribution répulsive,
- la décomposition de l'énergie d'interaction en quatre composantes physiques indique que pour chacun des trois isomères :
 - la contribution électrostatique est majoritaire parmi les trois contributions attractives,
 - la contribution attractive majoritaire (contribution électrostatique) ne suffit pas à contrebalancer la contribution répulsive (contribution d'échange),
 - le terme électrostatique est d'environ 25% plus faible dans l'isomère S3 que dans les deux autres isomères (S1 et S2),
 - le terme d'induction est la contribution attractive la plus faible,
 - le terme d'induction est d'environ 50% plus faible dans l'isomère S3 que dans les deux autres isomères (S1 et S2),
 - la contribution de l'énergie de dispersion (≈ 13 -14 kJ/mol) est sensiblement identique dans les trois isomères et constitue la seconde contribution attractive,
 - le rapport entre les énergies de dispersion et d'induction est supérieur à 100%,

- le rapport entre les énergies de dispersion et électrostatique est d'environ 30% pour les isomères S1 et S2, et d'environ 50% pour l'isomère S3,
- la stabilité de chaque isomère est principalement due à la contribution de dispersion, car la somme des énergies (valeur absolue) d'induction et électrostatiques (46,7, 43,1 et 33,2 kJ/mol) est toujours inférieure à l'énergie d'échange (47, 43,6 et 33,6 kJ/mol).

La Figure II-5 rend compte visuellement de l'importance de chaque contribution énergétique pour les quatre espèces étudiées.

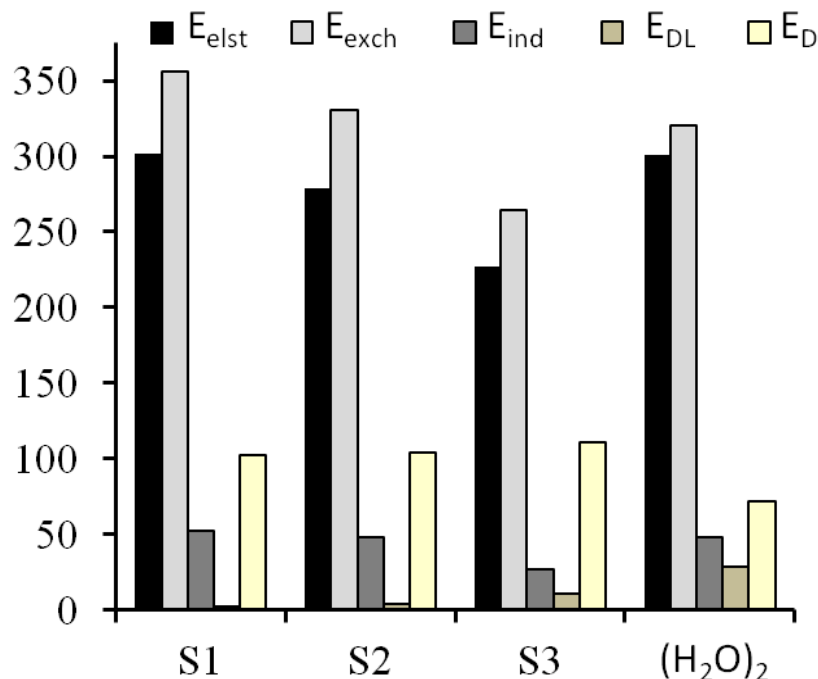


Figure II-5 : Valeurs absolues du pourcentage des contributions des énergies totales de stabilisation des dimères au minimum de la courbe E_{SAPT} . A titre de comparaison, en plus des valeurs pour les isomères S₁, S₂ et S₃, les valeurs correspondantes pour le dimère d'eau sont données.

Cette comparaison rapide et qualitative nous permet d'anticiper que les fonctionnelles dépourvues de contribution dispersive (B3LYP par exemple) décrivant plus ou moins correctement le dimère d'eau ne seront pas capables de retranscrire une géométrie de type S3. Cet aspect sera discuté en détail dans le cas du complexe 1:2 dans la section III.2.

II.3.2 Analyse géométrique

Les paramètres géométriques impliqués dans l'interaction non-covalente des trois isomères du complexe 1:1 calculés avec la méthode de référence, CCSD(T)-F12/AVDZ, sont reportés sur la Figure II-6.

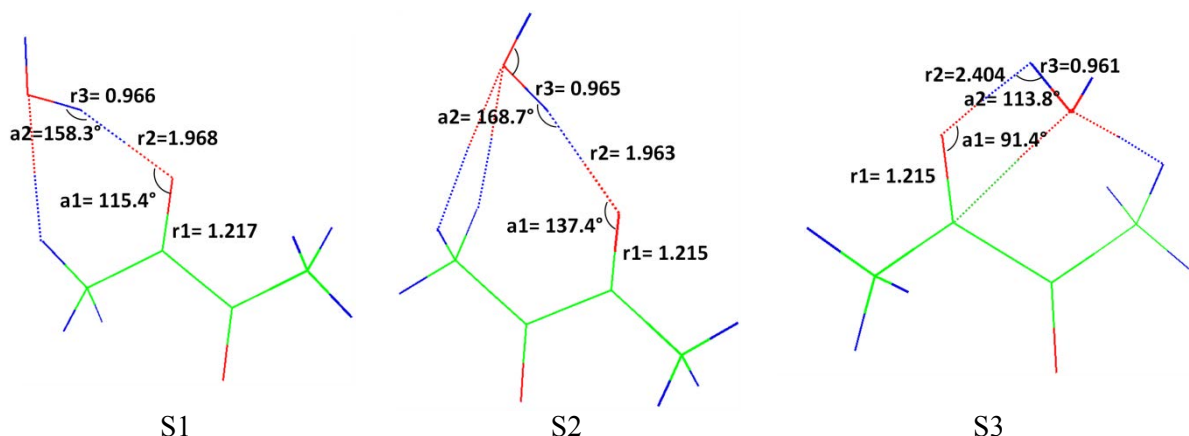


Figure II-6 : Paramètres géométriques (distances en Å) des trois isomères du complexe 1:1 obtenus au niveau CCSDT-F12/AVDZ

Nous précisons que les paramètres géométriques sélectionnés (Figure II-6) sont :

- la distance intramoléculaire du groupement carbonyle : r1,
- la distance intermoléculaire entre l'oxygène du groupement carbonyle CO et l'hydrogène du groupement hydroxyle OH : r2,
- la distance intramoléculaire OH du groupement hydroxyle engagé dans une interaction intermoléculaire avec l'oxygène du groupement carbonyle CO : r3,
- les angles intermoléculaires entre l'eau et le diacétyl (2 paramètres).

Le Tableau II-4 résume les paramètres géométriques indiqués sur la Figure II-6.

	Comparaison entre S1, S2 et S3				
	r1 (Å)	r2 (Å)	r3 (Å)	a1 (°)	a2 (°)
S1	1,217	1,968	0,966	115,4	158,3
S2	1,215	1,963	0,965	137,4	168,7
S3	1,215	2,404	0,961	91,4	113,8

Tableau II-4: Paramètres géométriques calculés avec la méthode CCSD(T)-F12/AVDZ pour les structures S1, S2 et S3 présentées à la Figure II-6.

Nous pouvons constater que la distance "r1" varie très peu d'un isomère à l'autre allant de 1,215 Å à 1,217 Å ($r1 = 0,002$ Å). Dans la limite de la précision de nos calculs ($\delta r = 0,01$ Å), nous considérons que la distance CO reste pratiquement inchangée. Le même constat reste valable pour la distance intramoléculaire "r3" qui varie très peu d'un isomère à l'autre ($r3 = 0,005$ Å).

Par contre, la distance intermoléculaire "r2" varie fortement de 1,963 à 2,404 Å, suivant l'isomère considéré soit un écart maximal de 0,441 Å qui est donc hautement significatif. Si dans le cas des seuls isomères S1 et S2, la variation de "r2" n'est pas significative ($r2 = 0,005$ Å), elle est en revanche significative dans le cas de l'isomère S3.

Les variations de l'angle "a1" sont significatives d'un isomère à l'autre, puisqu'elles sont supérieures à la précision de nos calculs (10°).

La variation de l'angle "a2" entre les deux isomères S1 et S2 est à la limite de notre précision ($a_2 = 10,4^\circ$). En revanche une valeur significativement différente est obtenue pour l'isomère S3, avec des variations de $44,5^\circ$ et $54,9^\circ$, par rapport à S1 et S2, respectivement.

En comparant les deux distances "r1" et "r3" des isomères à celles des monomères ($r_1 = 1,213$ et $r_3 = 0,959$ Å), nous observons que la formation du complexe a pour conséquence d'allonger les distances "r1" et "r3" de $0,002$ à $0,004$ Å et de $0,002$ à $0,007$ Å, respectivement.

II.3.3 Analyse vibrationnelle

Nous concentrons notre analyse vibrationnelle sur l'étude des données obtenues au niveau de calcul MP2/AVTZ pour lequel nous disposons de fréquences de vibration harmoniques et anharmoniques.

Les trois isomères du complexe 1:1 comportent tous 39 modes de vibrations : deux modes de vibrations intramoléculaires OH dit libre (ν_{OHf}) et lié (ν_{OHb}) et un mode de déformation angulaire HOH correspondant aux modes de vibration de l'eau ainsi que les 30 modes de vibration du diacétyle, et six modes de vibrations intermoléculaires.

Nous ne considérons par la suite que les fréquences vibrationnelles d'intensité supérieur à 35 km/mol. Les fréquences vibrationnelles harmoniques (ω) et anharmoniques (ν) ainsi que leurs intensités infrarouges (I_{IR}) calculées avec la méthode MP2/AVTZ sont rassemblées dans le Tableau II-5.

Région	Modes	S1		S2		S3	
		$\omega(I_{IR})$	ν	$\omega(I_{IR})$	ν	$\omega(I_{IR})$	ν
Inter	ν_f	102(118)	14	153(110)	140	159(113)	138
	ν_B	370(129)	315	326(143)	296	238(72)	208
	ν_b	541(60)	478	527(60)	407	309(46)	231
$C_4H_6O_2$	$\delta_{diacétyle0}$	255(50)	247	-	-	-	-
	$\delta_{diacétyle1}$	548(37)	545	546(39)	542	541(42)	537
	γCH_3	1154(60)	1126	1152(60)	1125	1150(63)	1121
	δCH_3	1398(58)	1358	1396(60)	1361	1391(63)	1350
	ν_{COb}	1730(67)	1692	1735(160)	1701	-	-
	$\nu_{COf}(CO_{as})$	1736(98)	1703	-	-	1737(151)	1706
H_2O	δ_{HOH}	1645(90)	1594	1646(62)	1593	1620(133)	1577
	ν_{OHb}	3701(334)	3548	3731(298)	3582	-	-
	$\nu_{OHf}(\nu_{OHas})$	3911(135)	3733	3911(151)	3737	3924(90)	3742

Tableau II-5: Fréquences vibrationnelles (en cm^{-1}) calculées avec la méthode MP2/AVTZ. Les intensités infrarouge (en km/mol) sont reportées entre parenthèse.

Les fréquences reportées dans le Tableau II-5 sont situées dans deux régions spectrales: le lointain IR pour les modes intermoléculaires et plusieurs modes intramoléculaires du diacétyle et le moyen IR pour les modes intramoléculaires des deux monomères. D'après ce tableau nous constatons que les trois zones du complexe 1:1 ont a priori des modes de vibrations suffisamment intenses pour être observées expérimentalement.

Une autre information utile pour l'attribution des bandes observées expérimentalement est le décalage en fréquence des trois isomères par rapport aux deux monomères. Le Tableau II-6 regroupe ces décalages ($\delta\nu$).

Modes	H ₂ O		C ₄ H ₆ O ₂		S1	S2	S3
	$\omega(I_{IR})$	ν	$\omega(I_{IR})$	ν	$\delta\nu$	$\delta\nu$	$\delta\nu$
$\delta_{\text{diacétyle0}}$	-	-	238(16)	255	-8	-	-
$\delta_{\text{diacétyle1}}$	-	-	539(39)	535	+10	+7	+2
γCH_3	-	-	1147(67)	1120	+6	+5	+1
δCH_3	-	-	1395(58)	1353	+5	+8	-3
$\nu_{\text{COb}}(\text{COs})$	-	-	1733(0)	1696	-4	+5	-
$\nu_{\text{COf}}(\text{COas})$	-	-	1736(166)	1703	-2	-	+3
δ_{HOH}	1628(72)	1578	-	-	+16	+15	-1
ν_{OHb}	3822(0)	3654	-	-	-106	-92	-
$\nu_{\text{OHf}}(\nu_{\text{OHas}})$	3948(75)	3768	-	-	-35	-31	-26

Tableau II-6 : Décalage en fréquence anharmonique des 9 modes intramoléculaires perturbés des trois isomères par rapport aux deux monomères (en cm⁻¹).

Malgré leur forte intensité, certain modes ne peuvent pas être discriminants pour l'identification des isomères : l'élongation du groupement carbonyle est l'exemple le plus significatif, le décalage en fréquences n'étant pas assez important.

L'identification des isomères pourrait être compliquée par des zones denses en bandes d'agrégats d'eau et/ou de diacétyle. Le recours aux décalages de fréquences par substitutions isotopiques pourrait nous apporter des informations supplémentaires très utiles.

Chapitre III : Complexe diacétyle:(eau)₂

III.1 Etude du complexe 1:2 au niveau MP2/AVDZ

III.1.1 Différentes structures d'équilibre : aspect énergétique

La méthode MP2 a pour particularité de surestimer la dispersion³⁸, ce qui peut expliquer la facilité à optimiser la structure S3. En effet une géométrie de départ optimisée à un niveau de calcul MP2 même plus éloignée de l'isomère S3 converge plus facilement vers la structure S3 que les méthodes DFT, comme nous le verrons plus tard.

La Figure III-1 rappelle les trois structures iso-énergétiques du complexe 1:1 les plus stables, à savoir S1, S2 et S3.

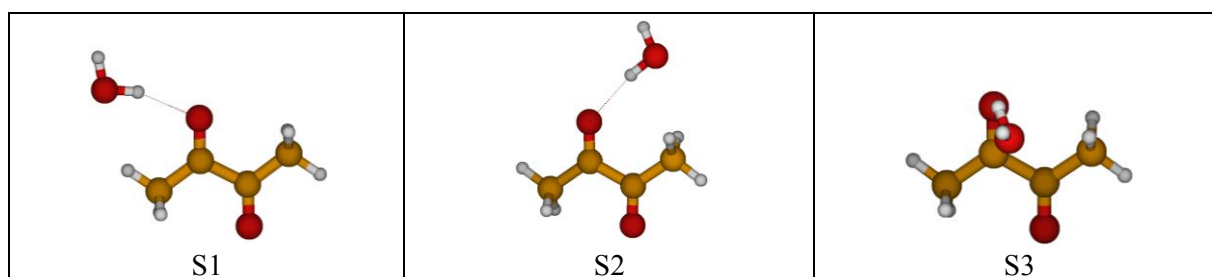


Figure III-1: Les trois isomères stables du complexe 1:1 C₄H₆O₂:H₂O

A partir de ces trois isomères, nous allons déterminer les isomères les plus stables du complexe 1:2. Pour cela, nous allons prendre chacun d'eux et ajouter une molécule d'eau sur chacun des sites d'interaction non-covalente situé soit sur le diacétyle soit sur l'eau. Dans le Tableau III-1 sont présentées les douze configurations géométriques envisageables pour le complexe 1:2.

Complexe 1:2		
S ₁	S ₂	S ₃
S1_dimere_eau	S2_dimere_eau	S3_dimere_eau
S1_S1_trans	S2_S2_trans	S3_S3_trans
S2_S1_bifide	S2_S1_bifide	S1_S3_bifide
S2_S1_trans	S2_S1_trans	S1_S3_trans
S1_S3_bifide	S2_S3_bifide	S2_S3_bifide
S1_S3_trans	S2_S3_trans	S2_S3_trans

Tableau III-1: Les différentes configurations géométriques possibles du le complexe 1:2 C₄H₆O₂:H₂O. Les configurations présentes deux fois sont indiquées en gras.

Parmi ces douze géométries de départs, certaines d'entres elles convergent vers le même isomère après optimisation de géométrie. Ainsi les structures de départs nommées S1_S3_bifide et S2_dimere_eau convergent vers la même géométrie optimisée, à savoir la

structure S2_dimere_eau_posS2. De même, les géométries S1_S3_bifide et S3_dimere_eau donnent toutes les deux la géométrie optimisée S2_dimere_eau_posS1.

Après optimisation de ces douze structures à un niveau de calcul MP2/AVDZ, nous obtenons dix structures représentées et classées énergétiquement du plus stable au moins stable sur la Figure III-2.

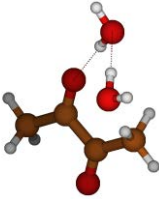
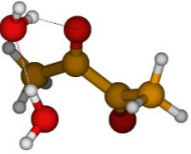
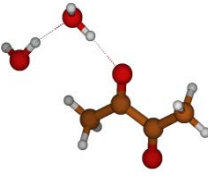
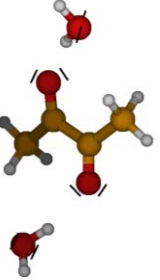
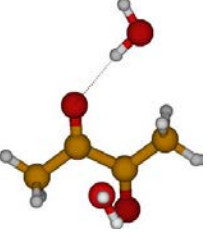
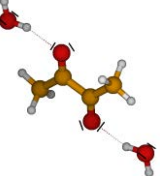
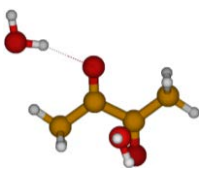
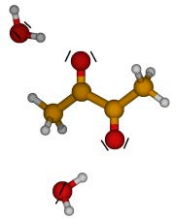
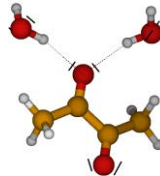
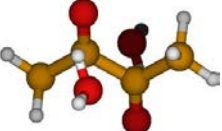
				
$\Delta E = 0,0$ kJ/mol S3_dimere_eau_pos_S2	0,7 S3_dimere_eau_pos_S1	11,4 S1_dimere_eau	18,5 S2_S2_trans	18,9 S2_S3_trans
				
19,2 S1_S1_trans	19,3 S1_S3_trans	20,2 S2_S1_trans	21,8 S2_S1_bifide	23,1 S3_S3_trans

Figure III-2 : Dix isomères pour le complexe 1:2 optimisés au niveau MP2/AVDZ. Les énergies relatives sont indiquées en kJ/mol.

Un regard rapide sur les informations données dans la Figure III-2, nous permet de constater que :

- les dix géométries optimisées peuvent être classées en deux catégories d'isomères :
 - une première regroupant les trois isomères dans lesquels les deux molécules d'eau forment un dimère d'eau en interaction avec l'un des deux carbonyles : S3_dimere_eau_pos_S2, S3_dimere_eau_pos_S1 et S1_dimere_eau. Ces isomères sont énergétiquement les plus stables,
 - une deuxième catégorie constituée des sept autres isomères dans lesquels les deux molécules d'eau n'interagissent pas directement entre elles. Nous pouvons sous diviser ces sept isomères en deux classes de structures : six structures trans (avec une molécule d'eau sur chaque carbonyle) et une structure bifide nommée S2_S1_bifide (avec les deux molécules d'eau en interaction sur un même groupement carbonyle).
- les trois structures nommées S1_S1_trans ($\Delta E = 19,2$ kJ/mol), S2_S2_trans ($\Delta E = 18,5$ kJ/mol) et S3_S3_trans ($\Delta E = 23,1$ kJ/mol) correspondent respectivement aux complexes 1:1 avec deux molécules d'eau placées symétriquement sur les deux groupements carbonyles.

Isomères	Energie (Hartree)	E (kJ/mol)
S3_dimere_eau_pos_S2	-458,2231925	0
S3_dimere_eau_pos_S1	-458,2229449	0,7
S1_dimere_eau	-458,2188349	11,4
S2_S2_trans	-458,2161577	18,5
S2_S3_trans	-458,2159756	18,9
S1_S1_trans	-458,2158624	19,2
S1_S3_trans	-458,2158441	19,3
S2_S1_trans	-458,2155094	20,2
S2_S1_bifide	-458,2148966	21,8
S3_S3_trans	-458,2144036	23,1

Tableau III-2: Energie totale des dix isomères optimisés du complexe 1:2 à un niveau calcul MP2/AVDZ

Dans le Tableau III-2, nous constatons que l'écart énergétique entre les deux structures les plus stables est quasiment nul ($\Delta E = 0,7$ kJ/mol) : nous pouvons considérer qu'ils sont iso-énergétiques. De plus, ces deux structures ont une énergie beaucoup plus basse que les huit autres structures. Le troisième isomère le plus stable a une énergie relative de 11,4 kJ/mol par rapport à la structure S3_dimere_eau_pos_S2. Les sept autres structures se trouvent au moins 18 kJ/mol au-dessus des deux isomères les plus stables. La structure des trois isomères les plus stables montre que le dimère d'eau a un effet stabilisant plus important que celui de deux monomères d'eau en interaction avec une molécule de diacétyle.

Dans le Tableau III-3 sont répertoriées les énergies de dissociation des complexes 1:1 et 1:2 par rapport aux différents partenaires.

Pour le complexe 1:1, le calcul de l'énergie de dissociation par l'approche de la supermolécule ne peut donner qu'un seul résultat. Par contre dans le cas du complexe 1:2, en utilisant la même approche, plusieurs résultats peuvent être obtenus selon la décomposition énergétique choisie. L'énergie de dissociation peut être ainsi décomposée de quatre manières différentes:

- Energie du diacétyle ($C_4H_6O_2$) + énergie du dimère d'eau : $C_4H_6O_2 + (H_2O)_2$
- Energie de l'isomère S1 + énergie du monomère d'eau : S1+eau
- Energie de l'isomère S2 + énergie du monomère d'eau : S2+eau
- Energie de l'isomère S3 + énergie du monomère d'eau : S3+eau

La possibilité de décomposer l'énergie en trois corps a été exclue puisque la formation d'un complexe par association simultanée de trois molécules (calcul de l'énergie de dissociation du complexe 1:2 à partir de l'énergie du diacétyle et de deux monomères d'eau) est très peu probable.

Composé	Isomère	E (Hartree)	Energie de dissociation (kJ/mol) calculée à partir de					Coopérativité
			C ₄ H ₆ O ₂ + H ₂ O	C ₄ H ₆ O ₂ + (H ₂ O) ₂	S1 + H ₂ O	S2 + H ₂ O	S3 + H ₂ O	
H ₂ O		-76,260910						
C ₄ H ₆ O ₂		-305,674564						
(H ₂ O) ₂		-152,530207	22,0					
Complexe 1:1	S ₁	-381,945256	25,7					
	S ₂	-381,945332	25,7					
	S ₃	-381,944687	24,2					
Complexe 1:2	S3_dimere_eau_pos_S2	-458,223193		48,4			46,2	Coop
	S3_dimere_eau_pos_S1	-458,222945		47,7			45,5	
	S1_dimere_eau	-458,218835		36,9	33,3			
	S2_S2_trans	-458,216158				26,0		Non
	S2_S3_trans	-458,215976				25,6	27,2	Coop
	S1_S1_trans	-458,215862			25,5			Non
	S1_S3_trans	-458,215844			25,4		26,9	Coop
	S2_S1_trans	-458,215509			24,5	24,3		Non
	S2_S1_bifide	-458,214897			22,9	22,7		Anti
S3_S3_trans	-458,214404					23,1	Non	

Tableau III-3: Energie de dissociation (kJ/mol) des dix isomères pour le complexe 1:2 C₄H₆O₂/(H₂O)₂ et des trois isomères pour le complexe 1:1 optimisés à un niveau de calcul MP2/AVDZ. Les termes Coop, Non et Anti désignent respectivement des effets coopératifs, non-coopératifs et anti-coopératifs.

En comparant les énergies de dissociations des isomères du complexe 1:1 et ceux du complexe 1:2, nous constatons que les trois isomères les plus stables du complexe 1:2 ont une énergie de dissociation supérieure à celle des isomères du complexe 1:1. A titre d'exemple, nous pouvons envisager le cas de l'isomère le plus stable, à savoir S3_dimere_eau_pos_S2 composé à la fois d'une configuration de type dimère d'eau et de type S3. Nous pouvons calculer son énergie de dissociation de deux manières :

- en dimère d'eau et une molécule de diacétyle : nous obtenons alors une énergie de dissociation de 48,4 kJ/mol. Cette énergie de dissociation est à comparer avec celle de l'isomère S3 du complexe 1:1 (24,2 kJ/mol). Nous observons que l'énergie de dissociation de l'isomère S3_dimere_eau_pos_S2 est le double de celle de l'isomère S3.
- en une molécule d'eau et l'isomère S3 : nous obtenons alors une énergie de dissociation de 46,2 kJ/mol. Cette énergie de dissociation est à comparer avec celle du dimère d'eau (22,0 kJ/mol). Nous observons que l'énergie de dissociation de l'isomère S3_dimere_eau_pos_S2 est même légèrement supérieure au double de celle du dimère d'eau.

Les 8 autres isomères du complexe 1:2 possèdent approximativement la même énergie de dissociation que celles des trois isomères du complexe 1:1 à plus ou moins 3 kJ/mol.

Nous remarquons que les énergies de dissociation pour chacun des isomères du complexe 1:2 sont similaires entre elles quels que soient les partenaires de référence.

En comparant l'énergie de dissociation des isomères du complexe 1:1 et 1:2, nous pouvons faire un nouveau classement des dix isomères du complexe 1:2 en trois familles que nous appelons *coopérative*, *non coopérative* et *anti-coopérative*.

Nous utilisons le terme coopératif lorsque l'écart entre l'énergie de dissociation de l'isomère du complexe 1:2 et celle du partenaire de référence (S1, S2, S3 ou dimère d'eau) est strictement supérieur à 1 kJ/mol. L'isomère est considéré comme anti-coopératif lorsque cet écart est strictement inférieur à -1 kJ/mol. Lorsque cet écart est compris dans l'intervalle de ± 1 kJ/mol, l'isomère est dit non coopératif.

En appliquant ces critères, trois familles d'isomères sont définies dans le Tableau III-3. Comme nous pouvons le constater, cinq isomères présentent un effet coopératif, quatre avec un effet non-coopératif, et un seul anti-coopératif. Il est remarquable de noter que:

- Parmi les cinq isomères à effet coopératif, l'écart entre l'énergie de dissociation de l'isomère du complexe 1:2 et celle du partenaire de référence varie entre +2 et +25 kJ/mol.
 - Les deux isomères les plus stables du complexe 1:2 présentent un effet coopératif plus marqué que les trois autres : effet coopératif > 20 kJ/mol.
 - Pour le troisième isomère à effet coopératif (S1_dimere_eau) cet écart énergétique est de l'ordre de 10 kJ/mol.
 - Pour les deux autres isomères (S2_S3_trans et S1_S3_trans), l'effet coopératif est faible (< 2kJ/mol).
- Les quatre isomères à effet non-coopératif (S1_S1_trans, S2_S2_trans, S3_S3_trans et S2_S1_trans) appartiennent tous à la structure trans symétrique ou asymétrique.
- Le seul isomère à effet anti-coopératif présente une structure bifide (S2_S1_bifide).
- Les deux isomères présentant les effets les plus coopératifs sont ceux possédant un dimère d'eau et une configuration S3.
- Le troisième isomère le plus coopératif contient un dimère d'eau mais pas de configuration S3. Viennent ensuite les deux isomères présentant une configuration S3.

En terme d'analyse structurale, nous observons que la présence d'un dimère d'eau favorise l'effet coopératif. Ensuite, le deuxième aspect structural conduisant à un effet coopératif remarquable est dû à la présence de configuration type S3 dans le complexe 1:2. Au contraire, l'interaction de deux molécules d'eau sur le même carbonyle sans la formation du dimère d'eau constitue le cas le plus défavorable d'un point de vue énergétique.

III.1.2 Différentes structures d'équilibre : aspect géométrique

Nous avons vu dans la précédente section les caractéristiques énergétiques. Dans cette section, nous allons discuter les paramètres géométriques des isomères du complexe 1:2 en lien avec leur classification énergétique. Nous limitons notre discussion aux données géométriques obtenues au niveau MP2/AVDZ.

Les paramètres géométriques les plus significatifs des isomères du complexe 1:2 sont reportés sur la Figure III-3.

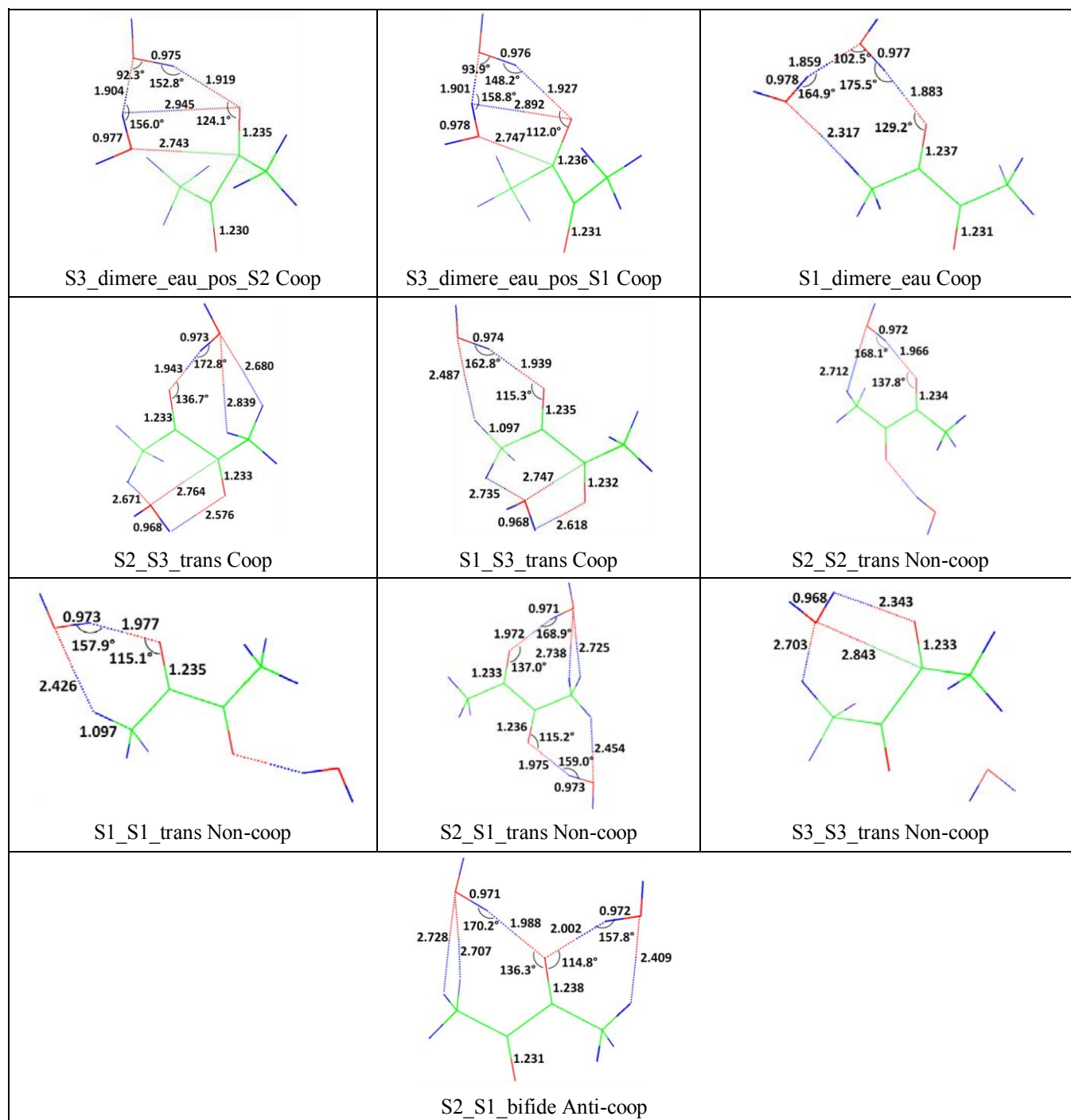


Figure III-3: les dix isomères du complexe 1:2 classés énergétiquement du plus coopératif au moins coopératif.

Pour comparer les paramètres géométriques les plus pertinents des dix isomères, il faut trouver des paramètres communs à tous mis en jeu lors des interactions intermoléculaires. Nous avons choisi deux distances intramoléculaires :

- Un premier paramètre évident est la distance intramoléculaire du groupement carbonyle CO. En effet l'atome d'oxygène du groupement carbonyle est engagé dans les interactions intermoléculaires de chaque isomère.
- Le deuxième paramètre important est la distance intramoléculaire OH du groupement hydroxyle engagé dans une interaction intermoléculaire avec l'oxygène du groupement carbonyle. En effet cette distance OH est présente dans toutes les interactions intermoléculaires principales entre l'eau et le diacétyl des dix isomères.

Le Tableau III-4 rassemble ces deux paramètres géométriques pour les dix isomères.

Complexe 1 :2			
MP2/AVDZ		d _{C...O} (Å)	d _{OH} (Å)
S3_dimere_eau_pos_S2		1,235	0,975
	S3		0,977
S3_dimere_eau_pos_S1		1,236	0,976
	S3		0,978
S1_dimere_eau		1,237	0,977
S2_S2_trans	S2	1,234	0,972
S2_S3_trans	S2	1,233	0,973
	S3	1,233	0,968
S1_S1_trans	S1	1,235	0,973
S1_S3_trans	S1	1,235	0,974
	S3	1,232	0,968
S2_S1_trans	S2	1,233	0,971
	S1	1,236	0,973
S2_S1_bifide	S1	1,238	0,972
	S2		0,971
S3_S3_trans	S3	1,233	0,968

Tableau III-4: Longueurs des liaisons intramoléculaires du groupement carbonyle CO du diacétyl et du groupement hydroxyle OH de H₂O mises en jeu dans les interactions intermoléculaires.

Nous pouvons constater que la distance CO varie très peu d'un isomère à l'autre de 1,232 Å à 1,238 Å, soit un écart de 0,006 Å. Dans la limite de la précision de nos calculs, nous considérons qu'une variation de distance inférieure au centième d'angström est négligeable. Par conséquent, quelque soit l'isomère nous considérons que la distance CO reste pratiquement inchangée.

Concernant la distance intramoléculaire OH, elle varie de 0,968 à 0,978 Å. Nous obtenons donc un écart maximal de 0,01 Å. Nous pouvons remarquer que ces deux valeurs limites correspondent aux isomères possédant une configuration S3. L'élongation OH la plus

forte est observée dans l'isomère le plus stable. Pour les autres liaisons OH à savoir celles qui ne sont pas impliquées dans une interaction intermoléculaire de configuration S3, elles restent pratiquement inchangées.

Une autre comparaison pertinente consiste à comparer les dix isomères du complexe 1:2 aux trois isomères du complexe 1:1 ainsi qu'au dimère d'eau. En effet, nous avons remarqué que dans chacun des dix isomères apparaît l'une ou plusieurs des structures S1, S2, S3 et (H₂O)₂. Nous nous intéressons uniquement aux variations géométriques significatives à savoir des variations de longueurs de liaisons supérieures à 0,01 Å et angulaires supérieures à 10° entre les deux géométries comparées.

Les paramètres géométriques des isomères comportant un dimère d'eau, à savoir S3_dimere_eau_pos_S2, S3_dimere_eau_pos_S1 et S1_dimere_eau, sont comparés avec ceux de (H₂O)₂ (Figure III-4 et Tableau III-5).

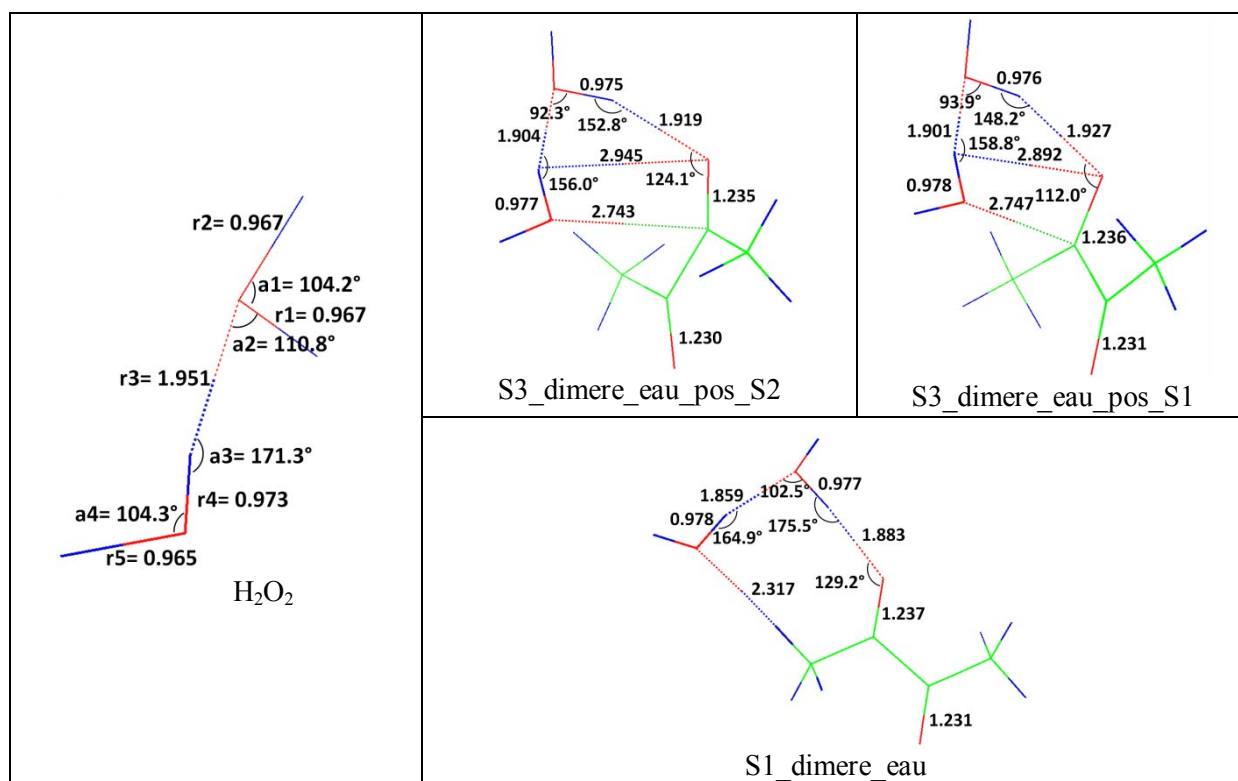


Figure III-4: Paramètres géométriques (angles et distances) du dimère d'eau et des isomères du complexe 1:2 possédant une configuration de type dimère d'eau

A partir des données regroupées dans le Tableau III-5, nous constatons que parmi les cinq distances, seule la distance r3 correspondant à l'interaction intermoléculaire OH--OH diminue significativement pour les trois isomères, d'au moins 0,05 Å entre -0,047 à -0,092 Å.

Les angles a2 et a3 correspondant aux deux angles de l'interaction intermoléculaire ne varient significativement que pour S3_dimere_eau_pos_S2 et S3_dimere_eau_pos_S1.

	Comparaison avec (H ₂ O) ₂								
	r1	r2	r3	r4	r5	a1	a2	a3	a4
(H ₂ O) ₂	0,967	0,967	1,951	0,973	0,965	104,2	110,8	171,3	104,3
S3_dimere_eau_pos_S2	0,975	0,966	1,904	0,978	0,965	104,8	92,3	156,0	105,2
S3_dimere_eau_pos_S1	0,976	0,965	1,901	0,978	0,965	104,9	93,9	158,8	105,0
S1_dimere_eau	0,977	0,965	1,859	0,978	0,965	104,6	102,5	164,9	104,6

Tableau III-5: Distance (Å) et angles de (H₂O)₂ (°) seul et dans les isomères S3_dimere_eau_pos_S2, S3_dimere_eau_pos_S1 et S1_dimere_eau définis sur la Figure III-4.

Pour les autres isomères (absence du dimère d'eau) à savoir S2_S2_trans, S2_S3_trans, S1_S1_trans, S1_S3_trans, S2_S1_trans, S2_S1_bifide et S3_S3_trans, nous les comparons aux isomères S1, S2 et S3 dont les angles et longueurs de liaisons sont définis sur les Figure III-5, Figure III-6, Figure III-7.

Nous commençons par étudier les variations géométriques de S1 seul et de S1 perturbé dans les isomères du complexe 1:2 c'est-à-dire S1_S1_trans, S1_S3_trans, S2_S1_trans et S2_S1_bifide (Figure III-5).

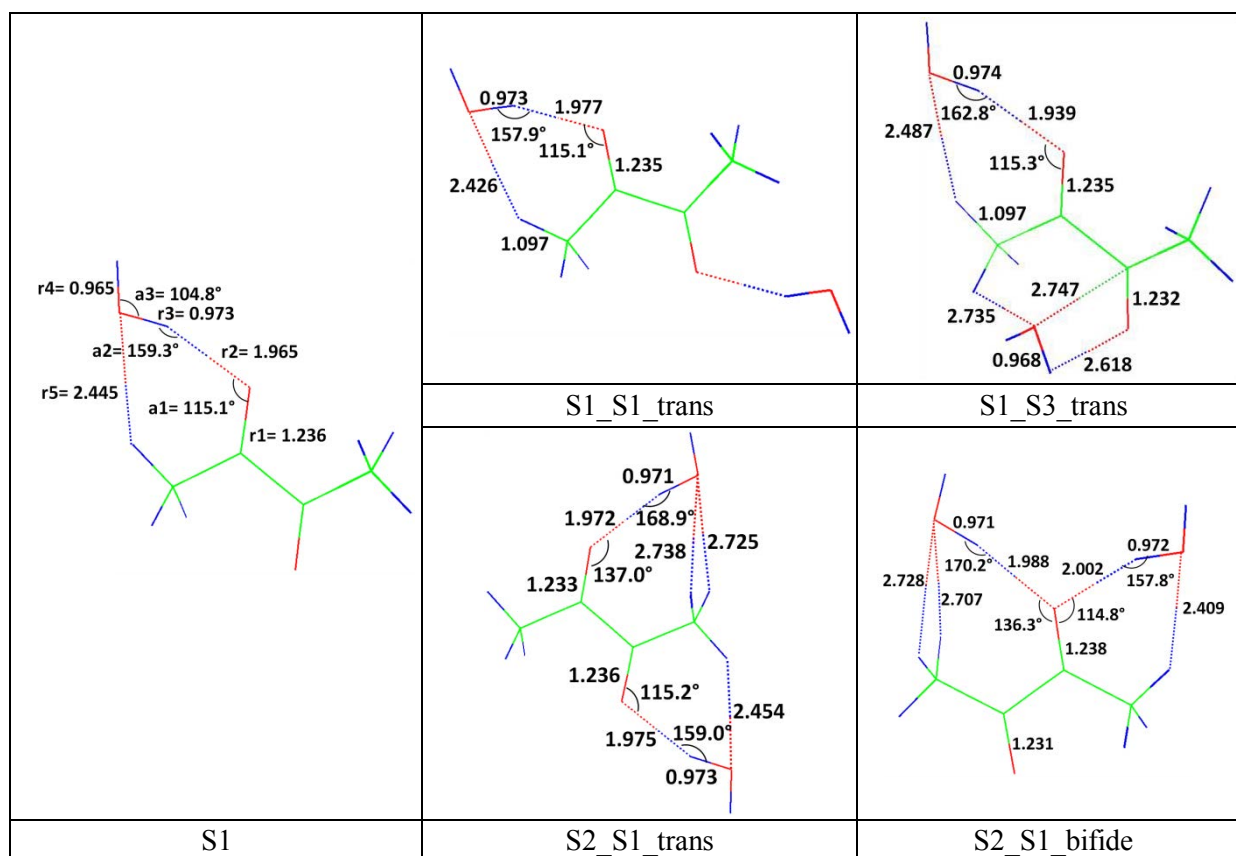


Figure III-5: Paramètres géométriques (angles et distances) de l'isomère S1 et des isomères du complexe 1:2 possédant une configuration de type S1

Dans le Tableau III-6 sont répertoriés les cinq longueurs de liaisons et les trois angles mis en jeu lors des interactions intermoléculaires.

	Comparaison avec S1							
	r1	r2	r3	r4	r5	a1	a2	a3
S1	1,236	1,965	0,973	0,965	2,445	115,1	159,3	104,8
S1_S1_trans	1,235	1,977	0,973	0,965	2,426	115,1	157,9	104,9
S1_S3_trans	1,235	1,939	0,974	0,965	2,487	115,3	162,8	104,7
S2_S1_trans	1,236	1,975	0,973	0,965	2,454	115,2	159,0	104,8
S2_S1_bifide	1,238	2,002	0,972	0,965	2,409	114,8	157,8	105,0

Tableau III-6: Distances (Å) et angles (°) de S1 seul et dans les isomères S1_S1_trans, S1_S3_trans, S2_S1_trans et S2_S1_bifide définis sur la Figure III-5.

Nous constatons que la distance r2 correspondant à l'interaction intermoléculaire principale CO--HO est fortement perturbée dans ces quatre isomères. Il faut noter que cette distance intermoléculaire augmente dans les isomères S1_S1_trans, S2_S1_trans, S2_S1_bifide et diminue dans l'isomère S1_S3_trans. Nous ajoutons que pour l'isomère S2_S1_bifide la distance r2 augmente de presque 0,04 Å, alors que pour les deux autres isomères, elle diminue de 0,01 Å. Cette structure S2_S1_bifide présente l'une des plus faibles énergies d'interaction, ce qui s'explique par le fait que le même groupement CO participe à deux interactions intermoléculaires principales. Nous pouvons également observer que le seul isomère dont la distance r2 diminue, est également le seul possédant une géométrie S3 tandis que les autres ont uniquement des géométries S1 ou S2.

La deuxième distance variant également significativement pour les quatre isomères est la distance r5 correspondant à l'interaction intermoléculaire secondaire CH--OH. Elle diminue pour les isomères S1_S1_trans, S2_S1_bifide et augmente pour S1_S3_trans et S2_S1_trans. Nous excluons l'isomère S2_S1_trans de cette discussion puisque la distance r5 ne varie pas significativement (variation r5 inférieur à 0,01 Å). Nous constatons que la plus forte variation (> 0,04 Å) est associée cette fois-ci à l'isomère S1_S3_trans. Nous remarquons également que, dans le cas de l'isomère S2_S1_trans, les longueurs r2 et r5 varient le moins par rapport à l'isomère S1. Les autres distances (r1, r3 et r4) et angles ne varient pas significativement dans les autres isomères.

Nous passons maintenant aux isomères du complexe 1:2 possédant une structure de type S2 (Figure III-6).

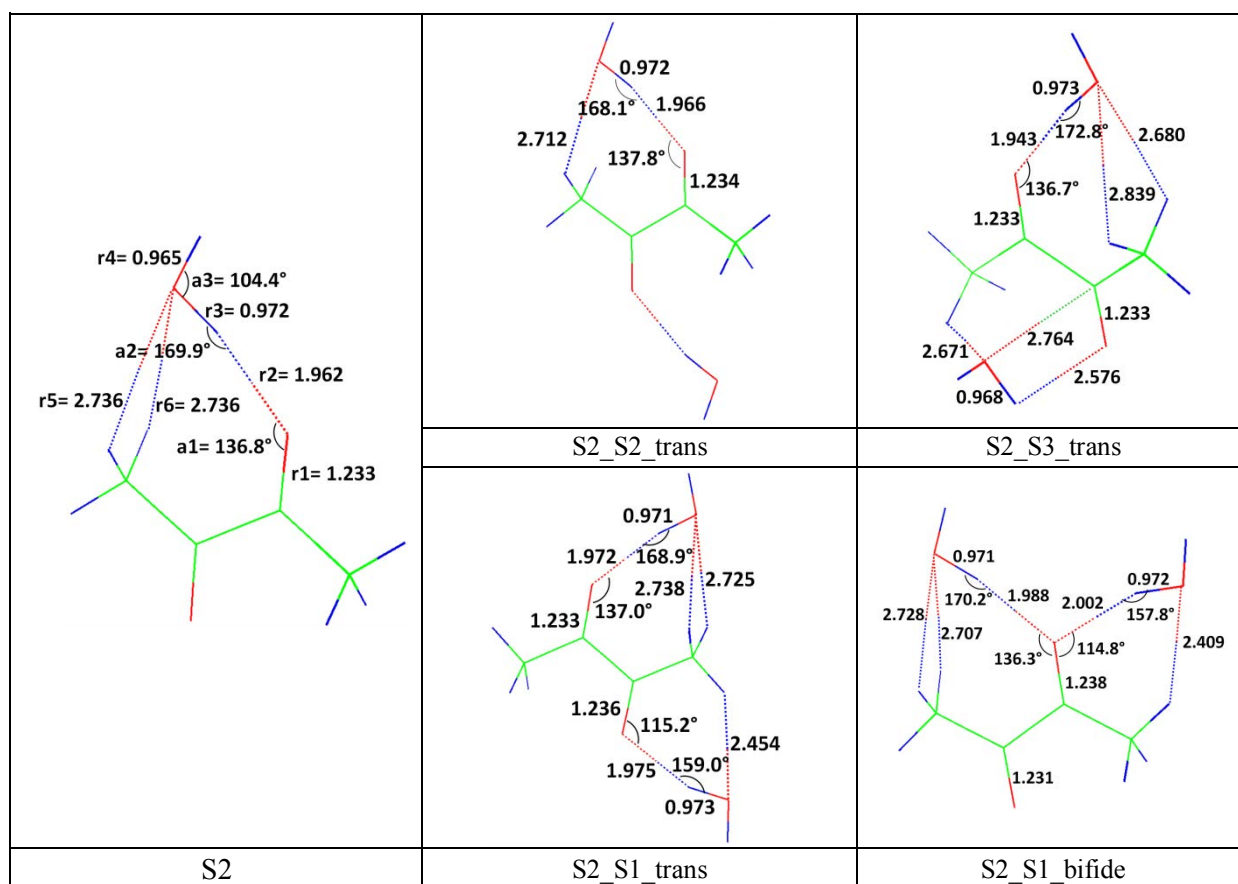


Figure III-6: Paramètres géométriques (angles et distances) de l'isomère S2 et des isomères du complexe 1:2 possédant une configuration de type S2

Nous dénombrons quatre structures dans ce cas : S2_S2_trans, S2_S3_trans, S2_S1_trans et S2_S1_bifide. Les valeurs de leurs distances et angles dans la configuration S2 sont indiquées dans le Tableau III-7.

	Comparaison avec S2								
	r1	r2	r3	r4	r5	r6	a1	a2	a3
S2	1,233	1,962	0,972	0,965	2,736	2,736	136,8	169,9	104,4
S2_S2_trans	1,234	1,966	0,972	0,965	2,712	2,712	137,8	168,1	104,4
S2_S3_trans	1,233	1,943	0,973	0,965	2,839	2,680	136,7	172,8	104,3
S2_S1_trans	1,233	1,972	0,971	0,965	2,738	2,725	137,0	168,9	104,4
S2_S1_bifide	1,238	1,988	0,971	0,965	2,728	2,707	136,3	170,2	104,6

Tableau III-7: Distances (Å) et angles (°) de S2 seul et dans les isomères S2_S2_trans, S2_S3_trans, S2_S1_trans et S2_S1_bifide définis sur la Figure III-6.

La première variation de distance significative est celle de l'interaction intermoléculaire primaire CO--HO que l'on nomme r2. Cette variation est significative uniquement pour trois isomères : S2_S3_trans, S2_S1_trans et S2_S1_bifide. Le premier isomère de cette liste voit sa longueur diminuer tandis que celle des deux autres augmentent. La plus forte variation concerne l'isomère S2_S1_bifide dont la distance augmente de 0,025 Å. Pour l'isomère S2_S2_trans qui correspond à l'isomère possédant deux configurations S2, la distance r4 ne varie pas.

Avant de continuer, nous devons apporter quelques précisions sur les distances r_5 et r_6 qui correspondent aux deux interactions secondaires CH--OH. En effet dans l'isomère S2 non perturbé, ces deux distances sont identiques puisque la molécule d'eau est parfaitement dans le plan du diacétyle. Cependant dans les isomères du complexe 1:2, cette affirmation n'est pas toujours vraie : la molécule d'eau peut se trouver en dehors du plan du diacétyle. Il faut donc distinguer dans certains cas deux distances notées r_5 et r_6 que nous distinguons suivant leur longueur comme la plus grande (r_5) la plus petite (r_6) des valeurs de CH--OH .

La distance r_5 varie significativement seulement dans deux isomères : S2_S3_trans. En effet, elle diminue dans l'isomère S2_S2_trans, alors que dans l'isomère S2_S3_trans, elle augmente de manière très forte ($\delta r_5 = 0,1 \text{ \AA}$).

La distance r_6 diminue pour l'ensemble des isomères. La plus forte baisse (presque $0,06 \text{ \AA}$) est observée pour l'isomère S2_S3_trans.

En comparant les distances r_5 et r_6 , nous constatons que seul l'isomère S2_S2_trans possède des valeurs r_5 et r_6 égales. Ce résultat n'est pas surprenant puisque l'isomère S2_S2_trans possède deux configurations S2 identiques, ce qui confère une certaine symétrie au complexe. Pour les autres isomères, on pourrait s'attendre à ce que r_5 et r_6 aient des sens de variations opposés. Or pour le cas de S2_S1_bifide, la distance r_5 reste pratiquement inchangée ($\delta r_5 = -0,008 \text{ \AA}$), alors que r_6 diminue significativement ($\delta r_6 = -0,029 \text{ \AA}$).

Les trois autres distances ainsi que les trois angles ne varient pas de manière significative.

A ce stade de l'étude, nous pouvons déjà tirer quelques tendances à partir de ces deux séries de paramètres de S1 et S2. En premier lieu, seules les distances intermoléculaires varient significativement, les autres paramètres géométriques restent inchangés. Dans le cas de S1 et S2, la plus forte variation (augmentation) de la distance CO--HO (interaction primaire) a lieu dans l'isomère S2_S1_bifide (isomère bifide). De plus la distance r_2 diminue uniquement dans les isomères S1_S3_trans (série S1) et S2_S3_trans (série S2) qui présentent la particularité d'être les seuls à posséder une configuration S3. Pour les liaisons secondaires, aucune tendance ne se dégage réellement.

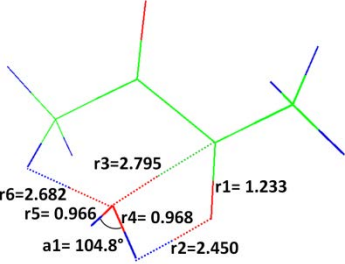
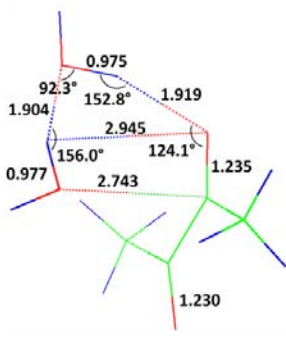
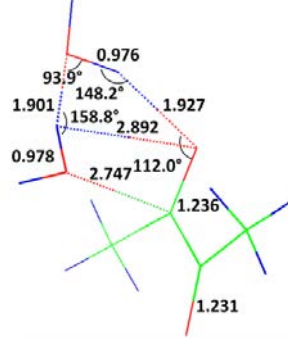
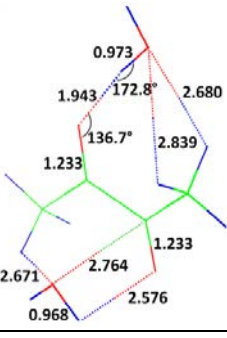
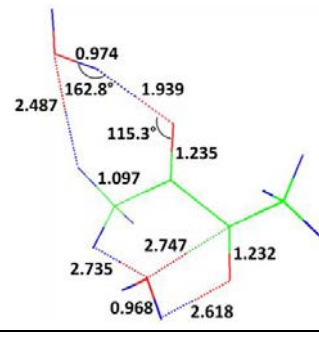
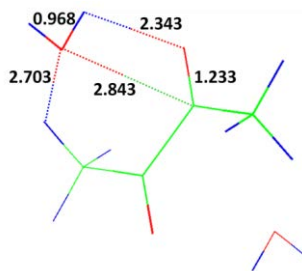
		
	S3 dimere eau pos S2	S3 dimere eau pos S1
		
	S2_S3_trans Non-coop	S1_S3_trans
		
S3	S3_S3_trans	

Figure III-7: Paramètres géométriques (angles et distances) de l'isomère S3 et des isomères du complexe 1:2 possédant une configuration de type S3

Nous terminons maintenant par l'étude des isomères du complexe 1:2 possédant une configuration de type S3. Il s'agit des cinq isomères S3 dimere eau pos S2, S3 dimere eau pos S1, S2_S3_trans, S1_S3_trans et S3_S3_trans dont les paramètres géométriques sont présentés dans le Tableau III-8.

	Comparaison avec S3						
	r1	r2	r3	r4	r5	r6	a1
S3	1,233	2,450	2,795	0,968	0,966	2,682	104,8
S3 dimere eau pos S2	1,235	2,945	2,743	0,977	0,965	2,800	105,2
S3 dimere eau pos S1	1,236	2,892	2,747	0,978	0,965	2,642	105,0
S2_S3_trans	1,233	2,576	2,764	0,968	0,966	2,671	104,7
S1_S3_trans	1,232	2,618	2,747	0,968	0,966	2,735	104,7
S3_S3_trans	1,233	2,343	2,843	0,968	0,966	2,703	104,9

Tableau III-8: Distance (Å) et angles (°) de S3 seul et dans les isomères S2_S3_trans, S1_S3_trans et S3_S3_trans définis sur la Figure III-7.

Il est utile de préciser que les deux structures S3_dimere_eau_pos_S2 et S3_dimere_eau_pos_S1 possèdent une molécule d'eau en interaction primaire avec l'oxygène du groupement carbonyle. La seconde molécule d'eau forme une interaction primaire avec la première molécule d'eau (il s'agit bien d'un dimère d'eau). Cette seconde molécule d'eau se trouve également en position S3 mais à une distance suffisamment éloignée du diacétyle pour qu'on puisse négliger son interaction avec le diacétyle.

Des variations significatives apparaissent clairement sur la distance r2 correspondant à la distance intermoléculaire HOH--OC. Nous notons que la distance r2 diminue dans l'isomère S3_S3_trans ($\delta r_2 = -0,107 \text{ \AA}$), alors qu'elle augmente dans les isomères S2_S3_trans ($\delta r_2 = +0,126 \text{ \AA}$) et S1_S3_trans ($\delta r_2 = +0,168 \text{ \AA}$). Quant aux deux autres isomères S3_dimere_eau_pos_S2 et S3_dimere_eau_pos_S1, l'augmentation très importante de la distance r2 ($\delta r_2 = +0,495$ et $+0,442 \text{ \AA}$) par rapport à S3 n'est pas représentative d'une interaction non-covalente.

La deuxième variation significative porte sur la distance r3 qui correspond à la distance intermoléculaire H₂O--CO. La distance r3 diminue dans les isomères S2_S3_trans ($\delta r_3 = -0,031 \text{ \AA}$) et S1_S3_trans ($\delta r_3 = -0,048 \text{ \AA}$), alors qu'elle augmente de $+0,048 \text{ \AA}$ dans l'isomère S3_S3_trans caractérisé par deux configurations de type S3.

Nous constatons qu'il reste une troisième distance qui varie significativement. Il s'agit de la dernière distance intermoléculaire (notée r6 sur la Figure III-7) qui est impliquée cette fois-ci dans une interaction secondaire : H₂O--HCH₂. La distance r6 diminue très légèrement dans l'isomère S2_S3_trans ($-0,011 \text{ \AA}$) et augmente dans les isomères S1_S3_trans ($+0,053 \text{ \AA}$) et S3_S3_trans ($+0,021 \text{ \AA}$).

Ces considérations structurales sur les dix isomères du complexe 1:2 nous permettent de tirer deux conclusions intermédiaires :

- Les variations géométriques significatives ne concernent que les distances intermoléculaires. Concernant les paramètres géométriques intramoléculaires, nous n'avons noté que des variations négligeables.
- Les trois isomères les plus stables possèdent la distance intermoléculaire la plus courte (1,919, 1,927 et 1,883 \AA), et inversement.

III.1.3 Différentes structures d'équilibre : aspect vibrationnel

Nous avons vu dans les sections précédentes les caractéristiques énergétiques et géométriques des dix isomères du complexe 1:2. Dans cette section, nous allons discuter des paramètres vibrationnels de ces isomères en nous focalisant sur les modes les plus significatifs caractéristiques des deux partenaires (C₄H₆O₂ et H₂O) et de ceux des dimères (C₄H₆O₂:H₂O et H₂O:H₂O). Nous limitons notre discussion aux données vibrationnelles harmoniques obtenues au niveau MP2/AVDZ. La comparaison entre les fréquences calculées et expérimentales sera présentée dans le chapitre résultats expérimentaux.

Les isomères du complexe 1:2 possèdent 48 modes de vibration. Chaque isomère du complexe 1:2 possède :

- 6 modes de vibration intramoléculaire de l'eau : deux modes OH_b , deux modes OH_f et deux modes de déformation angulaire HOH,
- 12 modes de vibration intermoléculaires,
- 30 modes de vibration du diacétyl perturbé.

Nous ne traitons pas les vibrations de l'ensemble des isomères, nous nous limitons à celles des trois structures les plus stables à savoir S3_dimere_eau_pos_S2, S3_dimere_eau_pos_S1 et S1_dimere_eau.

Pour comparer les paramètres vibrationnels les plus pertinents des trois isomères les plus stables obtenus, il faut trouver des paramètres communs mis en jeu lors des interactions intermoléculaires (Figure III-8).

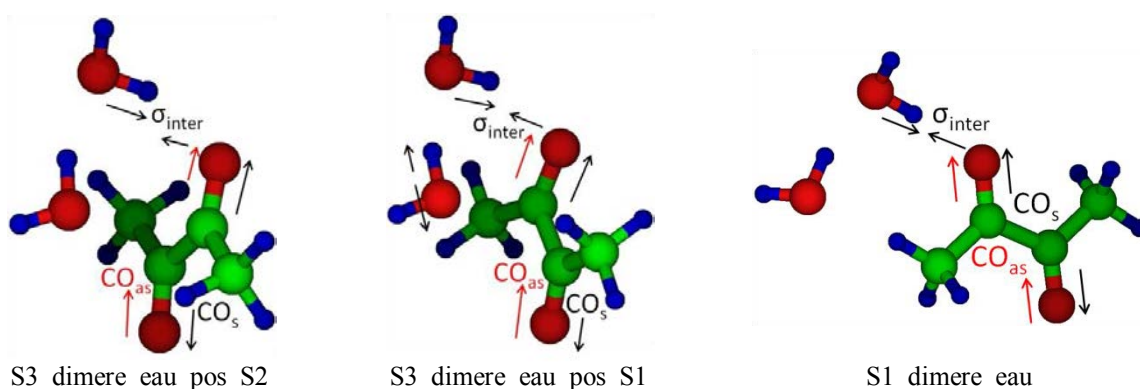


Figure III-8: Description des mouvements des modes sélectionnés pour la comparaison des trois isomères les plus stables obtenus : mode d'élongation CO symétrique et antisymétrique, et modes intermoléculaires.

Nous avons choisi les deux modes d'élongation intramoléculaires CO : le mode antisymétrique $\nu_{\text{CO(as)}}$ et le mode symétrique $\nu_{\text{CO(s)}}$. Dans le cas de l'isomère S1_dimere_eau, les deux modes d'élongation intramoléculaires CO sont des modes d'élongation CO lié et CO libre qui correspondent respectivement aux modes $\nu_{\text{CO(as)}}$ et $\nu_{\text{CO(s)}}$.

Nous avons également sélectionné l'un des modes intermoléculaires entre le diacétyl et l'eau. Il s'agit de l'élongation $\nu_{\sigma_{\text{inter}}}$ entre le carbonyle et l'hydroxyle. D'autres fréquences sont également communes mais seront traitées dans le paragraphe suivant, sur la comparaison avec le dimère d'eau.

	S3_dimere_eau_pos_S2		S3_dimere_eau_pos_S1		S1_dimere_eau	
	ω	I	ω	I	ω	I
$\nu_{\text{COas/b}}$	1715	141	1714	139	1706	114
ν_{COs}	1717	25	1716	13	1711	61
ν_{ointer}	172	29	167	5	142	3

Tableau III-9: Paramètres vibrationnels (élongation CO symétrique et antisymétrique) des isomères les plus stables. Les fréquences harmoniques (ω) sont données en cm^{-1} et les intensités (I) en km/mol .

A partir des données regroupées dans le Tableau III-9, nous pouvons constater que la vibration $\nu_{\text{CO(as)}}$ varie très peu d'un isomère à l'autre allant de 1706 à 1715 cm^{-1} de même que la vibration $\nu_{\text{CO(s)}}$ variant de 1711 à 1717 cm^{-1} . Nous insistons sur le fait qu'à la limite de la précision de nos calculs, nous considérons qu'une variation inférieure à 10 cm^{-1} est négligeable. Par conséquent, les deux modes $\nu_{\text{CO(as)}}$ et $\nu_{\text{CO(s)}}$ restent pratiquement inchangés quel que soit l'isomère considéré. De plus, les 6 fréquences sont situées dans un faible domaine spectral (11 cm^{-1}). L'intensité moyenne des modes $\nu_{\text{CO(as)}}$ (130 km/mol) est beaucoup plus élevée que celui des modes $\nu_{\text{CO(s)}}$ (30 km/mol).

Nous comparons maintenant la vibration d'élongation intermoléculaire $\nu\sigma_{\text{inter}}$ ayant lieu entre le carbonyle et l'hydroxyle. Ce mode est très peu intense ($< 30 \text{ km/mol}$) pour les trois isomères. L'écart de fréquence entre S3_dimere_eau_pos_S2 et S3_dimere_eau_pos_S1 est très faible (-5 cm^{-1}) tandis que l'écart de fréquence entre S3_dimere_eau_pos_S2 et S1_dimere_eau est plus important (-30 cm^{-1}).

Nous constatons que ces trois isomères comportent tous une configuration de type dimère d'eau. Il apparaît judicieux de comparer à la fois les fréquences des vibrations entre elles et également avec celles du dimère d'eau (voir la Figure III-9).

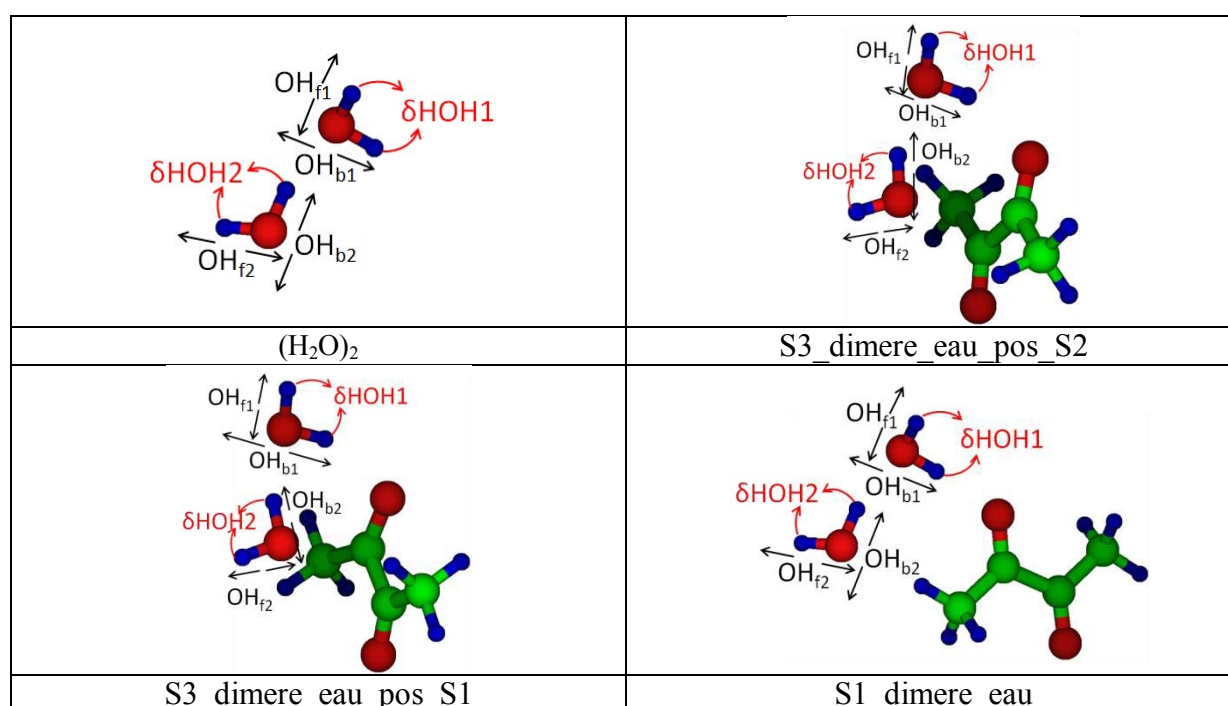


Figure III-9: Description des mouvements (élongations OH et déformations HOH) du dimère d'eau et des isomères du complexe 1:2 possédant une configuration de type dimère d'eau.

Les fréquences harmoniques calculées du dimère d'eau et des trois isomères les plus stables du complexe 1:2 sont regroupées dans le Tableau III-10.

	(H ₂ O) ₂		S3_dimere_eau_pos_S2		S3_dimere_eau_pos_S1		S1_dimere_eau	
	ω	I	ω	I	ω	I	ω	I
δ _{HOH1}	1624	86	1630	80	1632	93	1642	74
δ _{HOH2}	1643	32	1650	70	1655	72	1659	34
v _{OHb2}	3704	280	3616	184	3606	207	3599	439
v _{OHb1}	3796	10	3675	328	3666	345	3647	509
v _{OHf2}	3904	114	3887	106	3886	94	3888	141
v _{OHf1}	3925	88	3888	124	3889	133	3894	88

Tableau III-10: Paramètres vibrationnels (élongation OH et déformation HOH) du dimère d'eau et des isomères du complexe 1:2 possédant une configuration de type dimère d'eau. Les fréquences harmoniques (ω) sont données en cm⁻¹ et les intensités (I) en km/mol.

Dans chacun des isomères ainsi que dans le dimère d'eau, nous observons la présence de deux molécules d'eau pouvant jouer à la fois le rôle de donneur et d'accepteur de proton. Nous définissons dans le dimère d'eau la molécule d'eau jouant le rôle d'accepteur de proton comme la molécule d'eau 1 et la molécule d'eau jouant le rôle de donneur de proton comme la molécule d'eau 2. Par analogie, dans les trois isomères du complexe 1:2, nous définissons de la même manière les molécules d'eau 1 et 2 en précisant que dans ces trois isomères la molécule d'eau 1 joue également le rôle de donneur de proton avec le diacétyle.

Nous commençons par comparer les vibrations δ_{HOH} dans les quatre complexes considérés. Nous constatons que, dans les complexes avec le diacétyle, la vibration δ_{HOH} de la molécule 1 (δ_{HOH1}) est toujours la plus basse en fréquence et celle de la molécule 2 (δ_{HOH2}) est la plus haute par rapport au dimère d'eau seul. Nous pouvons remarquer que l'écart entre δ_{HOH1} et δ_{HOH2} est toujours sensiblement le même (≈ 20 cm⁻¹): (H₂O)₂ (+19 cm⁻¹), S3_dimere_eau_pos_S2 (20 cm⁻¹), S3_dimere_eau_pos_S1 (23 cm⁻¹) et S1_dimere_eau (+17 cm⁻¹). Nous pouvons également noter que les fréquences des deux vibrations δ_{HOH1} et δ_{HOH2} des trois isomères augmentent de façon croissante par rapport au dimère d'eau de l'isomère le plus stable à l'isomère le moins stable : S3_dimere_eau_pos_S2 (+6 ; +7cm⁻¹), S3_dimere_eau_pos_S1 (+8 ; +12cm⁻¹) et S1_dimere_eau (+18 ; +16 cm⁻¹).

Nous comparons maintenant les deux vibrations v_{OHb}. Nous précisons que le mode d'élongation noté OHb1 dans (H₂O)₂ correspond en réalité à un mode d'élongation OH libre (puisque que dans (H₂O)₂, il ne joue pas le rôle de donneur de proton). Nous utilisons cette notation par cohérence avec celle des trois isomères du complexe 1:2. La vibration v_{OHb} de la molécule 2 (v_{OHb2}) est toujours plus basse en fréquence que celle de la molécule 1 (v_{OHb1}). Contrairement à la vibration δ_{HOH}, l'écart entre v_{OHb1} et v_{OHb2} n'est pas le même pour les quatre espèces, il est le plus élevé dans (H₂O)₂ (+92 cm⁻¹), quasi identique dans S3_dimere_eau_pos_S2 (+59 cm⁻¹) et S3_dimere_eau_pos_S1 (+60 cm⁻¹) et plus bas dans S1_dimere_eau (+48 cm⁻¹). Nous pouvons également noter que les fréquences des deux vibrations v_{OHb1} et v_{OHb2} par rapport au dimère d'eau diminuent de façon croissante de l'isomère le plus stable au moins stable : S3_dimere_eau_pos_S2 (88 ; 121cm⁻¹), S3_dimere_eau_pos_S1 (98 ; 130cm⁻¹) et S1_dimere_eau (105 ; 149 cm⁻¹). Nous pouvons ajouter que les deux modes de vibration v_{OHb} des trois isomères sont beaucoup plus perturbés

que les deux modes de vibration δ_{HOH} par comparaison aux vibrations observées dans le cas du dimère d'eau.

Pour finir, nous comparons les deux vibrations ν_{OHf} . De même que pour l'élongation ν_{OHb} , la vibration de la molécule 2 (ν_{OHf2}) est toujours plus basse en fréquence que celle de la molécule 1 (ν_{OHf1}). L'écart entre ν_{OHf1} et ν_{OHf2} est sensiblement le même pour les trois isomères. Il est de $+1 \text{ cm}^{-1}$ dans S3_dimere_eau_pos_S2, de $+3 \text{ cm}^{-1}$ dans S3_dimere_eau_pos_S1 et de $+6 \text{ cm}^{-1}$ dans S1_dimere_eau. Nous pouvons anticiper que ces deux modes, très proches en fréquence, seront difficilement discernables expérimentalement. En revanche, l'écart est beaucoup plus conséquent entre ces deux modes dans le dimère d'eau ($+21 \text{ cm}^{-1}$). Nous pouvons également noter que les fréquences des deux vibrations ν_{OHb1} et ν_{OHb2} diminuent de l'isomère le plus stable à l'isomère le moins stable par rapport au dimère d'eau: -17 et -37 cm^{-1} pour S3_dimere_eau_pos_S2, -18 et -36 cm^{-1} pour S3_dimere_eau_pos_S1, et -16 ; -31 cm^{-1} pour S1_dimere_eau. De plus, tous les modes ν_{OHf1} et ν_{OHf2} des trois isomères sont séparés de moins de 8 cm^{-1} .

Nous n'avons discuté jusqu'à présent que des modes d'élongation OH. A l'exception du mode δ_{HOH2} de S1_dimere_eau dont l'intensité infrarouge de 34 km/mol , les autres modes sont très intenses (IR Intensité $> 70 \text{ km/mol}$). Les modes δ_{HOH1} et δ_{HOH2} varient de la même manière dans les quatre espèces. Les modes de vibrations du S1_dimere_eau sont toujours les plus perturbés hormis les deux modes ν_{OHf} qui sont situés à des fréquences quasi-identiques pour les trois isomères. Parmi les trois isomères, l'isomère le plus stable est caractérisé par les modes ν_{OHb} de plus haute fréquence, et celui le moins stable par ceux de plus basse fréquence.

Nous allons maintenant nous intéresser à certains des modes intermoléculaires qui sont présentés sur la Figure III-10, à savoir la libration OH libre de la molécule d'eau 1 (ν_{fl}), l'élongation intermoléculaire entre deux molécules d'eau ($\nu_{\sigma_{\text{inter}}}$), le mode de bascule (ν_{B2}) et la libration OH libre de la molécule d'eau 2 (ν_{b2}).

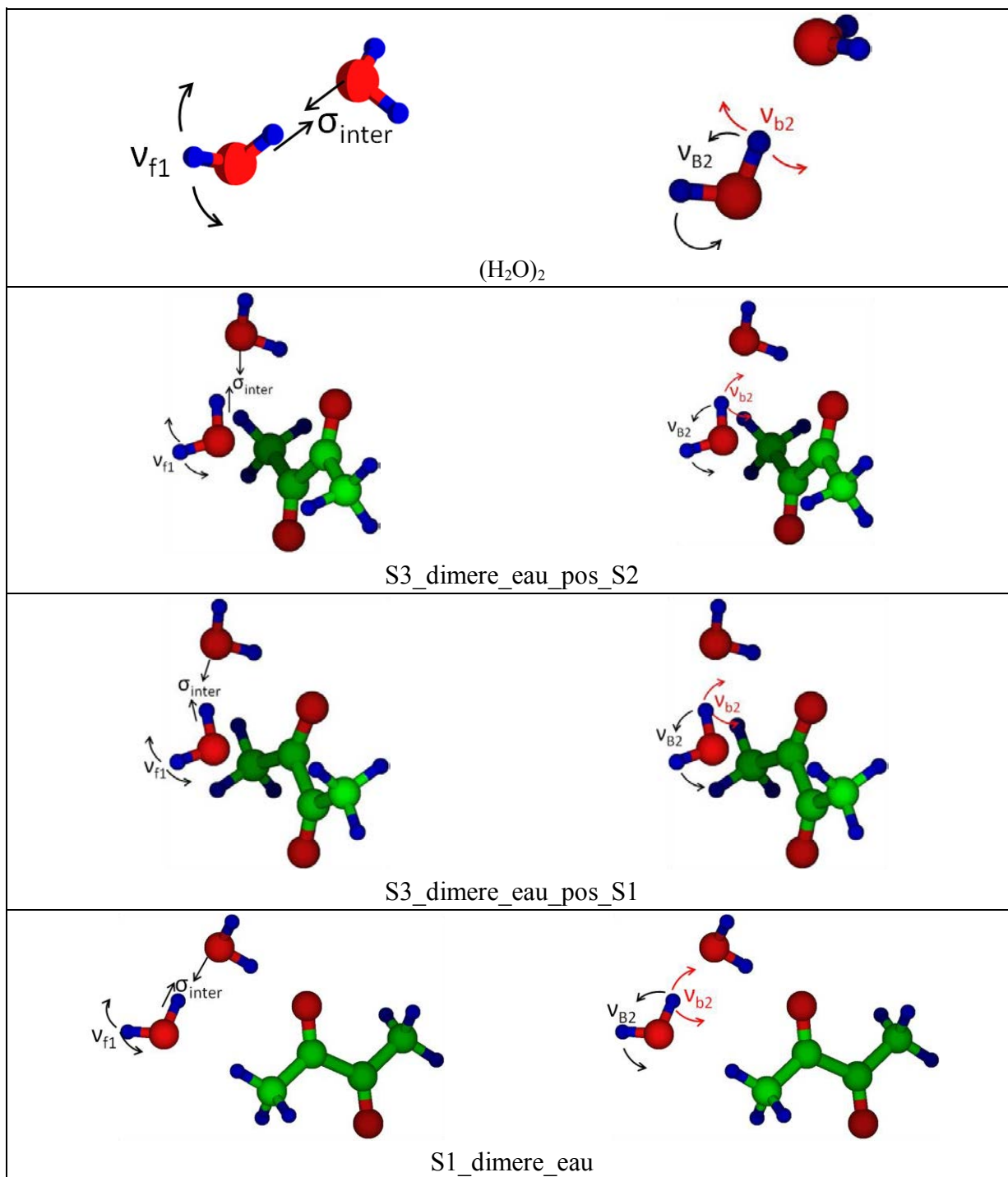


Figure III-10: Description des mouvements de certains modes intermoléculaires du dimère d'eau et des isomères du complexe 1:2 possédant une configuration de type dimère d'eau.

Les fréquences harmoniques (ω) et les intensités (I) des ces quatre modes de vibrations sont reportées dans le Tableau III-11.

	(H ₂ O) ₂		S3_dimere_eau_pos_S2		S3_dimere_eau_pos_S1		S1_dimere_eau	
	ω	I	ω	I	ω	I	ω	I
ν_{f1}	127	113	178	71	184	72	133	97
$\nu_{\sigma_{inter}}$	184	119	201	3	199	2	217	42
ν_{B2}	358	54	362	106	367	50	360	65
ν_{b2}	639	91	666	96	669	100	739	85

Tableau III-11: Paramètres vibrationnels de certains modes intermoléculaires du dimère d'eau et des isomères du complexe 1:2 possédant une configuration de type dimère d'eau. Les fréquences harmoniques (ω) sont données en cm^{-1} et les intensités (I) en km/mol .

Nous considérons d'abord les variations de fréquences du mode de libration ν_{f1} entre le dimère d'eau et les trois isomères. Nous remarquons que la fréquence de l'isomère S1_dimere_eau est très peu affectée par la complexation (+6 cm^{-1}) à la différence des isomères S3_dimere_eau_pos_S2 (+51 cm^{-1}) et S3_dimere_eau_pos_S1 (+57 cm^{-1}). Le même constat vaut pour les intensités.

Nous comparons maintenant la vibration $\nu_{\sigma_{inter}}$ correspondant au mode d'élongation entre les deux molécules d'eau. La fréquence de cette vibration augmente pour les trois isomères, par ordre d'énergie croissante: S3_dimere_eau_pos_S2 (+17 cm^{-1}), S3_dimere_eau_pos_S1 (+15 cm^{-1}) et S1_dimere_eau (+33 cm^{-1}). Cette fois-ci la vibration est plus perturbée dans l'isomère S1_dimere_eau. Les fréquences et les intensités (très faibles) de ce mode sont identiques pour les deux autres isomères. Il est clair que ce mode ne pourra pas être détecté à part pour l'isomère S1_dimere_eau (intensité de 119 km/mol).

Nous étudions maintenant les écarts en fréquences du mode de bascule ν_{B2} . Comme le montre le Tableau III-11, le mode ν_{B2} des trois isomères est très peu perturbé par rapport au dimère d'eau et de manière similaire: S3_dimere_eau_pos_S2 (+4 cm^{-1}), S3_dimere_eau_pos_S1 (+9 cm^{-1}) et S1_dimere_eau (+2 cm^{-1}). Seule l'intensité de l'isomère S3_dimere_eau_pos_S2 est très affectée puisqu'elle double (+52 km/mol) tandis que pour les deux autres (-4 et +11 km/mol), elle est relativement peu affectée.

Le dernier mode intermoléculaire considéré est le mode ν_{b2} correspondant à la libration du groupement OH donneur de proton dans le dimère d'eau. Ce mode est fortement perturbé pour S3_dimere_eau_pos_S2 (+27 cm^{-1}), S3_dimere_eau_pos_S1 (+30 cm^{-1}) et très fortement perturbé pour le dernier isomère (+100 cm^{-1}). Par contre leurs intensités respectives sont très faibles et comparables (+5, +9 et -6 km/mol).

En comparant les fréquences et intensités de ces 4 modes intermoléculaires dans le dimère d'eau et les trois isomères, nous pouvons dégager plusieurs tendances :

- La fréquence du mode de bascule ν_{B2} est peu affectée pour les trois isomères par rapport au dimère d'eau. Malgré leur intensité élevée, il sera difficile de les distinguer expérimentalement.
- Les fréquences des trois autres modes sont affectées de la même façon dans S3_dimere_eau_pos_S2 et S3_dimere_eau_pos_S1 et sont donc difficiles à distinguer expérimentalement.

- Le plus fort décalage en fréquence par rapport au dimère d'eau concerne le mode ν_{b2} pour les trois isomères. Etant donné son intensité, ce mode est détectable expérimentalement et représente une opportunité pour identifier une signature de l'isomère S1_dimere_eau distincte des deux autres isomères du complexe 1:2.

Une autre comparaison utile concerne les modes de vibrations des isomères S3_dimere_eau_pos_S2 et S3_dimere_eau_pos_S1 et ceux de l'isomère S3 du complexe 1:1 représentés sur la Figure III-11.

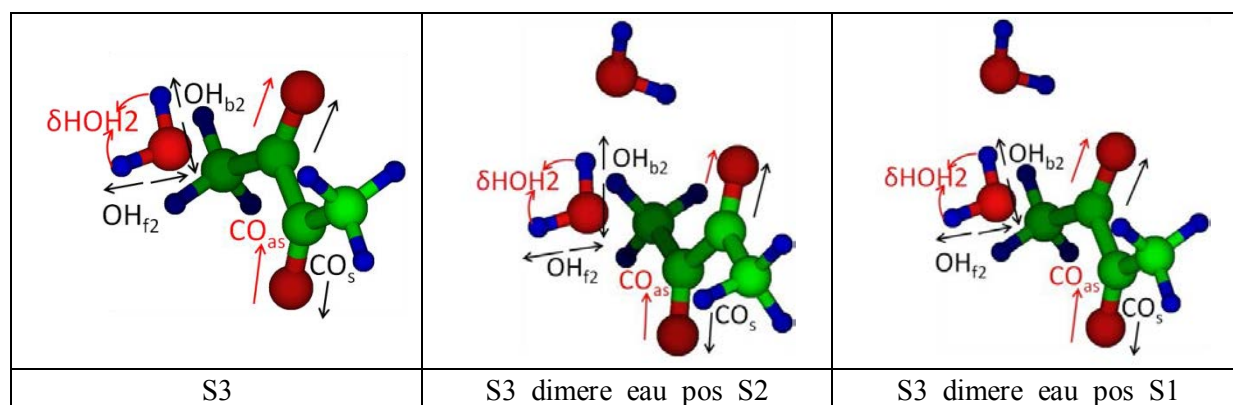


Figure III-11: Description des mouvements des modes d'élongation CO et OH et de déformation HOH de l'isomère S3 et des isomères du complexe 1:2 possédant une configuration de type S3.

Dans le Tableau III-12 sont reportées les fréquences et les intensités des modes intramoléculaires $\nu_{CO_{as}}$, ν_{CO_s} , δ_{HOH2} , $\nu_{OH_{b2}}$ et $\nu_{OH_{f2}}$ de l'isomère S3 du complexe 1:1 et des isomères S3_dimere_eau_pos_S2 et S3_dimere_eau_pos_S1 du complexe 1:2.

	S3		S3_dimere_eau_pos_S2		S3_dimere_eau_pos_S1	
	ω	I	ω	I	ω	I
$\nu_{CO_{as}}$	1712	84	1715	141	1714	139
$\nu_{CO_s/b}$	1715	63	1717	25	1716	13
δ_{HOH2}	1615	128	1650	70	1655	72
$\nu_{OH_{b2}}$	3776	8	3616	184	3606	207
$\nu_{OH_{f2}}$	3916	73	3888	124	3889	133

Tableau III-12: Paramètres vibrationnels des modes d'élongation CO, de déformation HOH et d'élongation OH lié et libre S3 et des isomères du complexe 1:2 possédant une configuration de type S3. Les fréquences harmoniques (ω) sont données en cm^{-1} et les intensités (I) en km/mol .

Nous choisissons de nouveau les deux modes d'élongation intramoléculaires CO qui cette fois-ci sont comparés à ceux de S3: le mode asymétrique $\nu_{CO_{as}}$ et le mode symétrique ν_{CO_s} . Dans le cas de l'isomère S3, les deux modes d'élongation intramoléculaires CO sont plutôt des modes d'élongation CO lié et CO libre qui correspondent respectivement aux modes ν_{CO_s} et $\nu_{CO_{as}}$.

Nous constatons que la vibration $\nu_{CO_{as}}$ varie très peu dans les trois espèces, entre 1712 et 1715 cm^{-1} tandis que la vibration ν_{CO_s} varie de 1715 à 1717 cm^{-1} . Il y a donc un écart de 5 cm^{-1} entre les deux valeurs extrêmes. Autrement dit, les deux vibrations CO restent

pratiquement inchangées. Au contraire, l'intensité du mode ν_{COas} des deux isomères a fortement augmenté par rapport à S3. Nous observons l'effet inverse pour l'intensité du mode ν_{COs} .

Passons à la vibration δ_{HOH2} . Contrairement aux deux modes d'élongation, nous constatons que la fréquence de cette vibration augmente fortement pour les isomères S3_dimere_eau_pos_S2 (+35 cm^{-1}), et S3_dimere_eau_pos_S1 (+40 cm^{-1}) par rapport au dimère d'eau. Nous notons également une très forte diminution de leur intensité d'environ 50 % (-58 et -56 km/mol).

Pour la vibration ν_{OHb2} , la fréquence diminue de façon croissante de l'isomère le plus stable au moins stable : S3_dimere_eau_pos_S2 (-60 cm^{-1}), et S3_dimere_eau_pos_S1 (-70 cm^{-1}). Nous observons l'effet inverse pour l'intensité, à savoir une très forte augmentation (multiplié par 20) pour les isomères S3_dimere_eau_pos_S2 (+176 km/mol) et S3_dimere_eau_pos_S1 (+199 km/mol). Ce mode presque inactif dans le complexe S3 (IR Intensité = 8 km/mol) devient actif et discriminant dans les deux isomères les plus stables du complexe 1:2.

Finalement, le mode ν_{OHf2} a le même comportement que le mode ν_{OHb2} , c'est-à-dire une diminution en fréquence et une augmentation d'intensité (de -28 cm^{-1} ; +51 km/mol pour S3_dimere_eau_pos_S2 et -27 cm^{-1} ; +60 km/mol pour S3_dimere_eau_pos_S1).

En résumé, des tendances notables sont observées en comparant les modes de vibration de S3 aux isomères S3_dimere_eau_pos_S2 et S3_dimere_eau_pos_S1 :

- Les fréquences des vibrations ν_{COas} et ν_{COs} sont très peu affectées pour les deux isomères du complexe 1:2. Ils ne peuvent donc pas être considérés comme des modes discriminants.
- Les modes de vibration δ_{HOH2} , ν_{OHb2} et ν_{OHf2} ont leurs fréquences et intensités fortement perturbées dans les deux isomères. L'augmentation de leur fréquence s'accompagne d'une baisse d'intensité et inversement.
- Le mode ν_{OHb2} est le mode le plus perturbé aussi bien du point de vue de sa fréquence que de son intensité.

III.2 Etude du complexe 1:2 en DFT: Sélection de la fonctionnelle la mieux adaptée

L'étude énergétique et structurale du complexe 1:2 formé entre une molécule de diacétyle et deux molécules d'eau a été réalisée suivant plusieurs méthodes de calculs et différents niveaux de théorie :

- d'une part la méthode ab initio : MP2
- d'autre part la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) utilisant plusieurs types de fonctionnelles :
 - fonctionnelles pures (BB95^{86,87}, HSEB95⁸⁷⁻⁹⁰, M06L⁹¹, M11L⁹², MN12L⁹³, OB95^{87,94,95}, PBEB95^{87,96,97}, PBEhB95^{87,98}, TPSSB95^{87,99}),

- fonctionnelles hybrides simples (B1B95^{86,87}, BRx1B95^{87,100}, HSEH1B95⁸⁷⁻⁹⁰, mPW1B95¹⁰¹, O1B95^{87,94,95}, PBE1B95^{87,96,97}, PBEh1B95^{87,98}, TPSS1B95^{87,99}),
 - fonctionnelle double hybride (B2PLYPD),
 - fonctionnelles à séparation de portée (CAM-B3LYP¹⁰², LC-BRx1B95^{87,100,103}, LC-OB95^{87,94,95,103}, LC-TPSSB95^{87,99,103}, M11¹⁰⁴, MN12SX¹⁰⁵, ωB97, ωB97X¹⁰⁶)
 - fonctionnelle avec correction de dispersion (ωB97XD¹⁰⁷).
- Deux catégories de bases ont été utilisées pour ces calculs : les bases de Dunning (aug-cc-pvdz⁴⁹, aug-cc-pvtz¹⁰⁸) et les bases de Pople (6-311++G(d,p), 6-311++G(2d,2p)¹⁰⁹). Les calculs ont été réalisés avec deux logiciels distincts : Gaussian09 (pour MP2 et DFT) et Molpro (pour CCSD(T)-F12^{43,110}).

Nous avons vu précédemment pour l'étude du complexe 1:1 que la méthode de référence est CCSD(T)-F12/AVDZ. La correction F12 permet d'obtenir des résultats plus précis que la méthode traditionnelle CCSD(T)/AVQZ⁴³. Sa précision peut atteindre 0,001 Å et 20 cm⁻¹. De plus, elle a été déjà utilisée pour l'étude de complexes hydratés tels que CO₂-H₂O⁴¹ et a donné des résultats en très bon accord avec l'expérience. Cependant cette méthode n'est utilisable que pour des complexes de petite taille puisqu'elle est très coûteuse en temps de calcul. L'étude du complexe 1:2 par cette méthode est donc impossible. L'utilisation de la méthode MP2/AVTZ est une alternative pour obtenir des résultats fiables et proches de la méthode de référence CCSD(T)-F12/AVDZ pour le complexe 1:1. Cependant nous ne recherchons pas seulement une méthode applicable au complexe 1:2 mais utilisable pour des complexes de plus grande taille, jusqu'à la première couche d'hydratation. La méthode la plus adaptée pour satisfaire les conditions à une telle étude est la DFT pour laquelle une calibration préliminaire est nécessaire. C'est l'objet de cette partie.

III.2.1 Les différentes catégories de méthodes DFT

Il existe un panel important de méthodes DFT que l'on peut classer en cinq catégories :

- les fonctionnelles de DFT pures qui sont uniquement basées sur les approximations LDA, GGA, méta-GGA et peuvent se mettre sous la forme suivante :

$$E_X^{LDA}[\rho] = -C_x \int \rho^{4/3}(r) dr \quad (\text{III.1})$$

$$E_X^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \int f(\rho, \nabla\rho) dr \quad (\text{III.2})$$

$$E_{XC}^{meta-GGA}[\rho, \nabla\rho, \Delta\rho] = \int f(\rho, \nabla\rho, \tau, \Delta\rho) dr \quad (\text{III.3})$$

avec $\tau(r)$ la densité d'énergie cinétique.

Elles sont construites en combinant une fonctionnelle d'échange et une fonctionnelle de corrélation. Un exemple de fonctionnelle pure est la combinaison de la fonctionnelle échange Becke (B) et la fonctionnelle de corrélation Lee Yang Parr (LYP) qui donne la fonctionnelle d'échange-corrélation BLYP. Certaines fonctionnelles d'échange-corrélation pures sont directement construites sans combinaison de fonctionnelle d'échange avec des fonctionnelles de corrélation. Nous pouvons citer à titre d'exemple la fonctionnelle d'échange-corrélation de Truhlar et Peveretti : M11L.

- Les fonctionnelles hybrides : pour améliorer la précision des fonctionnelles (d'énergie) d'échange corrélation, il est possible d'ajouter un terme d'énergie d'échange exacte en faisant intervenir un terme d'échange Hartree-Fock dans la fonctionnelle d'échange B de Becke comme par exemple la fonctionnelle B3LYP :

$$E_{XC}^{hyb} = aE_X^{Slater} + (1 - a)E_X^{HF} + bE_X^{Becke} + cE_C^{LYP} + (1 - c)E_C^{VWN} \quad (III.4)$$

avec $a = 0,20$; $b = 0,72$; $c = 0,81$.

- Les fonctionnelles double-hybride : ces nouvelles fonctionnelles contiennent à la fois une contribution d'énergie d'échange Hartree Fock (HF) et une contribution d'énergie de corrélation post-Hartree Fock (MP2, CCSD) comme par exemple la fonctionnelle double-hybride proposée par Grimme nommé B2PLYP.

$$E_{XC}^{d,hyb} = (1 - a_x)E_X + a_xE_X^{HF} + (1 - a_c)E_C + a_cE_C^{PT2} \quad (III.5)$$

avec $a_x = 0,53$ et $a_c = 0,27$.

- Les fonctionnelles à séparation de portée : elles sont de nature hybride ou double hybride dans lesquelles le rayon d'action de chaque composante DFT, HF et post-HF est définie comme par exemple dans ω B97X.

$$E_{XC}^{wB97X} = E_X^{LR-HF} + c_xE_X^{SR-HF} + E_X^{SR-B97} + E_C^{B97} \quad (III.6)$$

Avec $w = 0,3$ Bohr et $c_x = 0,157706$

- Les fonctionnelles corrigées de la dispersion : le défaut des fonctionnelles provient du fait qu'elles décrivent mal le phénomène de dispersion. Certaines fonctionnelles ont été corrigées en faisant intervenir un terme de dispersion comme par exemple dans ω B97XD.

$$E_{XC}^{wB97X} = E_X^{LR-HF} + c_xE_X^{SR-HF} + E_X^{SR-B97} + E_C^{B97} + E_{Disp} \quad (III.7)$$

avec $w = 0,2$ Bohr et $c_x = 0,222036$.

Nous devons donc choisir la méthode DFT la plus adaptée à notre étude. En effet, il n'existe pas de méthode DFT universelle capable de décrire correctement la totalité des systèmes moléculaires. La fiabilité de chaque fonctionnelle dépend fortement du système étudié et doit donc être étudiée avec précaution. Bien qu'elle ne puisse pas servir directement

de référence, la méthode DFT peut être comparée à d'autres méthodes plus sophistiquées¹¹¹. Nous formulons l'hypothèse suivante : la méthode DFT capable de reproduire au mieux les résultats obtenus en CCSD(T)-F12/AVDZ pour le complexe 1:1 est la méthode DFT qui donnera également les résultats les plus fiables pour des complexes de plus grande taille. Avant une étude comparative détaillée des fonctionnelles les plus adaptées à notre système, une première sélection peut être faite en distinguant les méthodes capables de reproduire la géométrie des trois isomères et en particulier celle de S3 de celles qui ne le sont pas.

III.2.2 Reproduction de l'isomère S3 pour le complexe 1:1 par les méthodes DFT

Dans le Tableau III-13 sont répertoriées les méthodes DFT qui ne permettent pas de reproduire la géométrie de l'isomère S3. Toutes les catégories de fonctionnelles (pure, hybride simple, hybride double, hybride à séparation de portée, dispersion) ont été testées avec des bases de Dunning et de Pople.

	Fonctionnelles	Bases
Pure DFT	N12	Aug-cc-pvdz
	PBEhPBE	Aug-cc-pvdz
	wPBEhPBE	Aug-cc-pvdz
Hybride simple	B1LYP	Aug-cc-pvdz
	B3LYP	Aug-cc-pvdz
	B971	Aug-cc-pvdz
	B972	Aug-cc-pvdz
	B98	Aug-cc-pvdz
	G961B95	Aug-cc-pvdz
	PBE1PBE	Aug-cc-pvdz
	PBEh1PBE	Aug-cc-pvdz
	X3LYP	Aug-cc-pvdz
Hybride double	B2PLYP	Aug-cc-pvdz
Hybride à séparation de portée	CAM_B3LYP	6-311++G(d,p)
	HISSbPBE	Aug-cc-pvdz
	HSEH1PBE	Aug-cc-pvtz
	LC-PBEPBE	Aug-cc-pvtz
	LC-TPSSTPSS	6-311++G(2d,2p)
	LC-wPBE	Aug-cc-pvdz
	N12SX	Aug-cc-pvdz
	OHSE1PBE	Aug-cc-pvdz
	OHSE2PBE	Aug-cc-pvdz
Dispersion	B97D3	6-311++G(2d,2p)

Tableau III-13: Méthodes DFT testées incapables de calculer l'isomère S3

Avec ces méthodes DFT, les calculs d'optimisation de géométrie lancés en partant de l'isomère S3 optimisée en MP2 convergent vers l'isomère S2. Les bases utilisées avec ces fonctionnelles étant suffisamment étendues, le problème est donc indépendant de la base et

provient du choix de la fonctionnelle. Ces fonctionnelles sont donc inadaptées à notre étude des complexes $C_4H_6O_2:(H_2O)_n$.

	Fonctionnelles	Bases
Pure DFT	BB95	Aug-cc-pvdz
	HSEB95	Aug-cc-pvdz
	M06L	Aug-cc-pvdz
	M11L	6-311++G(2d,2p)
	MN12L	6-311++G(2d,2p)
	OB95	Aug-cc-pvdz
	PBEB95	Aug-cc-pvdz
	PBEhB95	Aug-cc-pvdz
	TPSSB95	Aug-cc-pvdz
Hybride simple	B1B95	Aug-cc-pvdz
	BRx1B95	6-311++G(2d,2p)
	HSEH1B95	Aug-cc-pvdz
	LC-OB95	6-311++G(2d,2p)
	LC-OB95	6-311++G(d,p)
	LC-TPSSB95	6-311++G(2d,2p)
	LC-TPSSB95	6-311++G(d,p)
	LC-TPSSB95	Aug-cc-pvtz
	mPW1B95	Aug-cc-pvdz
	O1B95	Aug-cc-pvdz
	PBE1B95	Aug-cc-pvdz
	PBEh1B95	Aug-cc-pvdz
	TPSS1B95	6-311++G(2d,2p)
	TPSS1B95	Aug-cc-pvdz
	TPSS1B95	Aug-cc-pvtz
Hybride à séparation de portée	M11	Aug-cc-pvdz
	MN12SX	6-311++G(d,p)
	MN12SX	6-311++G(2d,2p)
	LC-BRx1B95	6-311++G(2d,2p)
	LC-PBEPBE	6-311++G(d,p)
	LC-TPSSTPSS	6-311++G(d,p)
	ω B97	6-311++G(2d,2p)
	ω B97	6-311++G(d,p)
	ω B97	Aug-cc-pvdz
	ω B97X	6-311++G(2d,2p)
	ω B97X	Aug-cc-pvdz
ω B97X	Aug-cc-pvtz	
Dispersion	ω B97XD	6-311++G(2d,2p)

Tableau III-14: Méthodes DFT testées capables de calculer la géométrie du isomère S3

Dans le Tableau III-14 sont répertoriées toutes les méthodes DFT testées avec lesquelles il a été possible d'optimiser la géométrie S3. Nous remarquons que les méthodes

DFT de la catégorie double hybride n'apparaissent pas dans ce tableau : aucune méthode DFT de cette catégorie ne permet de reproduire la structure S3. Cependant il faut pondérer cette remarque par le fait qu'il existe très peu de fonctionnelles double hybride disponibles dans Gaussian09 comparé aux autres catégories. Nous avons ainsi testé une seule fonctionnelle. Notons aussi que généralement les fonctionnelles DFT possédant une fonctionnelle de corrélation B95 ou l'une de ses dérivés convergent vers la géométrie S3.

Nous remarquons en comparant le Tableau III-13 et le Tableau III-14 que les fonctionnelles aptes (ou non) à décrire S3 n'appartiennent pas toutes à une même catégorie de fonctionnelles. Par conséquent, il n'est peut être pas judicieux de classer les fonctionnelles par catégorie. Une simple classification entre méthode DFT convergeant vers S3 ou pas, peut s'avérer suffisante. Cependant il s'avère que les fonctionnelles DFT ne permettant pas de reproduire la géométrie de l'isomère S3 ne prennent pas suffisamment en compte la dispersion, le problème originel de la DFT. La dispersion n'est pas prédominante dans S3 mais existe dans des proportions plus importantes que dans les isomères S1 et S2.

Tous les calculs DFT testés pour tenter d'optimiser la structure S3 ont été réalisés avec le logiciel Gaussian09. Nous avons utilisé les méthodes DFT déjà implémentées dans ce logiciel mais également apporté des modifications aux fonctionnelles déjà existantes.

Nous donnons brièvement quelques explications et quelques commandes du logiciel Gaussian09 permettant la construction de ces fonctionnelles. La démarche est la suivante :

$$E_{XC} = E_X + E_C \quad (\text{III.8})$$

$$\text{Avec : } E_X = E_X^{HF} + E_X^{DF} \text{ et } E_C = E_C^{Post-HF} + E_C^{DF} \quad (\text{III.9})$$

$$E_X^{HF} = ScaHFX [c_{Full}^{HF} \cdot E_X^{HF} + c_{Short}^{HF} \cdot E_X^{SR-HF}(w_S) + c_{Long}^{HF} \cdot E_X^{LR-HF}(w_L)] \quad (\text{III.10})$$

$$E_X^{DF} = ScaDFX [c_{Full}^{DF} \cdot E_X^{DF} + c_{Long}^{DF} \cdot E_X^{SR-DF}(w_S) + c_{Short}^{DF} \cdot E_X^{LR-DF}(w_L)] \quad (\text{III.11})$$

Dans la formule DF, les coefficients C_{Long} and C_{Short} sont inversés par rapport à la formule HF.

	HFX	DFX
wshort	Iop(3/107=00000NNNNN)	Iop(3/108=00000NNNNN)
wlong	Iop(3/107=MMMMM00000)	Iop(3/108=MMMMM00000)
wshort+wlong	Iop(3/107=MMMMMNNNNN)	Iop(3/108=MMMMMNNNNN)
Cfull	Iop(3/130=NNNNN)	Iop(3/131=NNNNN)
Cshort	Iop(3/119=00000NNNNN)	Iop(3/120=00000NNNNN)
Clong	Iop(3/119=MMMMM00000)	Iop(3/120=MMMMM00000)
Cshort+Clong	Iop(3/119=MMMMMNNNNN)	Iop(3/120=MMMMMNNNNN)

Tableau III-15 : Commandes utilisées pour la modification et création de fonctionnelles DFT

A partir des commandes répertoriées dans le Tableau III-15, nous avons testé diverses combinaisons possibles. Voici les différentes étapes réalisées :

- Tests des fonctionnelles installées dans Gaussian09
- Combinaison des diverses fonctionnelles d'échanges avec des fonctionnelles de corrélation pour obtenir des fonctionnelles DFT pures
- Inclusion d'une proportion d'échange HF pour obtenir des fonctionnelles DFT hybrides. A l'aide de la commande IOP (3/76=MMMMMNNNNN), modifications les paramètres *ScaHFX* et *ScaDFX* qui correspondent respectivement aux proportions d'échange HF et d'échange DF.
- Modification de la proportion d'échange HF dans les fonctionnelles hybrides déjà existantes en augmentant ou en diminuant la quantité d'énergie d'échange HF toujours à l'aide la commande IOP (3/76=MMMMMNNNNN) qui agit sur le *ScaHFX* et le *ScaDFX*.
- Création de nouvelles fonctionnelles à séparation de portée incluant une proportion d'échange différente HF à courte et à longue portée par modification des coefficients c_{Full}^{HF} et c_{Long}^{HF} à partir des commandes Iop(3/130=NNNNN) et Iop(3/119=MMMMM00000).
- Inclusion d'une proportion d'échange DFT pure différente à courte et longue portée. Modification des coefficients c_{Full}^{HF} et c_{Long}^{HF} à partir des commandes Iop(3/131=NNNNN) et Iop(3/120=MMMMM00000).

Par la suite nous examinerons les effets de base sur les longueurs de liaisons caractéristiques de l'isomère S3. Pour cela, les fonctionnelles DFT convergeant vers S3 ont été testées avec plusieurs bases afin d'obtenir les résultats les plus proches de CCSD(T)-F12.

III.2.3 Critère géométrique des liaisons intermoléculaires

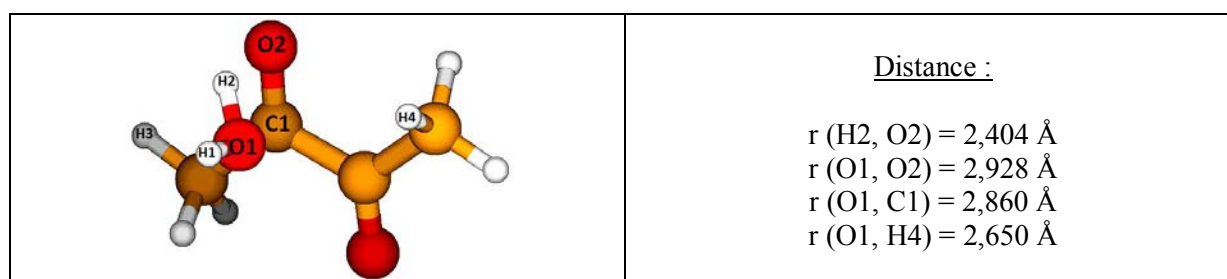


Figure III-12: Paramètres géométriques S3 calculées en CCSD(T)-F12/AVDZ

Au niveau des distances de liaisons mises en jeu dans les interactions intermoléculaires (voir Figure III-12), les paramètres géométriques ont été également

comparés à ceux obtenus avec la méthode MP2. Sur la Figure III-12, les distances retenues pour notre étude sont les distances H2/O2, O1/O2, O1/C1 et O1/H4 (nommées respectivement dH--O, dO--O, dO--C et dO--H). Ces distances caractéristiques de la géométrie S3 permettent de décrire les interactions intermoléculaires primaires et secondaires entre l'eau et le diacétyle pour l'isomère S3 et sont répertoriées dans le Tableau III-16.

	Méthode	Base	dH--O	dO--O	dO--C	dO--H
CCSDT	CCSD(T)-F12	Aug-cc-pvdz	2,404	2,928	2,860	2,650
DFT	B1B95	Aug-cc-pvdz	2,537	3,055	2,991	2,717
	BB95	Aug-cc-pvdz	2,564	3,111	3,063	2,914
	BB95_hyb65	Aug-cc-pvdz	2,424	2,997	2,991	2,649
	BRx1B95	6-311++G(2d,2p)	2,396	2,954	2,948	2,619
	HSEB95	Aug-cc-pvdz	2,283	2,927	2,967	2,639
	HSEH1B95	Aug-cc-pvdz	2,314	2,927	2,919	2,604
	LC-BRx1B95	6-311++G(2d,2p)	2,362	2,853	2,699	2,566
	LC-OB95	6-311++G(2d,2p)	2,337	2,851	2,731	2,589
	LC-OB95	6-311++G(d,p)	2,410	2,857	2,722	2,532
	LC-PBEPBE	6-311++G(d,p)	2,385	2,861	2,753	2,494
	LC-TPSSB95	6-311++G(2d,2p)	2,340	2,852	2,727	2,608
	LC-TPSSB95	6-311++G(d,p)	2,400	2,847	2,724	2,551
	LC-TPSSB95	Aug-cc-pvtz	2,312	2,848	2,751	2,584
	LC-TPSSTPSS	6-311++G(d,p)	2,425	2,878	2,769	2,528
	M06L	Aug-cc-pvdz	2,560	2,961	2,772	2,654
	M11	Aug-cc-pvdz	2,330	2,876	2,781	2,609
	M11L	6-311++G(2d,2p)	2,446	2,921	2,824	2,617
	MN12L	6-311++G(2d,2p)	2,421	2,892	2,784	2,598
	MN12SX	6-311++G(2d,2p)	2,549	2,943	2,774	2,648
	MN12SX	6-311++G(d,p)	2,605	2,943	2,749	2,617
	mPW1B95	Aug-cc-pvdz	2,399	2,982	2,982	2,641
	O1B95	Aug-cc-pvdz	2,919	3,390	3,376	2,938
	OB95	Aug-cc-pvdz	2,915	3,574	3,977	3,208
	OB95_hyb50	Aug-cc-pvdz	2,623	3,104	3,055	2,826
	PBE1B95	Aug-cc-pvdz	2,333	2,942	2,932	2,611
	PBEB95	Aug-cc-pvdz	2,352	2,976	2,979	2,639
	PBEh1B95	Aug-cc-pvdz	2,277	2,908	2,965	2,565
	PBEhB95	Aug-cc-pvdz	2,305	2,947	2,956	2,613
	TPSS1B95	6-311++G(2d,2p)	2,421	2,962	2,937	2,682
	TPSS1B95	Aug-cc-pvdz	2,434	2,928	2,826	2,630
	TPSS1B95_hyb10	Aug-cc-pvdz	2,379	2,969	2,972	2,642
	TPSS1B95	Aug-cc-pvtz	2,437	2,992	2,972	2,635
	TPSSB95	Aug-cc-pvdz	2,390	2,982	2,985	2,643
ω B97	6-311++G(2d,2p)	2,377	2,896	2,803	2,584	
ω B97	6-311++G(d,p)	2,297	2,853	2,783	2,552	
ω B97	Aug-cc-pvdz	2,263	2,879	2,863	2,512	
ω B97X	6-311++G(2d,2p)	2,405	2,920	2,827	2,633	

	ω B97X	Aug-cc-pvdz	2,262	2,892	2,902	2,558
	ω B97X	Aug-cc-pvtz	2,370	2,908	2,821	2,641
	ω B97XD	6-311++G(2d,2p)	2,464	2,977	2,868	2,632
MP2	MP2	6-311++G(2d,2p)	2,386	2,923	2,868	2,663
	MP2	6-311++G(d,p)	2,704	3,002	2,815	2,640
	MP2	Aug-cc-pvdz	2,450	2,931	2,795	2,682
	MP2	Aug-cc-pvtz	2,318	2,905	2,885	2,624

Tableau III-16 : Paramètres géométriques de la structure S3 à différents niveaux de calculs

Pour sélectionner la méthode DFT la mieux adaptée à notre étude, nous allons calculer le pourcentage d'erreur relatif entre les méthodes DFT et la méthode de référence CCSD(T)-F12. Nous ne garderons que les méthodes DFT dont les distances intermoléculaires ne dépassent pas 1% d'écart avec les calculs de référence. L'ordre dans lequel nous effectuerons les opérations n'a aucune importance. Nous commençons par créer un filtre sur les valeurs $d(\text{H--O})$. Le résultat du premier filtre est montré dans le Tableau III-17.

Fonctionnelle	Base	d(H--O)	
		% d'erreur	Erreur absolue
CCSD(T)-F12	Aug-cc-pvdz	0,0	0,000
BB95_hyb65	Aug-cc-pvdz	0,8	0,019
BRx1B95	6-311++G(2d,2p)	0,3	0,008
LC-OB95	6-311++G(d,p)	0,2	0,005
LC-PBEPBE	6-311++G(d,p)	0,8	0,020
LC-TPSSB95	6-311++G(d,p)	0,2	0,005
LC-TPSSTPSS	6-311++G(d,p)	0,9	0,021
MN12L	6-311++G(2d,2p)	0,7	0,017
mPW1B95	Aug-cc-pvdz	0,2	0,005
TPSS1B95	6-311++G(2d,2p)	0,7	0,017
TPSSB95	Aug-cc-pvdz	0,6	0,015
ω b97X	6-311++G(2d,2p)	0,0	0,000
MP2	6-311++G(2d,2p)	0,8	0,018

Tableau III-17 : Effet du filtre 1 pour la sélection des méthodes DFT : Etude de la fiabilité des différents niveaux de calculs pour la description géométrique de S3, par rapport à la distance interatomique H--O

Visiblement cette distance de liaison fluctue fortement d'une méthode à l'autre. Il est intéressant de remarquer que seule la base 6-311++G(2d,2p) permet de décrire convenablement S3, d'après ce critère, dans le cas de la méthode MP2.

Nous répétons la même démarche en appliquant un second filtre (Tableau III-18) sur la distance $d(\text{O--O})$ avec les méthodes DFT restantes.

Fonctionnelle	Base	d(O--O)	
		% d'erreur	Erreur absolue
CCSD(T)-F12	Aug-cc-pvdz	0,0	0,000
BRx1B95	6-311++G(2d,2p)	0,9	0,026
ω B97X	6-311++G(2d,2p)	0,3	0,008
MP2	6-311++G(2d,2p)	0,2	0,005

Tableau III-18 : Effet du filtre 2 pour la sélection des méthodes DFT

Après l'application de ce second filtre, seules deux méthodes DFT, parmi les onze précédentes, sont retenues. Nous avons éliminé presque la totalité des méthodes DFT par l'utilisation de 2 filtres. Nous répétons l'opération avec la distance dO--C en appliquant un filtre 3. Les résultats de ce filtre sont présentés dans le Tableau III-19.

Fonctionnelle	Base	d(O--C)	
		% d'erreur	Erreur absolue
CCSD(T)-F12	Aug-cc-pvdz	0,0	0,000
ω B97X	6-311++G(2d,2p)	1,1	0,032
MP2	6-311++G(2d,2p)	0,3	0,008

Tableau III-19 : Effet du filtre 3 pour la sélection des méthodes DFT

Il ne reste plus qu'une seule méthode DFT. Nous répétons la démarche sur la dernière distance qu'il nous reste afin de vérifier la pertinence du choix de cette méthode à travers le filtre 4 dont les résultats sont exposés Tableau III-20.

Fonctionnelle	Base	d(O--H)	
		% d'erreur	Erreur absolue
CCSD(T)-F12	Aug-cc-pvdz	0,0	0,000
ω B97X	6-311++G(2d,2p)	0,6	0,017
MP2	6-311++G(2d,2p)	0,5	0,013

Tableau III-20 : Effet du filtre 4 pour la sélection des méthodes DFT

Nous constatons qu'il nous reste après application des 4 filtres une seule méthode DFT (ω B97X/6-311++G(2d,2p)) et une méthode MP2 reproduisant les critères géométriques obtenus pour l'isomère S3 avec la méthode de référence CCSD(T)-F12 à 1% près. La méthode DFT retenue pour l'étude des complexes $C_4H_6O_2-(H_2O)_n$ est la fonctionnelle ω B97X avec une base de Pople 6-311++G(2d,2p).

Un récapitulatif visuel des fonctionnelles utilisées pour le calcul des différents paramètres géométriques de S3 est présenté sur la Figure III-13. Nous remarquons que certaines méthodes DFT sont capables de retranscrire correctement une, deux ou trois distances mais jamais la totalité des quatre critères sélectionnés ici, à l'exception de ω B97X. De plus, certaines méthodes DFT ne décrivent aucune distance correctement, comme par exemple OB95. Malgré la modification de certaines méthodes DFT, les résultats de départ pour certaines méthodes DFT ne sont pas meilleurs puisqu'ils peuvent surestimer une distance et en sous-estimer une autre comme par exemple MN12SX. En revanche celles qui ont

surestimé ou sous-estimé les quatre distances ont pu être améliorées mais pas suffisamment pour obtenir des résultats d'une précision de 1% par rapport à notre méthode de référence CCSD(T)-F12.

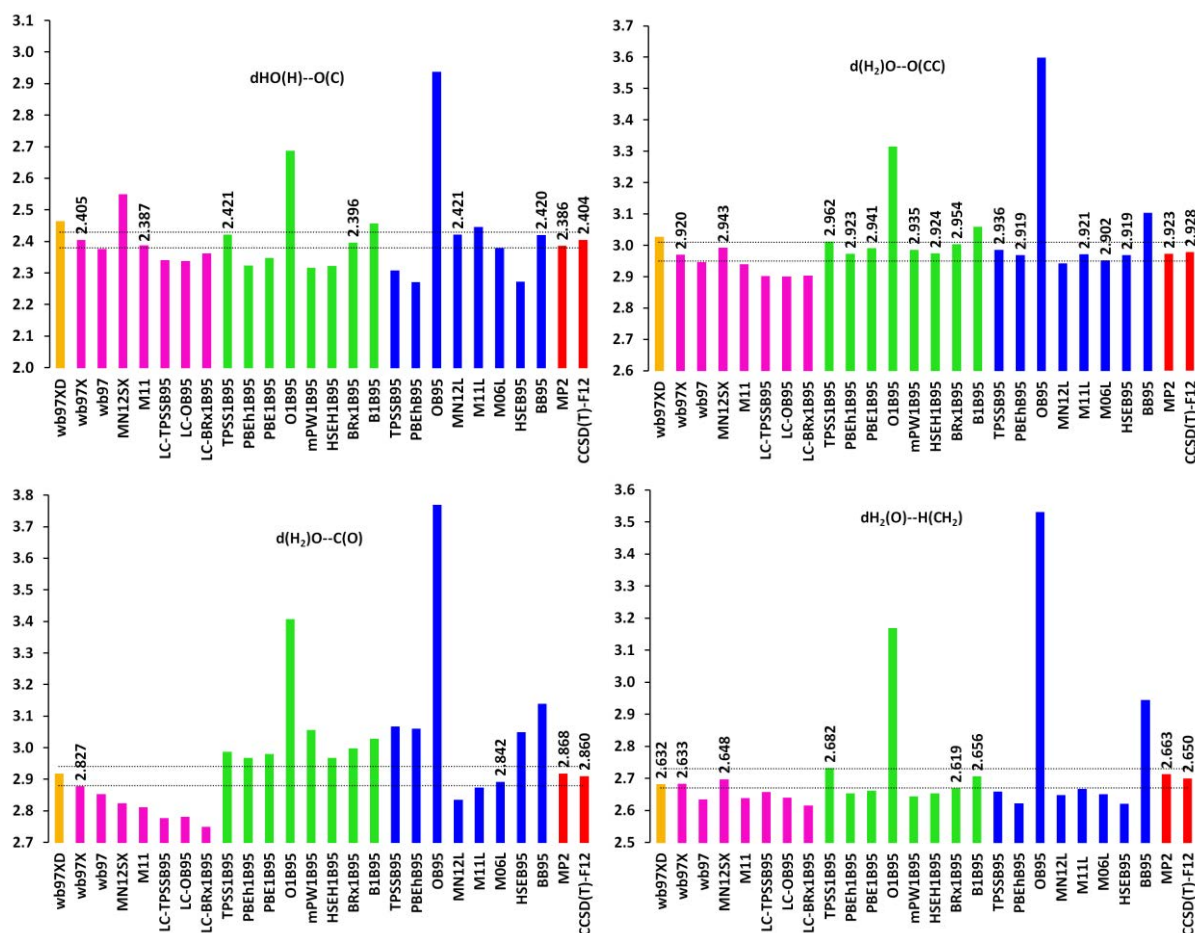


Figure III-13 : Valeurs géométriques de S3 des différentes méthodes de DFT, de MP2 et CCSD(T)-F12. Chaque couleur représente une catégorie de DFT (orange, violet, vert, bleu) et les méthodes ab initio (rouge). Le critère de 1% est matérialisé par des traits pointillés.

III.2.4 La fonctionnelle ω B97X : la mieux adaptée pour les complexes $C_4H_6O_2:(H_2O)_n$

Nous pouvons retenir les points suivants :

- La fonctionnelle d'échange-corrélation la mieux adaptée à l'étude de nos complexes $C_4H_6O_2:(H_2O)_n$ est la fonctionnelle hybride à séparation de portée : ω B97X
- Il a été démontré que la prise en compte de la contribution dispersive empirique dans notre étude n'apporte aucune amélioration significative
- La base atomique retenue, 6-311++G(2d,2p), présente un compromis intéressant entre la précision et le coût de calcul. L'utilisation de la base atomique de qualité double- ζ , 6-31++G(d,p), produit des résultats d'une précision tout à fait acceptable. Le modèle ω B97X/6-31++G(d,p) semble offrir une perspective fiable pour l'étude de complexes discrets de plus grande taille (≈ 200 atomes).

III.3 Complexe 1:2 : DFT (ω B97X) versus MP2

Nous allons maintenant comparer les résultats obtenus sur les dix isomères du complexe 1:2 aux niveaux ω B97X/AVDZ et MP2/AVDZ pour les dix isomères du complexe 1:2.

III.3.1 Les dix isomères : ω B97X/AVDZ versus MP2/AVDZ

Dans le Tableau III-21 sont répertoriées les énergies totales et relatives des dix isomères optimisés au niveau ω B97X/AVDZ et classés dans le même ordre qu'avec la méthode MP2.

Isomères	Energie (Hartree)	E (kJ/mol)
S3 dimere eau pos S2	-459,311054	0
S3 dimere eau pos S1	-459,310825	0,5
S1 dimere eau	-459,30778	8,7
S2 S2 trans	-459,304907	16,0
S2 S3 trans	-459,301889	24,2
S1 S1 trans	-459,304770	16,5
S1 S3 trans	-459,301803	24,4
S2 S1 trans	-459,304272	17,9
S2 S1 bifide	-459,301665	24,7
S3 S3 trans	-459,299326	30,7

Tableau III-21: Energies totales des douze isomères optimisés à un niveau calcul ω B97X /AVDZ.

A base équivalente c'est-à-dire aug-cc-pvdz, nous sommes capables de retrouver les mêmes isomères obtenus avec MP2 avec la méthode ω B97X. Les trois isomères les plus stables sont les mêmes avec les deux méthodes et les deux isomères les plus stables sont iso-énergétiques. Par contre, l'ordre de stabilité énergétique des autres isomères est différent.

Nous rappelons que la précision énergétique du niveau de calcul ω B97X/AVDZ est moindre que celle de la méthode MP2. Ceci pourrait expliquer les différences dans la classification énergétique des dix isomères observées selon les deux approches.

Dans le Tableau III-22, l'énergie de dissociation des dix isomères du complexe 1:2 a été calculée ainsi que celle des trois isomères du complexe 1:1. Nous remarquons que les deux approches utilisées pour déterminer l'énergie de dissociation d'un même isomère ne diffèrent pas de plus de 5 kJ/mol.

Cependant, nous observons bien que les propriétés énergétiques des trois isomères les plus stables sont bien reproduites.

ω B97X/AVDZ	Isomère	Energie (Hartree)	Energie de dissociation (kJ/mol) calculée à partir de					Coopérativité
			C ₄ H ₆ O ₂ + (H ₂ O)	C ₄ H ₆ O ₂ + (H ₂ O) ₂	S1 + H ₂ O	S2 + H ₂ O	S3 + H ₂ O	
	H ₂ O	-76,4216412						
	C ₄ H ₆ O ₂	-306,4402761						
	(H ₂ O) ₂	-152,8525144	24,2					
Complexe 1:1	S1	-382,8725618	27,9					
	S2	-382,8725623	27,9					
	S3	-382,8708161	23,4					
Complexe 1:2	S3_dimere_eau_pos_S2	-459,311054		48,0			48,8	Coop
	S3_dimere_eau_pos_S1	-459,310825		47,3			48,2	Coop
	S1_dimere_eau	-459,307780		39,4	35,6			Coop
	S2_S2_trans	-459,304907				28,1		Non
	S2_S3_trans	-459,301889				20,2	24,8	Anti
	S1_S1_trans	-459,304770			27,7			Non
	S1_S3_trans	-459,301803			20,0		24,5	Anti
	S2_S1_trans	-459,304272			26,4	26,4		Non
	S2_S1_bifide	-459,301665			19,6	19,6		Anti
S3_S3_trans	-459,299326					18,0	Anti	

Tableau III-22: Energie de dissociation des dix isomères pour le complexe 1:2, C₄H₆O₂:(H₂O)₂ optimisés à un niveau de calcul ω B97X/AVDZ. Les termes Coop, Non et Anti désignent respectivement des effets coopératifs, non-coopératifs et anti-coopératifs.

Les conclusions des résultats obtenus pour le complexe 1:2, C₄H₆O₂ : (H₂O)₂ avec la fonctionnelle DFT ω B97X sont similaires à celles obtenues avec la méthode MP2 (voir Figure III-3):

- Les dix isomères déterminés par la méthode MP2 ont été retrouvés avec ω B97X.
- Les deux isomères les plus stables sont iso-énergétiques (différence de moins de 1 kJ/mol) et possèdent une énergie largement plus basse que celle des autres isomères dont le plus proche se situe à plus de 8 kJ/mol.
- Les trois isomères les plus stables énergétiquement sont constitués d'un dimère d'eau. La formation d'un dimère d'eau dans ce complexe a donc un effet plus stabilisant que deux monomères d'eau.
- L'effet coopératif entre le dimère d'eau et le diacétyle se manifeste par une énergie de dissociation deux fois plus importante que celle des isomères correspondants du complexe 1:1.

III.3.2 Les trois isomères les plus stables : effet de base atomique

Nous allons nous focaliser maintenant sur les trois structures les plus stables du complexe 1:2 avec la méthode DFT déterminée avec la méthode ω B97X/6-311++G(2d, 2p).

Composé	Isomère	E (hartree)	Energie de dissociation (kJ/mol)				
			C ₄ H ₆ O ₂ + (H ₂ O)	C ₄ H ₆ O ₂ + (H ₂ O) ₂	S1+eau	S2+eau	S3eau
H ₂ O		-76,4380062					
C ₄ H ₆ O ₂		-306,4970268					
(H ₂ O) ₂		-152,8856179	25,2				
Complexe 1:1	S1	-382,9454541	27,4				
	S2	-382,9454060	27,2				
	S3	-382,9437637	22,9				
Complexe 1:2	S3_dimere_eau_posS2	-459,400464		46,8			49,1
	S3_dimere_eau_posS1	-459,400331		46,4			48,7
	S1_dimere_eau	-459,3974129		38,8	36,6		

Tableau III-23: Energie de dissociation des trois isomères pour le complexe 1:2 C₄H₆O₂/(H₂O)₂ optimisés à un niveau de calcul ω B97X/6-311++G(2d, 2p).

Nous constatons que les énergies de dissociation calculées avec les méthodes ω B97X/6-311++G(2d, 2p) et ω B97X/AVDZ sont similaires (Tableau III-22, Tableau III-23). Les isomères iso-énergétiques conservent un écart énergétique suffisamment important avec la troisième structure la plus stable pour que seules les deux isomères iso-énergétiques soient utilisées comme structure de départ pour construire les complexes de plus grande taille (Figure III-14).

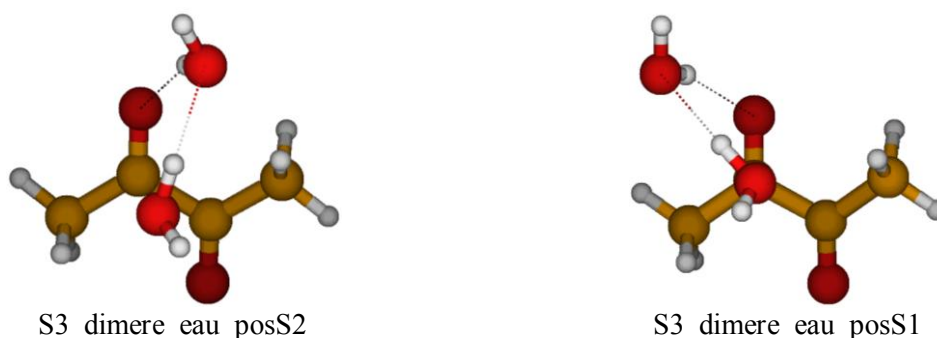


Figure III-14 : Isomères iso-énergétiques les plus stables du complexe 1:2 calculées par la méthode ω B97X/6-311++G(2d,2p)

Chapitre IV : Complexe diacétyl:(eau)_{n=4-12}

IV.1 Introduction

L'étude des propriétés des clusters d'eau occupe une place importante dans la communauté scientifique comme en atteste le nombre considérables d'article aussi bien théoriques qu'expérimentaux. Depuis l'an 2000, les scientifiques ont publié 63 451 articles sur l'hydratation (91 500 articles publiés au total depuis 1900¹¹²).

La complexité dans le traitement théorique des clusters d'eau est liée au nombre considérable d'isomères pour chaque famille de structure. L'équipe de Mc Donald¹¹³ a dénombré 30 026 isomères différents pour le dodécaèdre d'eau (H₂O)₂₀. L'équipe de C. Pouchan¹¹⁴ a développé des méthodes de dynamique moléculaire (méthode VCI-P) afin de trouver les différentes structures possibles.

Il a été également montré que les nombreuses liaisons hydrogène au sein des clusters d'eau permettent de stabiliser des espèces en solution comme par exemple des bio-polymères selon un processus d'auto-assemblage. Barbour et coll. ont montré que la structure des clusters d'eau peut être imposée par les molécules environnantes¹¹⁵.

L'étude des clusters d'eau ne se limite pas au domaine biologique. Les clusters d'eau sont présents dans de nombreux autres domaines, notamment au sein des processus de chimie atmosphérique, comme le piégeage du dioxyde de carbone dans les océans et leur transformation chimique en ions carbonates¹¹⁶.

Pour réaliser un travail de modélisation et le rendre praticable à l'échelle cluster moléculaire discret, nous avons défini une stratégie d'étude permettant de traiter les complexes C₄H₆O₂:(H₂O)_{n>2}. Pour ce faire, nous avons fait quelques hypothèses simplificatrices justifiées par les propriétés symétriques du diacétyl suivies d'une démarche d'optimisation de géométries. Nous allons détailler ces deux aspects de notre stratégie d'étude dans les paragraphes suivants.

Hypothèses :

- L'étude de complexe C₄H₆O₂:(H₂O)_n de grande taille (n > 20) n'est pas réalisable avec les méthodes ab initio. Nous avons démontré, dans le chapitre précédent, que le niveau de calcul ωB97X/6-311++G(2d,2p) est une approche DFT suffisamment précise et représente un bon compromis pour l'étude de complexes de grande taille. Cependant, il faut rappeler que le modèle DFT retenu est caractérisé par une précision énergétique de ± 5 kJ/mol, une précision de ±0,01 Å sur les distances et de ± 20cm⁻¹ sur les fréquences vibrationnelles.

- La molécule de diacétyle est centro-symétrique. Elle possède deux dipôles équivalents localisés sur chacun de ses deux groupements carbonyles. Il est donc tout à fait cohérent d'ajouter les molécules d'eau par paires de façon symétrique, c'est à dire une molécule d'eau en interaction sur chaque groupement CO. Il est également possible d'ajouter les molécules d'eau une à une sur le même groupement carbonyle et du même côté du plan du diacétyle afin de créer la même configuration de l'autre côté du plan du diacétyle sur le deuxième groupement CO. Par conséquent, nous considérons uniquement les complexes $C_4H_6O_2:(H_2O)_n$ possédant:
 - un même nombre de molécules d'eau positionné symétriquement de part et d'autre du plan du diacétyle sur chaque groupement carbonyle (noté complexe A1 sur la Figure IV-1)
 - l'ensemble des molécules d'eau positionnées à la fois du même côté du plan du diacétyle et sur un même groupement carbonyle (désigné comme complexe A2 sur la Figure IV-1)

Les autres structures de complexes $C_4H_6O_2:(H_2O)_n$ ne répondant pas à ces deux critères sont exclues de notre étude (comme complexe B sur la Figure IV-1).

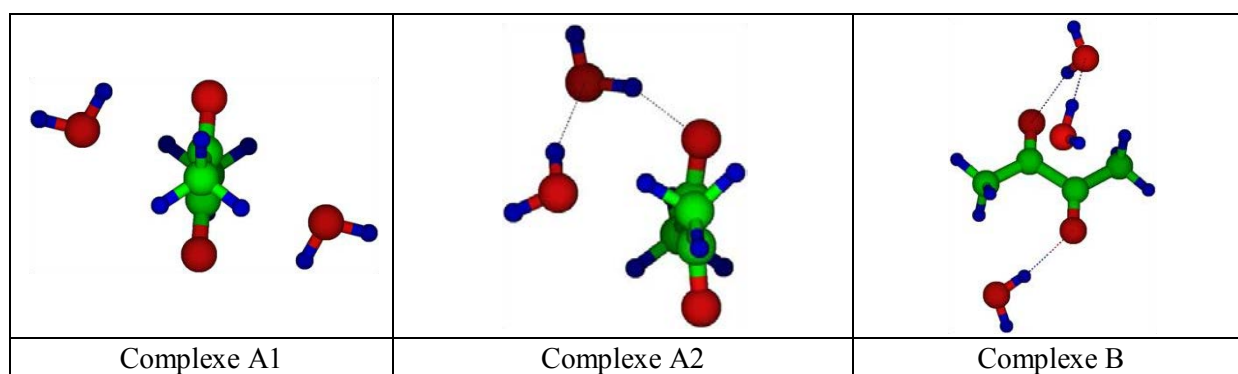


Figure IV-1: Complexes de type A1, A2 et B.

Démarches d'optimisations de structures :

Pour optimiser les structures des complexes 1:n (une molécule de diacétyle et n molécule(s) d'eau), nous utilisons la méthode ω B97X/6-311++G(2d,2p) (hypothèse 1). Nous imposons également une symétrie par rapport aux groupements carbonyles et au plan du diacétyle (hypothèse 2). Nous prenons comme géométrie de départ, la géométrie du complexe de taille inférieure (complexes 1:n-2) de type A1 en ajoutant une molécule d'eau sur les sites d'interaction les plus favorables à savoir les deux groupements CO du diacétyle et le groupement OH de chaque molécule d'eau. Nous pouvons également choisir de prendre comme géométrie de départ, le complexe de type A2 de taille inférieure (complexes 1: $\frac{n}{2}$) auquel nous ajoutons $\frac{n}{2}$ molécules d'eau par symétrie sur le deuxième groupement carbonyle situé de l'autre côté du plan de diacétyle. Nous obtenons alors une structure de type A1. Aucune autre contrainte n'a été imposée pour les étapes d'optimisations de géométries.

A titre d'exemple, pour déterminer une géométrie optimisée du complexe 1:4, nous choisissons comme géométrie de départ (Figure IV-2) :

- un isomère du complexe 1:2 de type A1 auquel nous ajoutons une molécule d'eau sur chacun des groupements carbonyle,
- un isomère du complexe 1:2 de type A2 auquel nous ajoutons 2 molécules d'eau par symétrie sur le deuxième groupement carbonyle situé de l'autre côté du plan de diacétylène.

Avec ces deux géométries de type A1 et A2, nous obtenons deux géométries de départ de type A2, qui après optimisation, conduisent à la même structure. Il est cependant nécessaire de tester d'autres géométries de départ de type A1 et A2 afin de déterminer d'autres structures de complexes de cette taille.

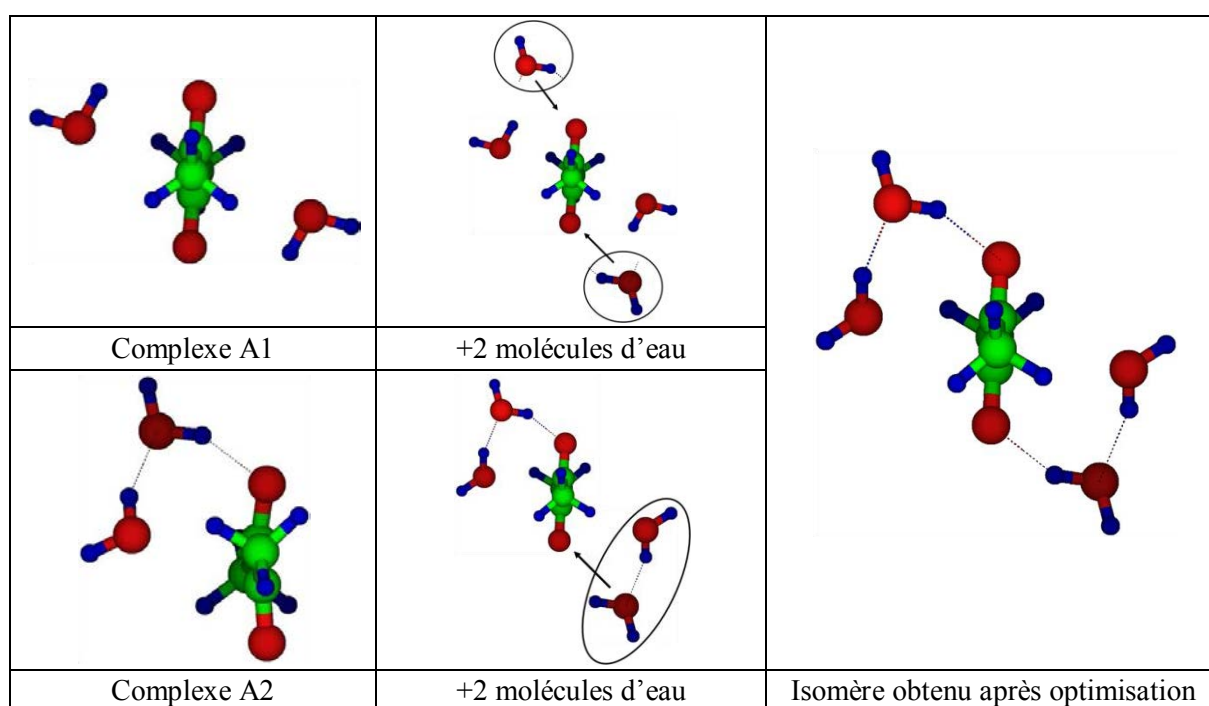


Figure IV-2: Deux démarches d'optimisation de structures.

Ces deux démarches d'optimisation sont valables pour l'ensemble des complexes 1:n et ont été appliquées sur des complexes possédant jusqu'à 12 molécules d'eau.

Bilan comptable des isomères optimisés

Suivant la stratégie employée, nous avons obtenu les structures optimisées de type A1 pour chaque taille de complexes regroupées dans le Tableau IV-1. Les différentes caractéristiques de ces structures seront détaillées dans les sections suivantes.

Taille du complexe	Nombre de structures de type A1
complexe 1:2	3
complexe 1:4	2
complexe 1:6	8
complexe 1:8	11
complexe 1:10	6
complexe 1:12	6

Tableau IV-1: Nombre de structures de type A1 par taille de complexe

IV.2 Vue d'ensemble des complexes $C_4H_6O_2 : (H_2O)_n$

IV.2.1 Complexe diacétyle:(eau)_n, n=4

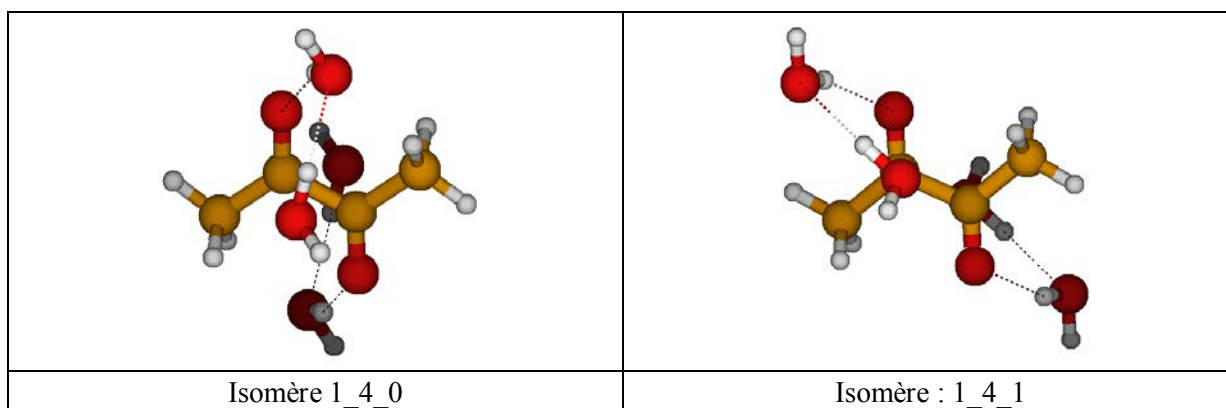


Figure IV-3 : Les deux structures les plus stables du complexe 1:4

Sur la Figure IV-3 sont représentés les deux isomères de type A1 les plus stables du complexe 1:4. Nous constatons que ces deux isomères sont isoénergétiques entre eux et correspondent aux symétriques des deux isomères les plus stables du complexe 1:2 étudiés dans le chapitre précédent. Nous rappelons que ces deux isomères sont formés de deux molécules d'eau constituant un dimère de géométrie linéaire semblable à celui du dimère d'eau isolé. Nous pouvons également remarquer que les deux molécules d'eau en interaction avec l'oxygène du groupement CO ont une géométrie proche de celle d'un trimère d'eau où l'oxygène du CO remplace l'oxygène d'une molécule d'eau. Nous appelons cette structure trimère d'eau hétéro-moléculaire. Nous précisons également la notation utilisée pour les isomères 1_4_0 et 1_4_1 : les premier et second nombres indiquent respectivement le nombre de molécule de diacétyle et d'eau, et le dernier nombre correspond à son ordre de stabilité. Autrement dit, les isomères 1_4_0 et 1_4_1 sont constitués d'une molécule de diacétyle et de quatre molécules d'eau, où la structure 1_4_0 est la plus stable. Cette notation sera conservée pour désigner les isomères des complexes de plus grandes tailles.

IV.2.2 Complexe diacétyle:(eau)_n, n=6

Sur la Figure IV-4 sont représentées les différentes structures optimisées du complexe 1:6.

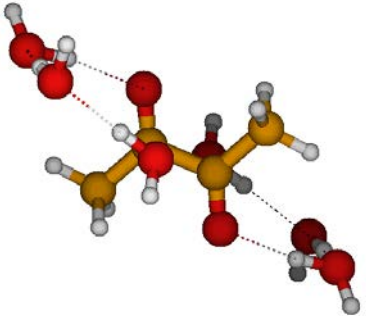
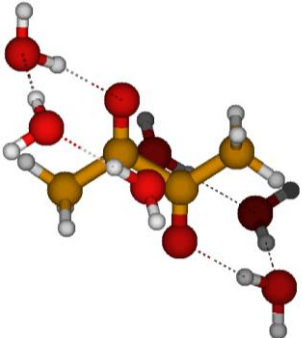
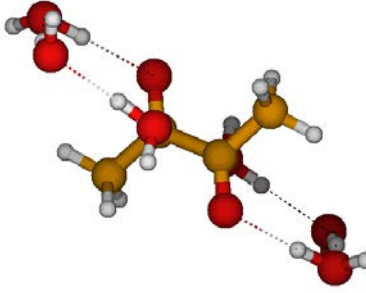
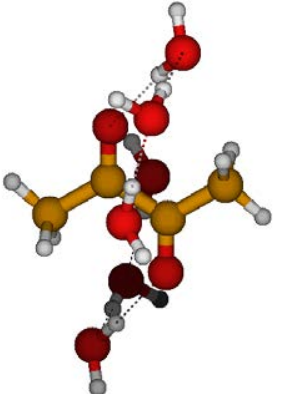
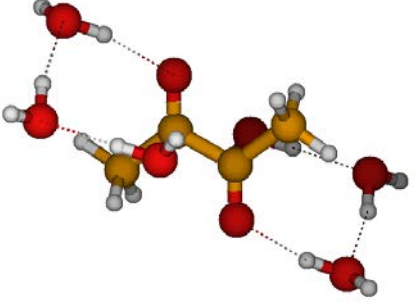
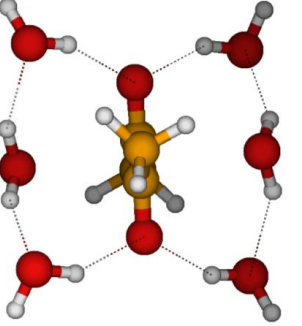
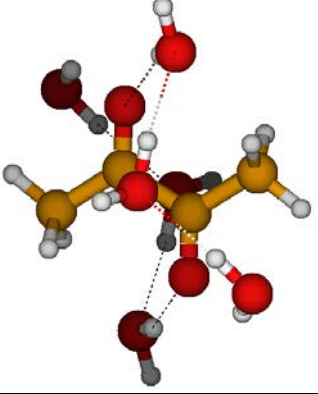
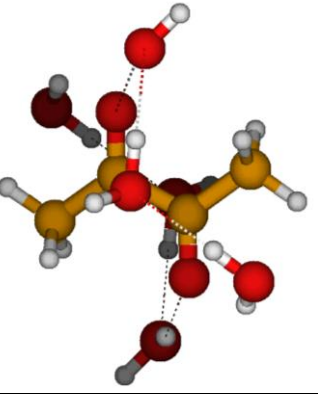
	
E=0,0 kJ/mol Isomère : 1_6_0	0,4 1_6_1
	
1,3 Isomère : 1_6_2	1,4 Isomère : 1_6_3
	
10,5 Isomère : 1_6_4	11,7 Isomère : 1_6_5
	
24,6 Isomère : 1_6_6	26,0 Isomère : 1_6_7

Figure IV-4 : Différents isomères du complexe 1:6

Nous avons obtenu 8 isomères qui présentent comme similarités de posséder deux structures chaînes de trois molécules d'eau où chaque molécule d'eau joue le rôle simultané de donneur et d'accepteur de proton et l'une des molécules d'eau est en configuration S_3 (l'un des trois isomères du complexe 1:1 étudié dans le chapitre II). Nous remarquons que pour les isomères 1_6_5, 1_6_6 et 1_6_7, la molécule d'eau en configuration S_3 n'est pas en dernière position de la chaîne d'eau mais occupe la position centrale de cette chaîne.

Nous constatons que les isomères 1_6_0, 1_6_1 et 1_6_2 ont des géométries presque identiques et ne diffèrent que par l'orientation de leurs hydrogènes libres : hydrogènes orientés vers le bas ou vers le haut. En effet, pour l'isomère 1_6_0, les deux premières molécules d'eau ont leurs hydrogènes libres orientés vers le haut et celui de la troisième (position S_3) vers le bas. Pour l'isomère 1_6_1, l'hydrogène libre de la première molécule d'eau est orienté vers le haut tandis que les hydrogènes libres des deux autres molécules d'eau sont orientés vers le bas. Concernant 1_6_2, les hydrogènes libres des molécules d'eau alternent régulièrement entre orientation vers le bas et vers le haut.

Nous notons que pour ces trois isomères, les trois molécules d'eau et l'oxygène du groupement CO forment un cycle et peuvent être assimilés à un tétramère d'eau hétéromoléculaire (voir section « Caractéristiques géométriques »).

En se référant aux trois isomères du complexe 1:1, nous pouvons classer les isomères du complexe 1:6 en trois catégories :

- ceux qui ont leurs molécules d'eau placées entre une molécule d'eau position S_3 et une autre position S_1 nommée catégorie posS1 à savoir 1_6_0, 1_6_1, 1_6_2 et 1_6_4 (Figure IV-5)

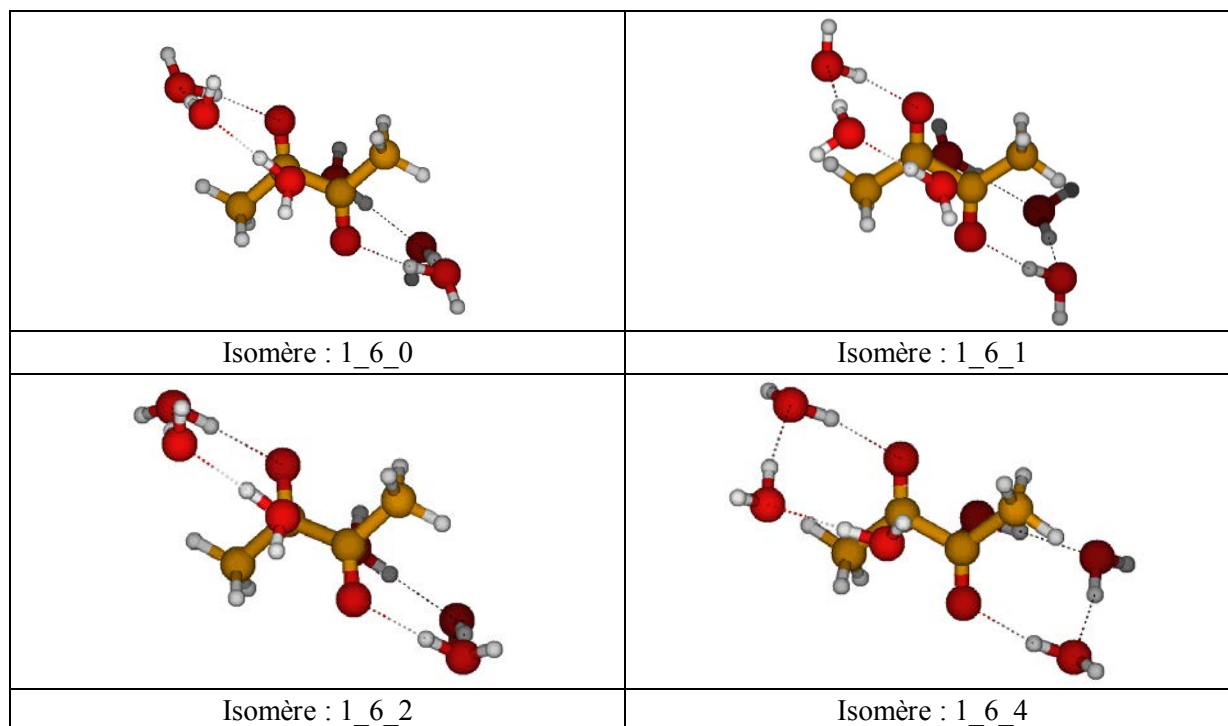


Figure IV-5: Isomères du complexe 1:6 de la catégorie posS1

- ceux qui ont leurs molécules d'eau placées entre une molécule d'eau position S_3 et une autre position S_2 que l'on nomme catégorie posS2 à savoir 1_6_3, 1_6_6 et 1_6_7 (Figure IV-6)

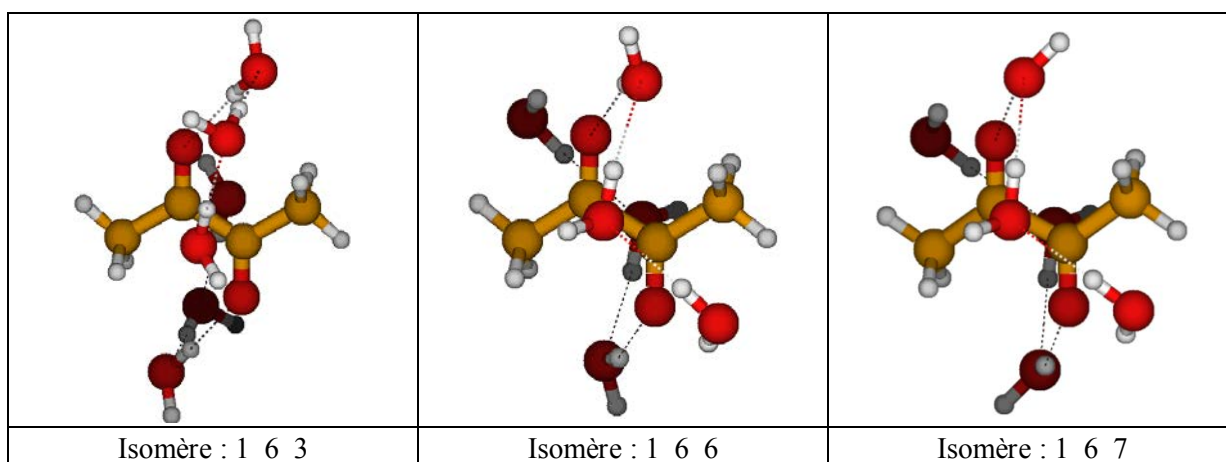


Figure IV-6: Isomères du complexe 1:6 de la catégorie posS2

- ceux qui forment une ceinture d'hydratation 1_6_5 (Figure IV-7)

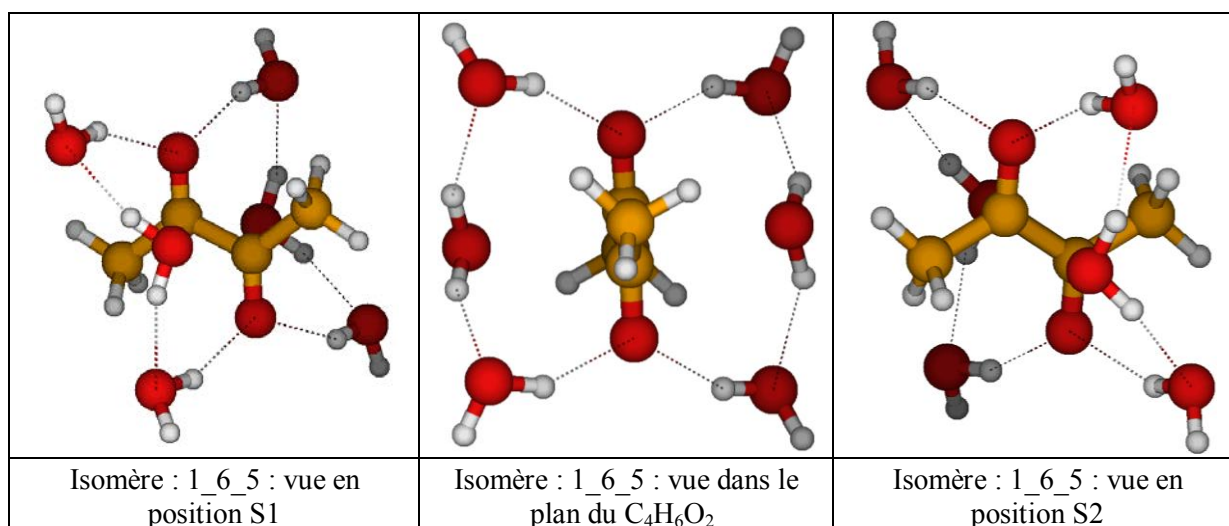


Figure IV-7: Isomère du complexe 1:6 avec une ceinture d'hydratation représentée selon trois vues : en position S_1 (à gauche), dans le plan de symétrie du diacétyle (au centre), en position S_2 (à droite)

L'isomère 1_6_5 présente la particularité d'avoir deux chaînes de trois molécules d'eau formant deux cycles fermés avec les deux groupements CO. En effet, contrairement aux autres isomères, chaque chaîne d'eau part de l'oxygène du premier groupement carbonyle pour se refermer sur l'oxygène du second groupement carbonyle.

Selon la vue choisie, cet isomère pourrait être classé dans la catégorie des isomères posS1 (Figure IV-7 de gauche) et/ou dans celle posS2 (Figure IV-7 de droite). La Figure IV-7 centrale montre cet isomère dans le plan du diacétyle, ce qui permet de visualiser plus facilement la première ceinture d'hydratation qui est perpendiculaire au plan de symétrie du diacétyle et comprise entre les deux groupements méthyles.

IV.2.3 Complexe diacétyle:(eau)_n, n=8

Nous appliquons la méthodologie utilisée pour la détermination des isomères du complexe 1:6 à la recherche des isomères du complexe 1:8. Nous déterminons ainsi 11 structures optimisées pour le complexe 1:8 en respectant les hypothèses énoncées en début de chapitre. Ces 11 isomères sont représentés sur la Figure IV-8.

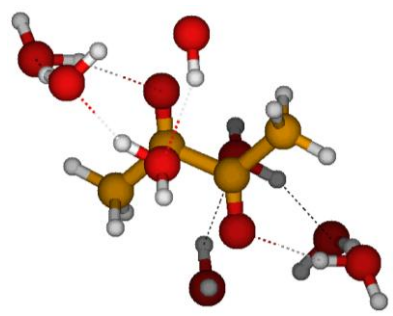
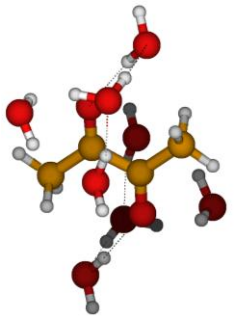
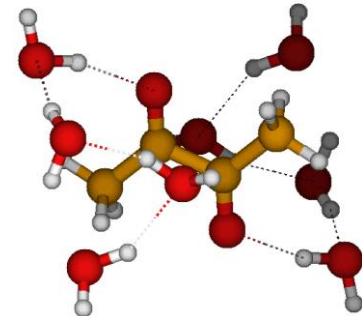
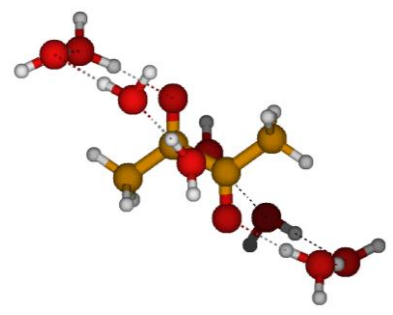
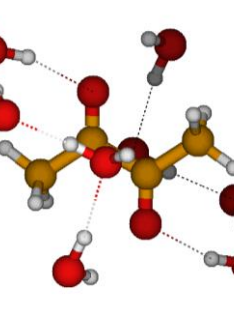
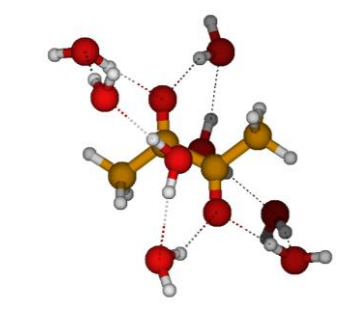
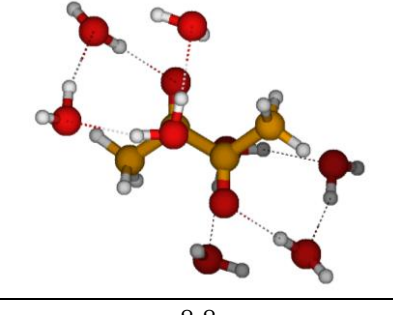
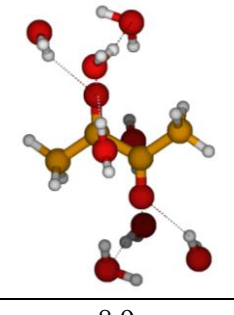
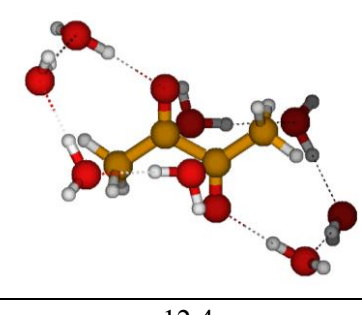
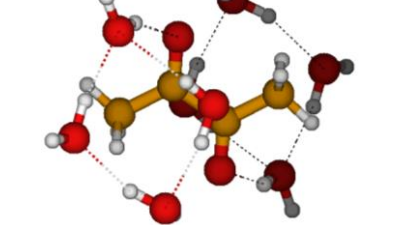
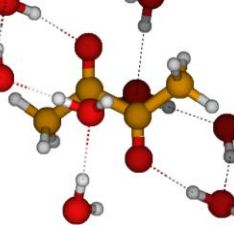
		
E=0,0 kJ/mol Isomère : 1_8_0	0,9 Isomère : 1_8_1	1,7 Isomère : 1_8_2
		
3,2 Isomère : 1_8_3	8,4 Isomère : 1_8_4	8,7 Isomère : 1_8_5
		
8,8 Isomère : 1_8_6	8,9 Isomère : 1_8_7	12,4 Isomère : 1_8_8
		
16,0 Isomère : 1_8_9	19,9 Isomère : 1_8_10	

Figure IV-8: Isomères du complexe 1:8

Nous constatons que l'ensemble des isomères obtenus couvre des géométries très variées que nous pouvons classer en deux catégories AA et BB. La catégorie AA regroupe l'ensemble des isomères possédant une structure en chaîne de quatre molécules d'eau : 1_8_0, 1_8_2, 1_8_3, 1_8_4, 1_8_6, 1_8_8 et 1_8_10. Les autres isomères à savoir 1_8_1, 1_8_5, 1_8_7 et 1_8_9 que nous regroupons au sein de la catégorie BB, possèdent des structures d'eau cycliques.

Dans la catégorie AA, chaque molécule d'eau joue à la fois le rôle de donneur et d'accepteur de proton.

Dans la catégorie BB, l'isomère 1_8_5 possède, par rapport aux autres isomères de sa catégorie, la particularité d'avoir deux cycles de quatre molécules d'eau partant de l'un des atomes d'oxygène du groupement CO pour arriver à l'autre atome d'oxygène du groupement carbonyle. La formation de ces deux cycles d'eau avec le diacétyl nous rappelle fortement les deux cycles de l'isomère du complexe 1_6_5 à la différence que dans le premier cas les cycles sont constitués de quatre molécules d'eau et dans le second de trois molécules d'eau. L'isomère 1_8_9 est le seul à posséder un tétramère d'eau cyclique en interaction sur un seul groupement CO.

Nous pouvons noter que sept isomères possèdent une molécule d'eau en configuration S3 placée en troisième position dans la chaîne d'eau : 1_8_0, 1_8_1, 1_8_2, 1_8_5, 1_8_6, 1_8_10 et 1_8_8. De plus, trois isomères possèdent une molécule d'eau en configuration S3 placée en dernière position de la chaîne d'eau 1_8_3, 1_8_8.

Nous remarquons enfin que, dans l'isomère 1_8_3, les quatre molécules d'eau en interaction avec l'oxygène du groupement CO forment un cycle 2D semblable à la géométrie du pentamère d'eau.

IV.2.4 Complexe diacétyl:(eau)_n, n=10

Passons maintenant à l'étude du complexe 1:10, en utilisant la même démarche que pour l'étude des complexes 1:6 et 1:8. Nous obtenons six isomères représentés sur la Figure IV-9.

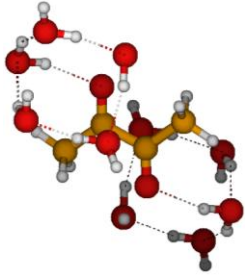
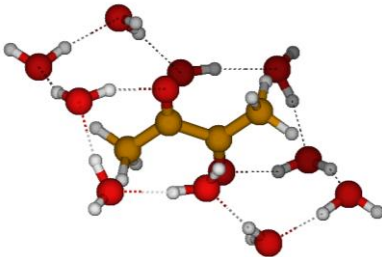
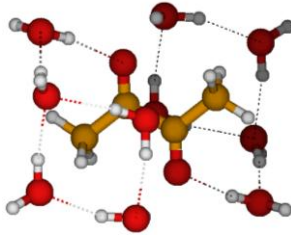
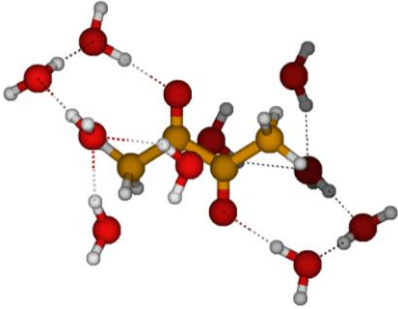
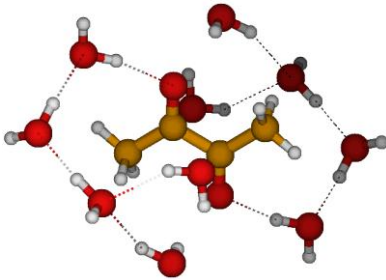
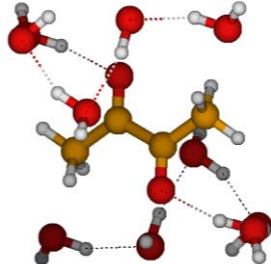
		
E=0,0 kJ/mol Isomère : 1_10_0	12,5 Isomère : 1_10_1	26,7 Isomère : 1_10_2
		
45,7 Isomère : 1_10_3	47,2 Isomère : 1_10_4	59,0 Isomère : 1_10_5

Figure IV-9 : Isomères du complexe 1:10 classés énergétiquement par ordre croissant

Nous constatons que les trois premiers isomères (1_10_0, 1_10_1 et 1_10_2) possèdent une structure cyclique en eau contrairement aux trois autres isomères composés d'une chaîne d'eau (1_10_3, 1_10_4 et 1_10_5).

Géométriquement les différences entre les isomères cycliques sont liées au nombre de molécules d'eau constituant les cycles de chaque isomère ainsi qu'au nombre de cycles. L'isomère 1_10_0 possède deux cycles constitués de cinq molécules d'eau en interaction avec un groupement CO, le second isomère (1_10_1) possède un cycle unique de dix molécules d'eau et le troisième isomère possède deux cycles de quatre molécules d'eau (1_10_2).

La particularité des isomères 1_10_0 et 1_10_1 par rapport à l'isomère 1_10_2 vient du fait que leurs cycles d'eau ne sont pas contenus dans un plan et forment un arrangement 3D. L'isomère 1_10_1 est constitué d'une ceinture d'hydratation autour de la molécule de diacétyle. De plus, nous remarquons que dans l'isomère 1_10_0, les 5 molécules d'eau forment avec l'oxygène du groupement carbonyle un prisme comme l'un des isomères de l'hexamère d'eau.

Les trois isomères possédant une chaîne d'eau diffèrent entre eux par le nombre de molécules d'eau constituant cette chaîne. L'isomère 1_10_5 possède une chaîne d'eau de 5 molécules tandis que les isomères 1_10_3 et 1_10_4 possèdent tous les deux une chaîne d'eau de 4 molécules.

IV.2.5 Complexe diacétyle:(eau)_n, n=12

Nous passons maintenant à l'étude du complexe 1:12. Sur la Figure IV-10 sont reportées les structures optimisées du complexe 1:12.

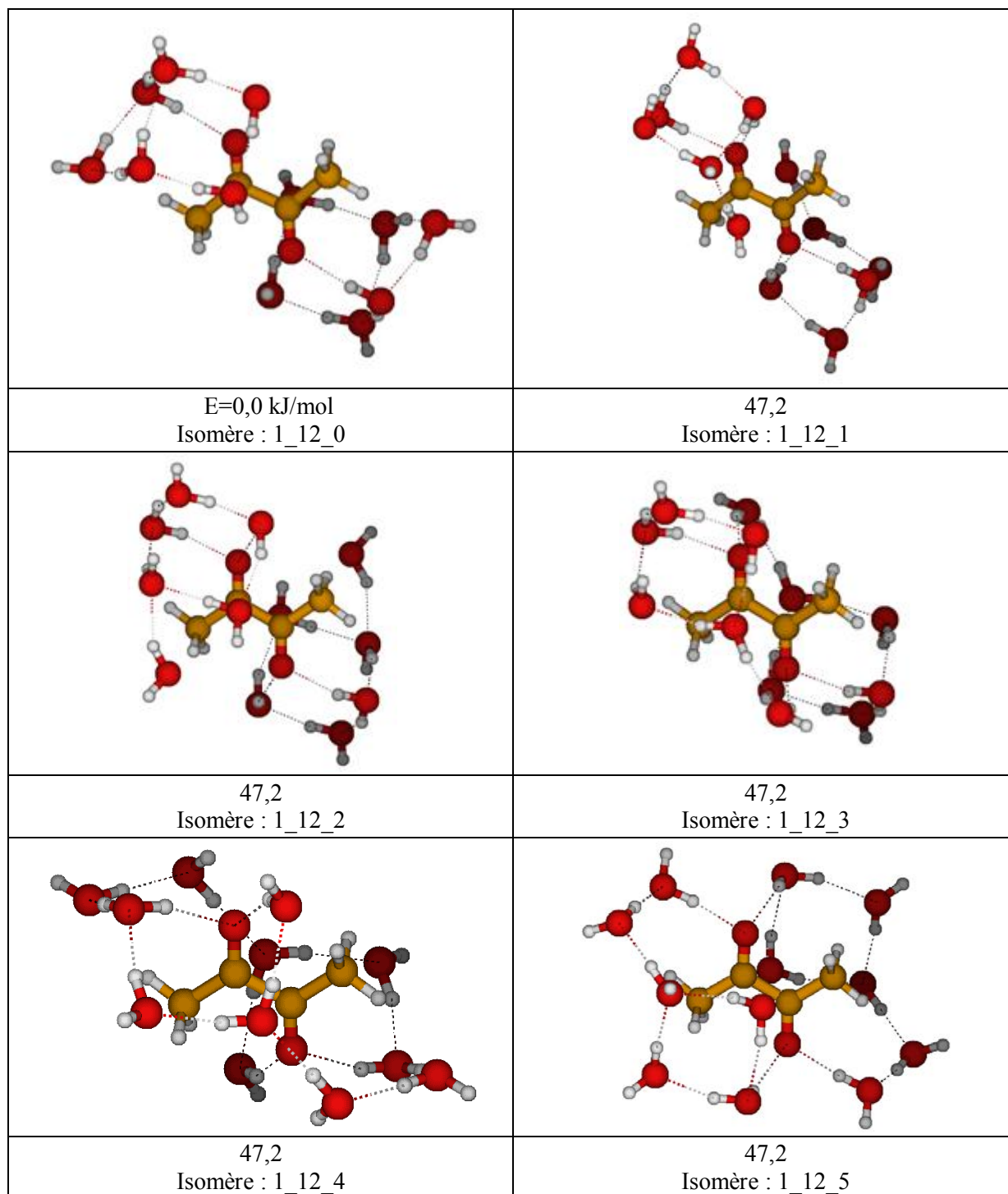


Figure IV-10 : Isomères du complexe 1:12 classés énergétiquement par ordre croissant

Pour le complexe 1:12, nous avons déterminé six isomères. Trois isomères (1_12_3, 1_12_4 et 1_12_5) sont constitués d'une molécule de diacétyle entourée par une ceinture d'hydratation.

Notons que la totalité des isomères optimisés possède un cycle d'eau que l'on peut distinguer en deux catégories : les cycles 2D ou 3D. Les isomères 1_12_0, 1_12_1, 1_12_2, 1_12_3 et 1_12_4 possèdent des cycles d'eau 3D et seul l'isomère 1_12_5 possède un cycle d'eau 2D constitué de 4 molécules d'eau (2 molécules d'eau sont communes aux deux cycles) accroché à la fin d'une chaîne de deux molécules d'eau.

Nous remarquons que les molécules d'eau de l'isomère 1_12_0 forment deux cycles de quatre molécules perpendiculaires entre eux et avec une disposition « en livre » comme pour l'un des isomères de l'hexamère d'eau¹¹⁷. L'isomère 1_12_1 forme un cycle 3D hétéro-moléculaire constitué de cinq molécules d'eau et de l'oxygène du groupement CO de même que pour les isomères 1_12_2 et 1_12_3. L'isomère 1_12_4 possède également un cycle 3D hétéro-moléculaire à la différence que ce cycle n'est constitué que de 4 molécules d'eau.

Ajoutons que dans l'isomère 1_12_0, l'atome d'oxygène du groupement CO et les atomes d'oxygène des 6 molécules d'eau forment un prisme comme l'un des isomères de l'heptamère d'eau.

Avec les isomères de plus petite taille (1:6 à 1:10), nous avons trouvé seulement un isomère pour lequel la molécule de diacétyl est entourée par une ceinture d'hydratation. Pour chaque isomère, certaines molécules d'eau jouent simultanément le rôle de double proton donneur et d'accepteur de proton. Comme il a été montré précédemment, ces complexes présentent des similitudes géométriques avec les polymères d'eau et seront étudiés en détails dans la section « Caractéristiques géométriques ».

IV.3 Caractéristiques énergétiques des isomères les plus stables des complexes 1:n

IV.3.1 Complexe 1:6

Le Tableau IV-2 regroupe les énergies totales et relatives des 8 isomères décrits dans la section « Vue d'ensemble » du complexe 1:6.

Isomères du complexe 1:6 ω B97X/6-311++G(2d,2p)					
Isomères	Position	E (Hartree)	E (kJ/mol)	E(ZPE) (Hartree)	E _{ZPE} (kJ/mol)
1_6_0	S1	-765,213886	0,0	-764,968237	0,0
1_6_1	S1	-765,213747	0,4	-764,967872	1,0
1_6_2	S1	-765,213393	1,3	-764,967608	1,7
1_6_3	S2	-765,213334	1,4	-764,967225	2,7
1_6_4	S1	-765,209869	10,5	-764,964167	10,7
1_6_5	S1 S2	-765,209418	11,7	-764,963877	11,4
1_6_6	S2	-765,204518	24,6	-764,959049	24,1
1_6_7	S2	-765,203996	26,0	-764,958272	26,2

Tableau IV-2: Energie totale des 8 isomères du complexe 1:6.

L'écart énergétique entre les quatre structures les plus stables est de 1,4 kJ/mol. Nous pouvons donc considérer que ces isomères sont iso-énergétiques, l'écart énergétique étant inférieur à la précision de notre méthode, c'est-à-dire ± 5 kJ/mol. De plus, ces quatre structures ont une énergie beaucoup plus basse que les autres structures. Les deux isomères les plus proches énergétiquement de ces quatre structures se trouvent à une énergie de +10,5 kJ/mol (1_6_4) et +11,7 kJ/mol (1_6_5) et ces deux isomères peuvent être considérés comme étant iso-énergétiques ($E=1,2$ kJ/mol). Les deux derniers isomères sont énergétiquement moins stables avec un écart de +24,6 kJ/mol pour 1_2_6 et +26,0 kJ/mol pour 1_2_7 et peuvent également être considérés comme iso-énergétiques ($E=1,4$ kJ/mol).

Considérant l'énergie totale de l'isomère cyclique 1_6_5, il apparaît nettement moins stable d'environ 11,7 kJ/mol que les isomères 1_6_0 et 1_6_3. Il semble donc peu probable que la première couche d'hydratation se forme à partir de cet isomère.

Isomères du complexe 1:6 ω B97X/6-311++G(2d,2p)					
Isomères	Position	E (Hartree)	E (kJ/mol)	E(ZPE) (Hartree)	E _{ZPE} (kJ/mol)
1_6_0	S1	-765,213886	0,0	-764,968237	0,0
1_6_1	S1	-765,213747	0,4	-764,967872	1,0
1_6_2	S1	-765,213393	1,3	-764,967608	1,7
1_6_4	S1	-765,209869	10,5	-764,964167	10,7

Tableau IV-3: Energie totale des quatre isomères en position S1 du complexe 1:6.

D'après le Tableau IV-3, l'écart énergétique entre les trois structures les plus stables et la moins stable est conséquent (de l'ordre de 10,5 kJ/mol). La seule différence géométrique entre ses quatre isomères est l'orientation de l'hydrogène libre de chaque molécule d'eau. Nous constatons également que l'hydrogène libre de la première molécule d'eau est orienté perpendiculairement au plan du diacétyle uniquement pour les trois isomères les plus stables. L'orientation de cet hydrogène paraît très importante puisqu'elle laisse la possibilité à l'atome d'oxygène de cette première molécule d'eau de former une liaison avec l'un des hydrogènes du groupement méthyle du diacétyle.

Or dans l'isomère le moins stable, l'hydrogène libre de cette première molécule d'eau n'est pas orienté perpendiculairement au plan du diacétyle et empêche donc la formation d'une liaison entre l'oxygène de cette molécule d'eau et l'hydrogène du groupement méthyle du diacétyle. L'orientation de l'hydrogène libre présent dans les deux autres molécules d'eau n'annihile aucune formation de liaison et a donc une influence minime sur la stabilité de l'isomère comme en atteste la très faible variation d'énergie des isomères 1_6_0, 1_6_1 et 1_6_2 qui peuvent être considérés comme une seule et même structure.

Isomères du complexe 1:6 ω B97X/6-311++G(2d,2p)					
Isomères	Position	E (Hartree)	E (kJ/mol)	E(ZPE) (Hartree)	E _{ZPE} (kJ/mol)
1_6_3	S2	-765,213334	0,0	-764,967225	0,0
1_6_6	S2	-765,204518	23,2	-764,959049	21,4
1_6_7	S2	-765,203996	24,6	-764,958272	23,5

Tableau IV-4: Energie totale des quatre isomères en position S2 du complexe 1:6.

D'après le Tableau IV-4, l'écart énergétique entre l'isomère le plus stable et les deux autres est conséquent (+23,2 et +24,6 kJ/mol). La position de la troisième molécule d'eau peut expliquer cette forte différence énergétique entre isomères.

IV.3.2 Complexe 1:8

Dans le Tableau IV-5 sont regroupés les onze isomères classés par ordre de stabilité énergétique.

Isomères du complexe 1:8 ω B97X/6-311++G(2d,2p)					
Isomères	Position	E (Hartree)	E (kJ/mol)	E+ZPE (Hartree)	E +ZPE (kJ/mol)
1_8_0	S1	-918,122837	0,0	-917,823650	0,0
1_8_1	-	-918,122489	0,9	-917,824346	-1,8
1_8_2	S1	-918,122187	1,7	-917,823769	-0,3
1_8_3	S1	-918,121611	3,2	-917,825208	-4,1
1_8_4	S1	-918,119655	8,4	-917,823056	1,6
1_8_5	S1 S2	-918,119520	8,7	-917,822638	2,7
1_8_6	S1	-918,119470	8,8	-917,821232	6,3
1_8_7	-	-918,119461	8,9	-917,821774	4,9
1_8_8	S1	-918,118130	12,4	-917,822545	2,9
1_8_9	S1	-918,116747	16,0	-917,819676	10,4
1_8_10	S1	-918,115249	19,9	-917,819465	11,0

Tableau IV-5: Energie totale des isomères du complexe 1:8.

Nous nous focalisons sur l'énergie relative de l'ensemble des isomères du complexe 1:8. Les quatre premières structures les plus stables peuvent être considérées comme iso-énergétiques ($E=3,2$ kJ/mol < 5kJ/mol). Les quatre isomères suivants sont également iso-énergétiques entre eux ($E=0,5$ kJ/mol < 5kJ/mol) avec un décalage énergétique par rapport à l'isomère le plus stable de +8,4 kJ/mol pour l'isomère 1_8_4, +8,7 kJ/mol pour l'isomère 1_8_5, +8,8 kJ/mol pour l'isomère 1_8_6 et +8,9 kJ/mol pour l'isomère 1_8_7. Les trois derniers isomères sont nettement moins stables que l'isomère 1_8_0 avec un décalage énergétique supérieur à 12 kJ/mol.

Nous pouvons également constater que l'isomère 1_8_5, caractérisé par une ceinture de molécules d'eau autour du diacétyl n'est pas l'isomère le plus stable. Son écart énergétique avec l'isomère le plus stable est de 8,7 kJ/mol. Ce résultat peut être mis en

parallèle avec ce que nous avons observé pour le complexe 1:6 : la structure correspondant à la formation d'une ceinture d'eau autour de la molécule de diacétylène (1_6_5) est énergétiquement défavorable.

Nous portons une attention particulière au complexe 1_8_3 qui, avec la prise en compte de l'énergie de point zéro (ZPE), devient l'isomère le plus stable.

IV.3.3 Complexe 1:10

L'énergie totale des isomères du complexe 1:10 est reportée dans le Tableau IV-6 pour déterminer la stabilité relative de chaque isomère.

Isomères du complexe 1:10 ω B97X/6-311++G(2d,2p)					
Isomères	Position	E (Hartree)	E (kJ/mol)	E+ZPE (Hartree)	E +ZPE (kJ/mol)
1_10_0	S1	-1071,045899	0,0	-1070,693150	0,0
1_10_1	S1	-1071,041128	12,5	-1070,691503	4,3
1_10_2	S1	-1071,035738	26,7	-1070,686362	17,8
1_10_3	S1	-1071,028484	45,7	-1070,680650	32,8
1_10_4	S1	-1071,027913	47,2	-1070,679627	35,5
1_10_5	S1	-1071,023411	59,0	-1070,674592	48,7

Tableau IV-6 : Energie totale des isomères du complexe 1:10.

D'après le Tableau IV-6, nous pouvons constater que l'écart énergétique entre l'isomère le plus stable 1_10_0 et 1_10_1 est de 12,5 kJ/mol. La structure entièrement entourée de molécules d'eau (1_10_1) n'est donc pas l'isomère le plus stable.

L'écart énergétique est conséquent entre les trois isomères les plus stables et les trois les moins stables (+19 kJ/mol). Cette différence énergétique peut être mise en parallèle avec les catégories géométriques auxquelles les isomères appartiennent : cycle d'eau (les trois isomères les plus stables) et chaîne d'eau (les trois autres isomères).

Tous ces résultats montrent que pour déterminer les isomères les plus stables, il faut privilégier la formation d'un cycle d'eau et réduire la distance entre chaque molécule d'eau en insérant une nouvelle molécule d'eau entre les deux molécules d'eau les plus éloignées dans les isomères de petite taille.

IV.3.4 Complexe 1:12

Isomères du complexe 1:12 ω B97X/6-311++G(2d,2p)					
Isomères	Position	E (Hartree)	E (kJ/mol)	E+ZPE (Hartree)	E +ZPE (kJ/mol)
1_12_0	-	-1223,964301	0,0	-1223,560277	0,0
1_12_1	-	-1223,954606	25,5	-1223,551540	22,9
1_12_2	-	-1223,951182	34,4	-1223,548359	31,3
1_12_3	-	-1223,950747	35,6	-1223,548570	30,7
1_12_4	-	-1223,949742	38,2	-1223,548678	30,5
1_12_5	-	-1223,944817	51,2	-1223,544293	42,0

Tableau IV-7: Energie totale des isomères du complexe 1:12.

Dans le Tableau IV-7, l'écart énergétique entre l'isomère le plus stable (1_12_0) et les autres est conséquent : +25,5 kJ/mol pour 1_12_1, +34,4 kJ/mol pour 1_12_2, +35,6 kJ/mol pour 1_12_3, +38,2 kJ/mol pour 1_12_4 et +51,2 kJ/mol pour 1_12_5.

En comparant les énergies des six isomères, nous constatons que les trois isomères les moins stables énergétiquement sont ceux correspondant à la formation d'une ceinture d'hydratation autour du diacétyle.

Nous observons que les isomères du complexe 1:12 présentent des caractéristiques énergétiques très similaires à ceux du complexe 1:10. L'écart entre l'isomère le plus stable et le deuxième isomère le plus stable est deux fois plus important dans le complexe 1:12 que dans le complexe 1:10.

Cette étude énergétique nous permet de dégager une conclusion intéressante. Pour l'ensemble des complexes de différentes tailles, le ou les isomères correspondant à la formation d'une ceinture d'hydratation n'est (ne sont) pas le(s) plus stable(s). En général, l'isomère le plus stable a une structure 3D lorsque le nombre de molécules d'eau le permet (complexes 1:10 et 1:12).

IV.4 Caractéristiques géométriques des isomères les plus stables des complexes 1:n

Dans la section précédente nous avons discuté des caractéristiques énergétiques des isomères des complexes 1:n en respectant les hypothèses énoncées en début de chapitre. Maintenant, nous allons nous focaliser sur les paramètres géométriques les plus significatifs des isomères les plus stables des complexes 1:n en les comparant dans un premier temps entre eux, puis avec l'isomère S₃ et pour finir avec les polymères d'eau. La comparaison avec l'isomère S₃ est naturelle, puisque dans tous les isomères les plus stables des complexes 1:n, nous retrouvons une molécule d'eau en configuration similaire à celle de l'isomère S₃ du complexe 1:1.

IV.4.1 Comparaison des complexes 1:n entre eux et avec l'isomère S3

Les paramètres géométriques les plus significatifs des isomères les plus stables du complexe 1:n sont reportés sur la Figure IV-11.

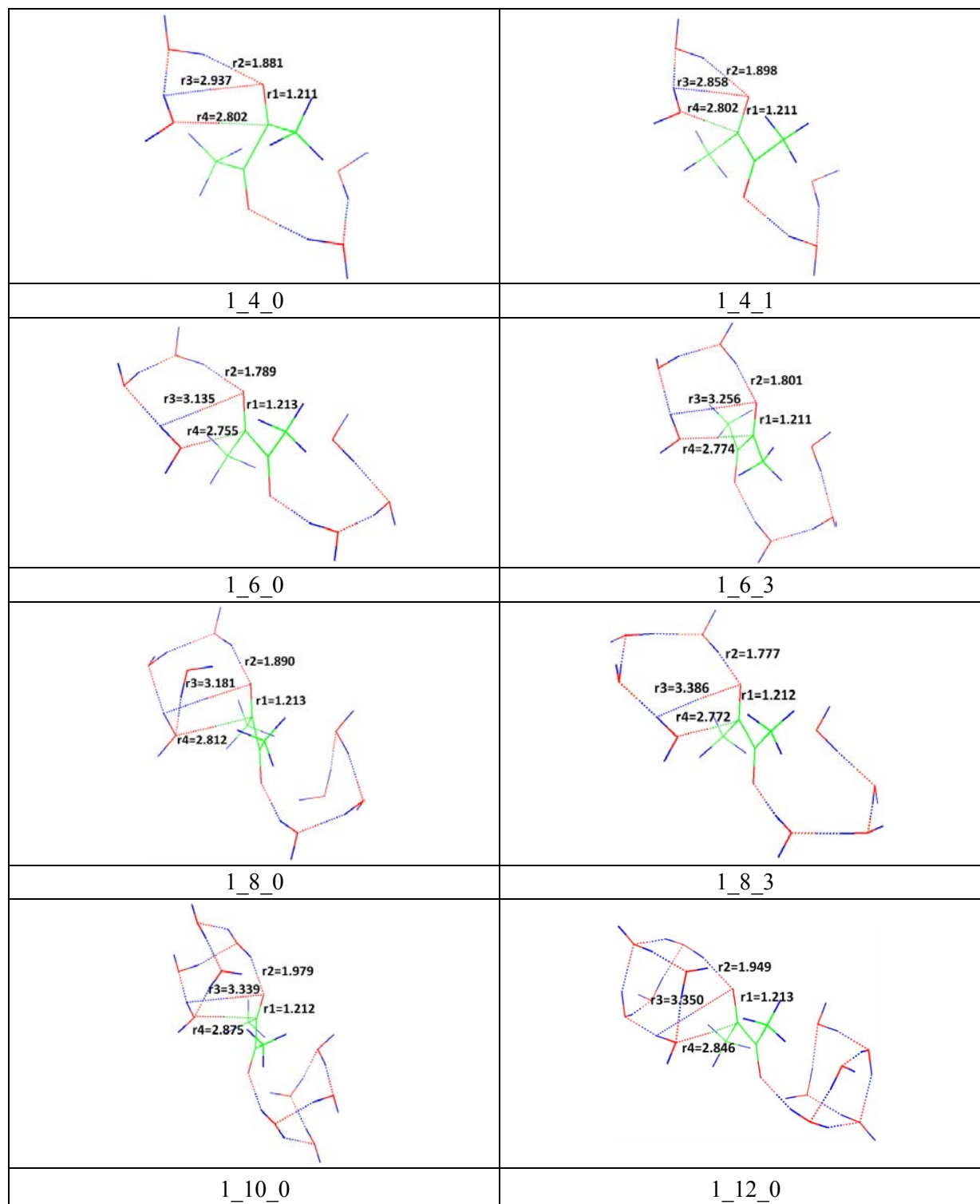


Figure IV-11 : Représentation des paramètres géométriques (distances en Å) des isomères les plus stables des complexes 1:2 à 1:12.

Pour comparer les paramètres géométriques les plus pertinents des huit structures entre elles, il faut trouver des paramètres communs mis en jeu lors des interactions intermoléculaires. Nous avons choisi quatre distances : une distance intramoléculaire et trois distances intermoléculaires.

- Le premier paramètre commun à toutes les structures et pertinent dans le cadre de l'étude des complexes hydratés est la longueur de liaison du groupement carbonyle CO (r1). En effet, l'atome d'oxygène du groupement carbonyle est engagé dans les interactions intermoléculaires dans chacun des isomères.
- Le deuxième paramètre est la distance intermoléculaire entre l'oxygène du groupement carbonyle et l'hydrogène de la molécule d'eau en interaction avec le groupement CO (r2). En effet, cette distance est présente dans toutes les interactions intermoléculaires des complexes 1:4 à 1:12.
- Les deux derniers paramètres sont des distances intermoléculaires propres à la molécule d'eau en configuration S3 à savoir la distance entre l'hydrogène lié de celle-ci et l'oxygène du groupement CO (r3) ainsi que la distance entre l'oxygène de cette molécule d'eau en configuration S3 avec le carbone du groupement CO (r4).

Le Tableau IV-8 rassemble ces quatre paramètres géométriques pour les huit structures représentés sur la Figure IV-11.

	Comparaison des isomères 1:n les plus stables avec S3			
	r1 (CO)	r2 (CO--HO1)	r3(CO--HOS3)	r4(S3HO--CO)
S3	1,213	-	2,405	2,827
1_4_0	1,211	1,881	2,937	2,802
1_4_1	1,211	1,898	2,858	2,802
1_6_0	1,213	1,789	3,135	2,755
1_6_3	1,211	1,801	3,256	2,774
1_8_0	1,213	1,890	3,181	2,812
1_8_3	1,212	1,777	3,386	2,772
1_10_0	1,212	1,979	3,339	2,875
1_12_0	1,213	1,949	3,350	2,846

Tableau IV-8: Paramètres géométriques (distances en Å) des isomères les plus stables des complexes 1:4 à 1:12. A titre de comparaison, les paramètres de l'isomère S3 sont également indiqués.

Nous constatons que la distance intramoléculaire r1 varie très peu d'un isomère à l'autre, de 1,211 Å à 1,213 Å. Il y a donc un écart de 0,002 Å entre les deux valeurs extrêmes dans la limite de précision de nos calculs à savoir $\pm 0,01$ Å. Par conséquent, quel que soit l'isomère, la distance CO reste pratiquement invariable.

Concernant la distance intermoléculaire r2, elle varie significativement lorsque la taille du complexe augmente. L'écart entre les isomères 1_4_0 et 1_6_0 est d'environ -0,1 Å. Nous obtenons le même écart relatif entre 1_8_0 et 1_6_0. Autrement dit les isomères 1_4_0 et 1_8_0 ont une distance r2 identique. Pour l'isomère 1_10_0, la distance r2 est supérieure de

0,1 Å à celles des isomères 1_4_0 et 1_8_0. La distance r2 de l'isomère 1_12_0 diminue de 0,03Å par rapport à celle de l'isomère 1_12_0.

Il est difficile de dégager une tendance pour ce paramètre. Nous pouvons seulement dire que la distance r2 est la plus élevée dans le complexe 1_10_0 et la plus faible dans le complexe 1_8_3 et que les variations entre deux complexes de tailles consécutives sont très prononcées en allant de -0,03 à +0,2 Å. Nous remarquons que les distances r2 ne varient pas aussi fortement entre deux isomères iso-énergétiques de même taille ($r_{2_{1_4}} = 0,017$ Å et $r_{2_{1_6}} = 0,012$ Å).

Pour la distance r3, nous constatons globalement une augmentation avec la taille du complexe. Nous notons cependant une diminution entre les complexes 1_6_3 et 1_8_0 (-0,175Å), de même qu'entre les complexes 1_8_3 et 1_10_0 (-0,047 Å). En comparant les isomères des complexes 1:n à S3, nous constatons que l'augmentation de la distance r3 est minimale pour le complexe 1_4_1 (+0,45 Å) et maximale pour le complexe 1_8_3 (+0,981Å). Les variations de r3 sont beaucoup plus fortes que celles de r2 puisqu'elles atteignent presque 1 Å.

La troisième distance intermoléculaire r4 varie significativement pour tous les complexes. Cette longueur diminue pour les complexes 1:4 à 1:8 et augmente pour les complexes 1:10 et 1:12 par rapport à l'isomère S3. Nous constatons que la plus forte variation (-0,072 Å) est associée à l'isomère 1_6_0 du complexe 1:6. Nous remarquons également que, pour les deux isomères du complexe 1:4, la distance r4 est exactement la même à la différence des deux isomères du complexe 1:6 pour lesquels l'écart est de 0,019 Å.

IV.4.2 Comparaison entre les complexes 1:n et les polymères d'eau

Nous avons mis en évidence dans la section « Vue d'ensemble » des similitudes entre la position des molécules d'eau dans les complexes diacétyle:(eau)_n et celle dans les polymères d'eau (H₂O)_{n+1}. Nous allons maintenant approfondir ce point en comparant les isomères les plus stables pour chaque taille de complexes avec ceux des polymères d'eau. Les atomes d'oxygène de l'isomère le plus stable du complexe 1:n sont disposés de façon similaire à ceux de deux polymères d'eau constitués de $(\frac{n}{2} + 1)$ molécules (en raison de la symétrie). En effet, chacun des atomes d'oxygène des groupements carbonyle joue le même rôle qu'une molécule d'eau.

Par souci de compréhension et de visibilité, nous ne représentons sur les figures que les molécules d'eau d'un côté du plan du diacétyle c'est-à-dire les $\frac{n}{2}$ molécules d'H₂O d'un complexe 1:n pour les isomères les plus stables. Ajoutons que, parmi les isomères les plus stables, nous avons sélectionné uniquement ceux de géométrie similaire à celle d'un polymère d'eau. Les isomères sélectionnés et leurs polymères d'eau équivalents sont présentés sur la Figure IV-12.

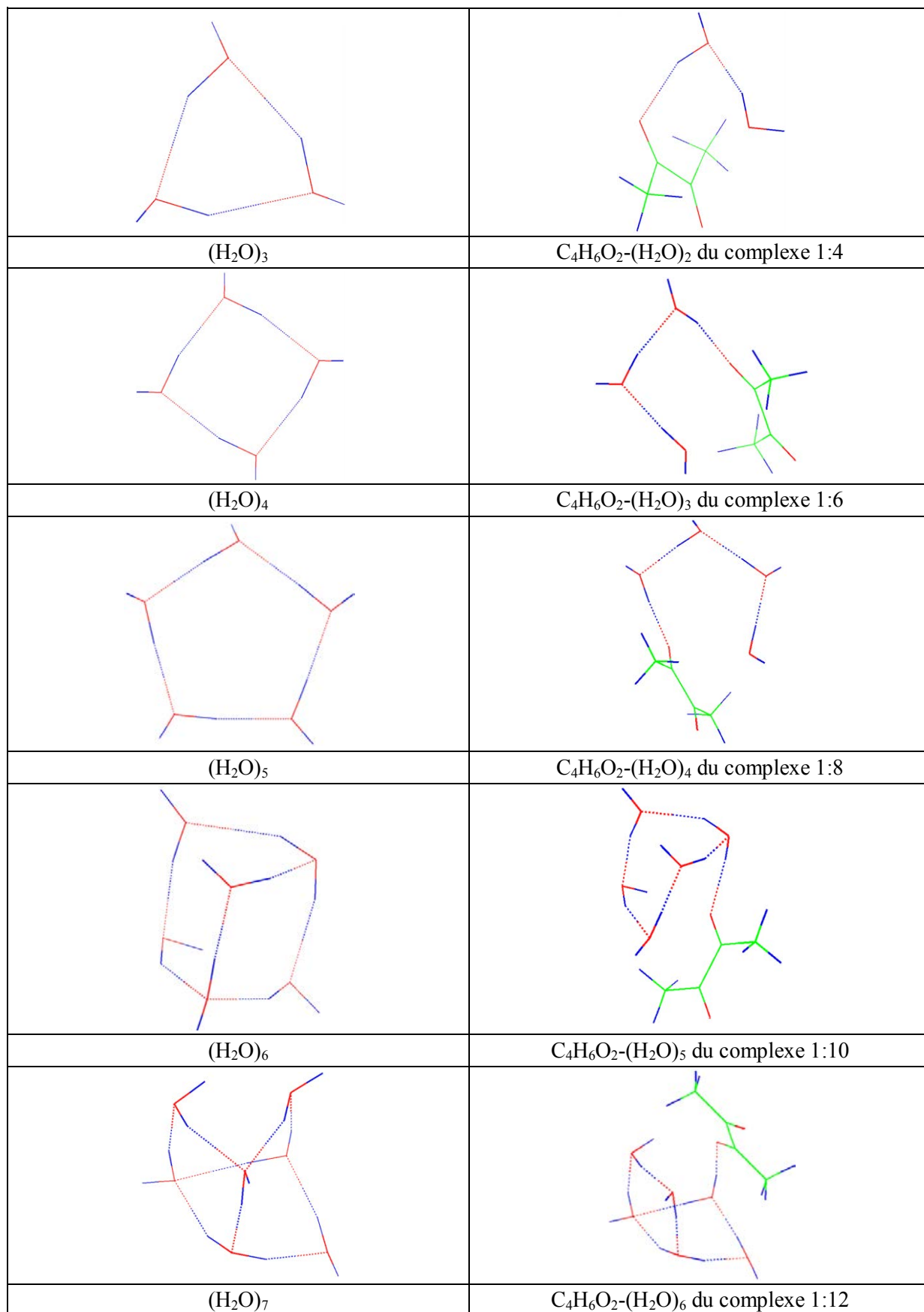


Figure IV-12: Représentation des polymères d'eau et des $\frac{n}{2}$ molécules d'eau des complexes 1:n les plus stables

Sur la Figure IV-12, nous observons que chaque complexe 1:n possède certaines similitudes géométriques avec l'isomère le plus stable du polymère d'eau $(\text{H}_2\text{O})_{n+1}$. La principale différence réside dans le fait que l'atome d'oxygène d'une molécule d'eau est remplacé par un atome d'oxygène de la molécule de diacétylène. A titre d'exemple, pour le complexe $(\text{H}_2\text{O})_3$, on parle de cycle homo-moléculaire puisque les trois molécules formant le cycle sont de même nature chimique alors que pour le complexe $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2-(\text{H}_2\text{O})_2$, on parle de cycle hétéro-moléculaire puisque l'une des molécules d'eau a été remplacée par une molécule de diacétylène. Précisons que parmi les quatre isomères les plus stables (également iso-énergétique) du complexe 1:8, seul l'isomère 1_8_3 a une structure similaire au pentamère d'eau cyclique. Nous pouvons l'expliquer par le fait qu'en prenant en compte l'énergie ZPE, l'isomère 1_8_3 devient l'isomère le plus stable.

Passons maintenant à une étude détaillée des paramètres géométriques des complexes 1:n et des polymères d'eau et plus particulièrement des distances entre les atomes d'oxygène de chaque molécule. Avant de commencer, nous précisons que l'atome d'oxygène appartenant à la molécule de diacétylène est toujours noté O1.

Sur la Figure IV-13 sont présentées les trois distances entre atomes d'oxygène dans le trimère d'eau et dans l'isomère le plus stable du complexe 1:4 (noté 1_4_0).

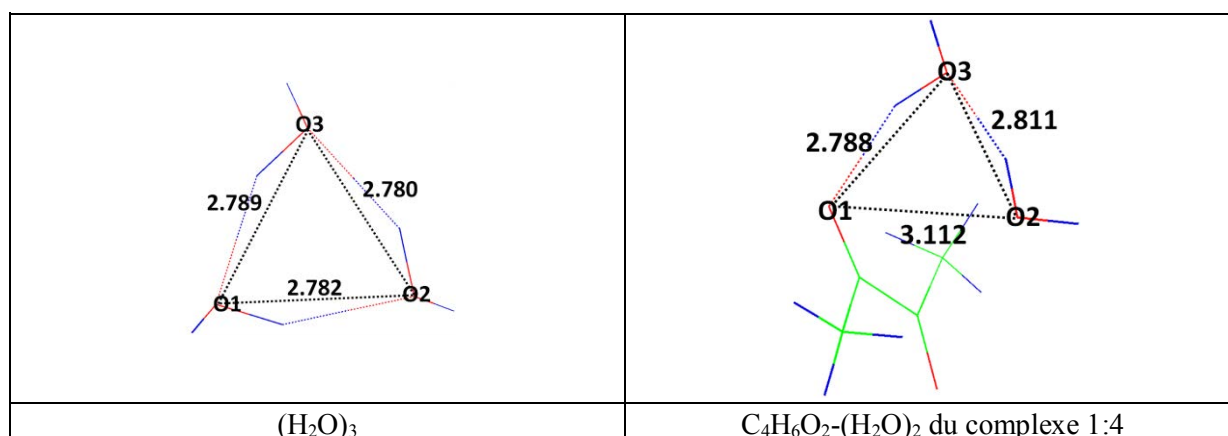


Figure IV-13: Représentation des distances (Å) entre les atomes d'oxygène du trimère d'eau et du complexe 1:4

Dans le Tableau IV-9, nous constatons que la distance O3--O1 du complexe 1:4 ne varie pas par rapport au trimère d'eau (-0,001 Å). Au contraire, les distances O2--O3 et O1--O2 varient significativement de +0,031 Å et +0,330 Å. La distance O1--O2 est la plus perturbée dans le complexe 1:4.

		O1O2	O2O3	O3O1
n=3	$(\text{H}_2\text{O})_n$	2,782	2,780	2,789
	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2-(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$	3,112	2,811	2,788

Tableau IV-9: Distances (Å) entre les atomes d'oxygène du trimère d'eau et du complexe 1:4

Comparons maintenant les distances entre les atomes d'oxygène du tétramère d'eau et celles du complexe 1:6 (Figure IV-14). Pour le complexe 1:6, plusieurs isomères sont iso-

énergétiques (section caractéristique énergétique). Nous choisissons arbitrairement d'étudier l'isomère 1_6_0 malgré le fait que les autres isomères iso-énergétiques possèdent une structure proche de celle du polymère d'eau.

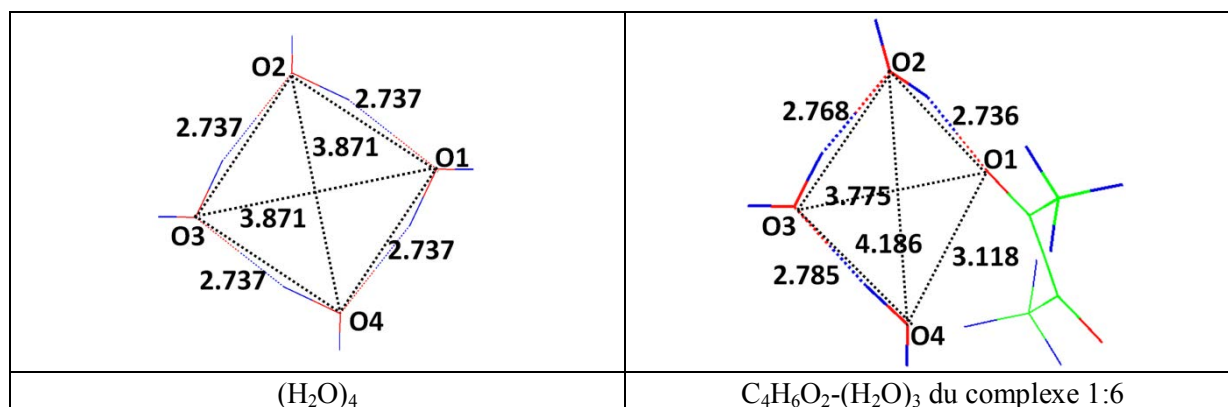


Figure IV-14: Représentation des distances (Å) entre les atomes d'oxygène du tétramère d'eau et du complexe 1:6

Dans le Tableau IV-10, nous relevons les 6 distances O--O. Nous remarquons que, dans le tétramère d'eau, les quatre distances O1--O2, O2--O3, O3--O4 et O4--O1 sont identiques (2,737 Å) ainsi que les deux distances O4--O2 et O3--O1 (3,871 Å). Le tétramère d'eau est un carré.

Cette forme régulière n'est pas conservée dans le complexe 1:6. Nous constatons que les quatre distances identiques dans le tétramère d'eau ne sont plus identiques dans le cycle hétéromoléculaire. Par rapport au tétramère d'eau, seule la distance O1--O2 reste identique (+0,001 Å). Les distances O2--O3, O3--O4 et O4--O1 ont toutes sensiblement augmenté, respectivement de +0,031 Å, +0,048 Å et +0,381 Å. Les distances O4--O2 et O3--O1 ne sont pas identiques contrairement à celles dans le tétramère d'eau. Nous remarquons que seule la distance O3--O1 a diminué significativement (-0,096 Å).

		O1O2	O2O3	O3O4	O4O1	O4O2	O3O1
n=4	(H ₂ O) _n	2,737	2,737	2,737	2,737	3,871	3,871
	C ₄ H ₆ O ₂ -(H ₂ O) _{n-1}	2,736	2,768	2,785	3,118	4,186	3,775

Tableau IV-10: Distances (Å) entre les atomes d'oxygène du tétramère d'eau et du complexe 1:6 (1_6_0)

Nous continuons notre étude en comparant le complexe 1:8 et le pentamère d'eau (Figure IV-15). A cause de sa structure cyclique, nous choisissons de comparer l'isomère 1_8_3 au pentamère d'eau.

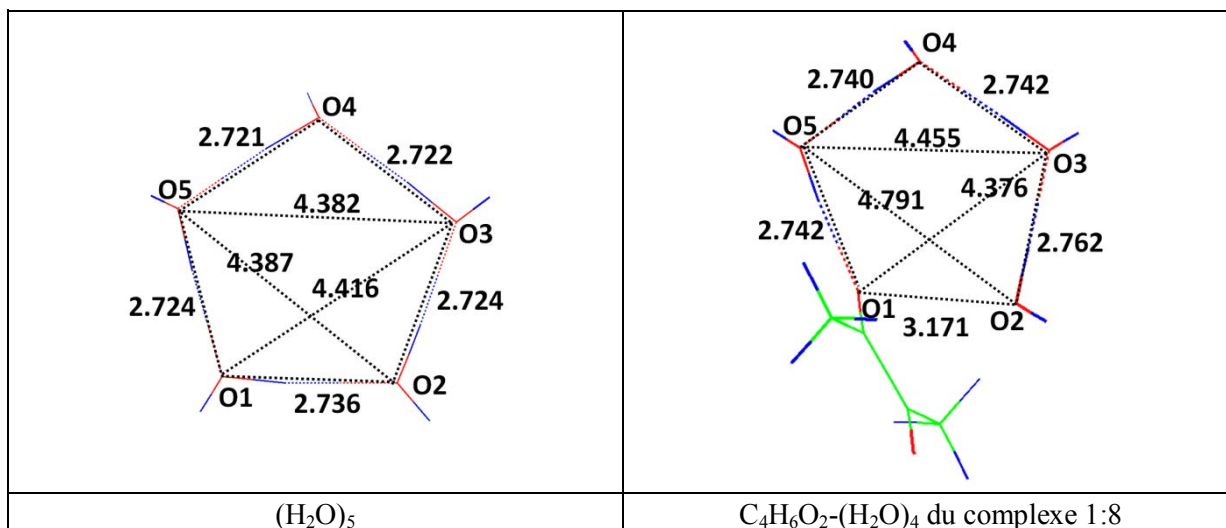


Figure IV-15: Représentation des distances (Å) entre les atomes d'oxygène du pentamère d'eau et du complexe 1:8 (1_8_3)

Dans le Tableau IV-11 sont reportées l'ensemble des distances O-O les plus pertinentes (O1O4 et O2O4 sont exclues pour éviter la redondance d'informations).

		O1O2	O2O3	O3O4	O4O5	O5O1	O1O3	O2O5	O3O5
n=5	(H ₂ O) _n	2,736	2,724	2,722	2,721	2,724	4,416	4,387	4,382
	C ₄ H ₆ O ₂ -(H ₂ O) _{n-1}	3,171	2,762	2,742	2,740	2,742	4,376	4,791	4,455

Tableau IV-11: Distances (Å) entre les atomes d'oxygène du pentamère d'eau et du complexe 1:8 (1_8_3)

Nous constatons que, par rapport au polymère d'eau, l'ensemble des distances O--O dans le complexe 1:8 a augmenté significativement (à l'exception de la distance O1--O3 qui a diminuée : -0,040 Å). Nous ajoutons que les longueurs des distances O3--O4, O4--O5 et O5--O1 sont quasi-égales entre elles ($\approx 2,74$ Å dans le complexe hétéromoléculaire et $\approx 2,72$ Å dans le pentamère d'eau). Nous notons une légère augmentation pour ces trois distances par rapport au pentamère d'eau, de +0,020 Å, +0,019 Å et +0,018 Å, respectivement. Nous remarquons que la plus grande variation intervient pour la distance O1O2 (+0,435 Å) où l'atome d'oxygène O1 n'appartient pas à une molécule d'eau.

Nous passons à l'étude des variations de distances O--O entre le complexe 1:10 et l'hexamère d'eau. Nous avons trouvé un seul isomère le plus stable (1_10_0) qui possède une structure similaire à celui de l'isomère de l'hexamère d'eau le plus stable. A titre d'information dans la littérature¹¹⁷, il existe des hexamères d'eau de structure cyclique, en livre, en sac, en cage et en prisme. L'isomère le plus stable de l'hexamère d'eau est en forme de prisme (voir Figure IV-16).

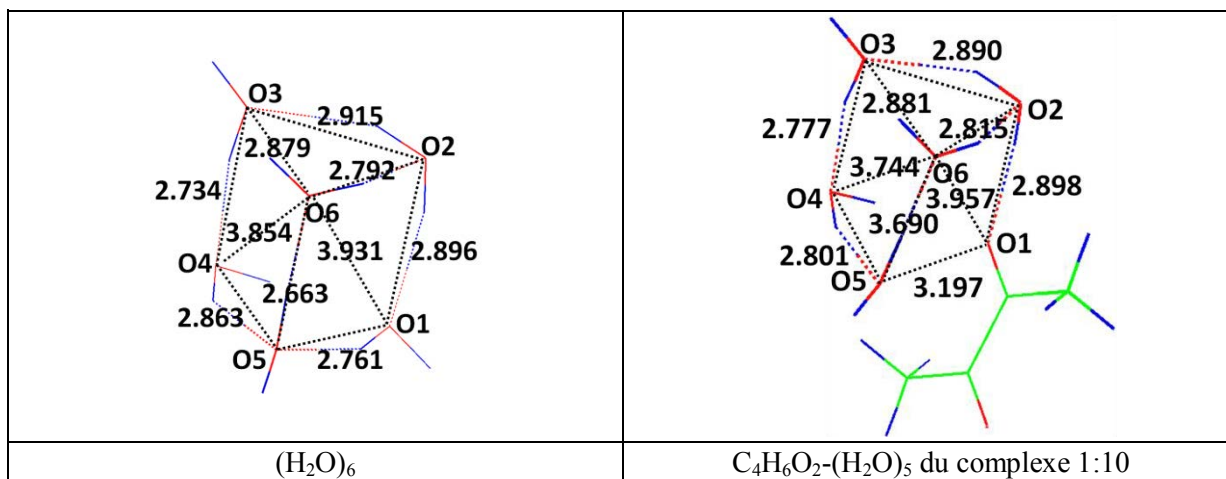


Figure IV-16 : Représentation des distances (Å) entre les atomes d'oxygène de l'hexamère d'eau en forme de prisme et du complexe 1:10 (1_10_0)

Dans le Tableau IV-12 sont regroupées les dix principales distances O-O. Les distances O1O3, O1O4, O2O4, O2O5 et O3O5 n'apparaissent pas dans le tableau puisqu'elles ne s'avèrent pas très pertinentes pour notre étude comparative.

		O1O2	O2O3	O3O4	O4O5	O5O1	O1O6	O2O6	O3O6	O4O6	O5O6
n=6	(H ₂ O) _n	2,896	2,915	2,734	2,863	2,765	3,931	2,792	2,879	3,854	2,663
	C ₄ H ₆ O ₂ -(H ₂ O) _{n-1}	2,898	2,890	2,737	2,801	3,197	3,957	2,815	3,881	3,744	2,690

Tableau IV-12: Distances (Å) entre les atomes d'oxygène de l'hexamère d'eau (prisme) et du complexe 1:10 (1_10_0)

Nous remarquons que les distances O1--O2, O3--O4, O3--O6 dans le complexe 1:10 ne varient pas significativement par rapport à celles de l'hexamère d'eau (O1O2= +0,002 Å, O3O4= +0,003 Å et O3O6= +0,002 Å). Les distances O2--O3, O4--O5, O4--O6 diminuent significativement (respectivement de -0,025 Å, -0,062 Å et 0,0110 Å) par rapport à celles de l'hexamère d'eau. Nous observons également une augmentation des distances du complexe 1:n de +0,432 pour la distance O5--O1, +0,026 pour la distance O1--O6, +0,023 pour la distance O2O6 et +0,027 pour la distance O5O6. La plus forte variation observée concerne la distance O5--O1. Notons que l'atome d'oxygène O1 appartenant à la molécule du diacétyle est à la fois impliqué dans une distance (O5--O1) qui varie très fortement et également dans une distance (O1--O2) qui ne varie pas significativement.

Nous finissons notre étude par la comparaison entre le complexe 1:12 (1_12_0) et l'heptamère d'eau dont la structure est en forme de prisme (voir Figure IV-17).

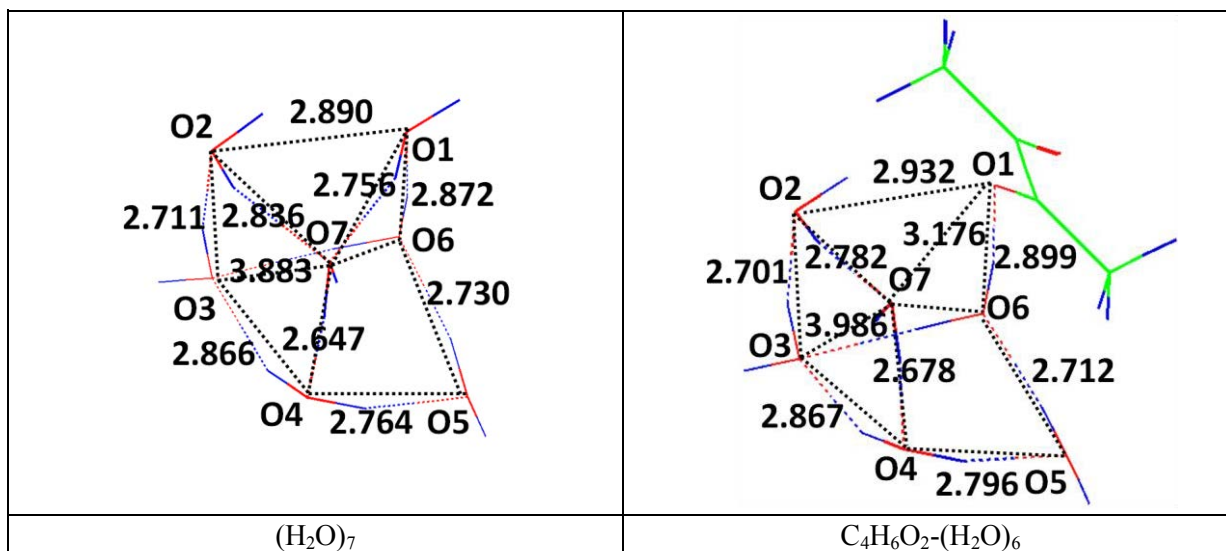


Figure IV-17: Représentation des distances (Å) entre les atomes d'oxygène de l'heptamère d'eau en forme de prisme et du complexe 1:12 (1_12_0)

A partir des données regroupées dans le Tableau IV-13, nous constatons que toutes les distances O-O sélectionnées varient significativement hormis celle O3O4 (+0,001Å). La plus faible variation correspond à la distance O2O3 (-0,010 Å) et la plus forte à O6O7 (+0,455 Å). Les deux distances (O1O2 et O1O6) impliquant l'oxygène du groupement carbonyle (O1) varient significativement (+0,042 Å et +0,027Å) mais moins fortement que la distance O1O7 (+0,420Å) qui, elle aussi, met en jeu l'atome d'oxygène du groupement carbonyle (O1).

		O1O2	O2O3	O3O4	O4O5	O1O6	O5O6	O1O7	O2O7	O3O7	O4O7	O6O7
n=7	$(H_2O)_n$	2,890	2,711	2,866	2,764	2,872	2,730	2,756	2,836	3,883	2,647	4,175
	$C_4H_6O_2-(H_2O)_{n-1}$	2,932	2,701	2,867	2,796	2,899	2,712	3,176	2,782	3,986	2,678	4,630

Tableau IV-13: Distances (Å) entre les atomes d'oxygène de l'heptamère d'eau (prisme) et du complexe 1:12 (1_12_0)

Il faut noter que l'influence de l'atome d'oxygène O1 du diacétyle est difficile à prédire par rapport à un atome d'oxygène d'une molécule d'eau comme l'illustre l'exemple précédent. De même une très forte et une très faible variation des distances impliquant O1 a été observée dans le complexe 1:10 par rapport au complexe $(H_2O)_n$.

IV.5 Conclusions

Nous avons déterminé les isomères les plus stables des complexes 1:4 à 1:12. Les isomères entourés d'une ceinture d'hydratation ne sont jamais les plus stables. D'un point de vue énergétique, il est préférable que les molécules d'eau interagissent avec un seul groupement CO et soient situées du même côté du plan du diacétyle.

L'isomère le plus stable de chaque complexe possède les caractéristiques suivantes:

- L'une des molécules d'eau se trouve en position S_3 ($d(HO-CO) \approx 2,8$ Å)

- Les atomes d'oxygène des molécules d'eau et du groupement carbonyle des isomères les plus stables des complexes 1:n forment des polymères hétéromoléculaires semblables aux polymères d'eau (le plus stable) dans lequel l'atome d'oxygène du CO joue un rôle équivalent à celui d'une molécule d'eau: $C_4H_6O_2-(H_2O)_n \Leftrightarrow (H_2O)_{n+1}$
- La molécule d'eau en configuration S3 et le groupement CO constituent les points de fixation sur lesquels vont se greffer et s'organiser les autres molécules d'eau ajoutées à chaque étape du mécanisme d'hydratation. Il est ainsi possible de proposer un mécanisme d'hydratation pour le diacétyle.

Sur la Figure IV-18 sont représentés les isomères les plus stables permettant de construire ce mécanisme d'hydratation ainsi que l'emplacement de chaque molécule d'eau ajoutée à chaque étape de ce mécanisme.

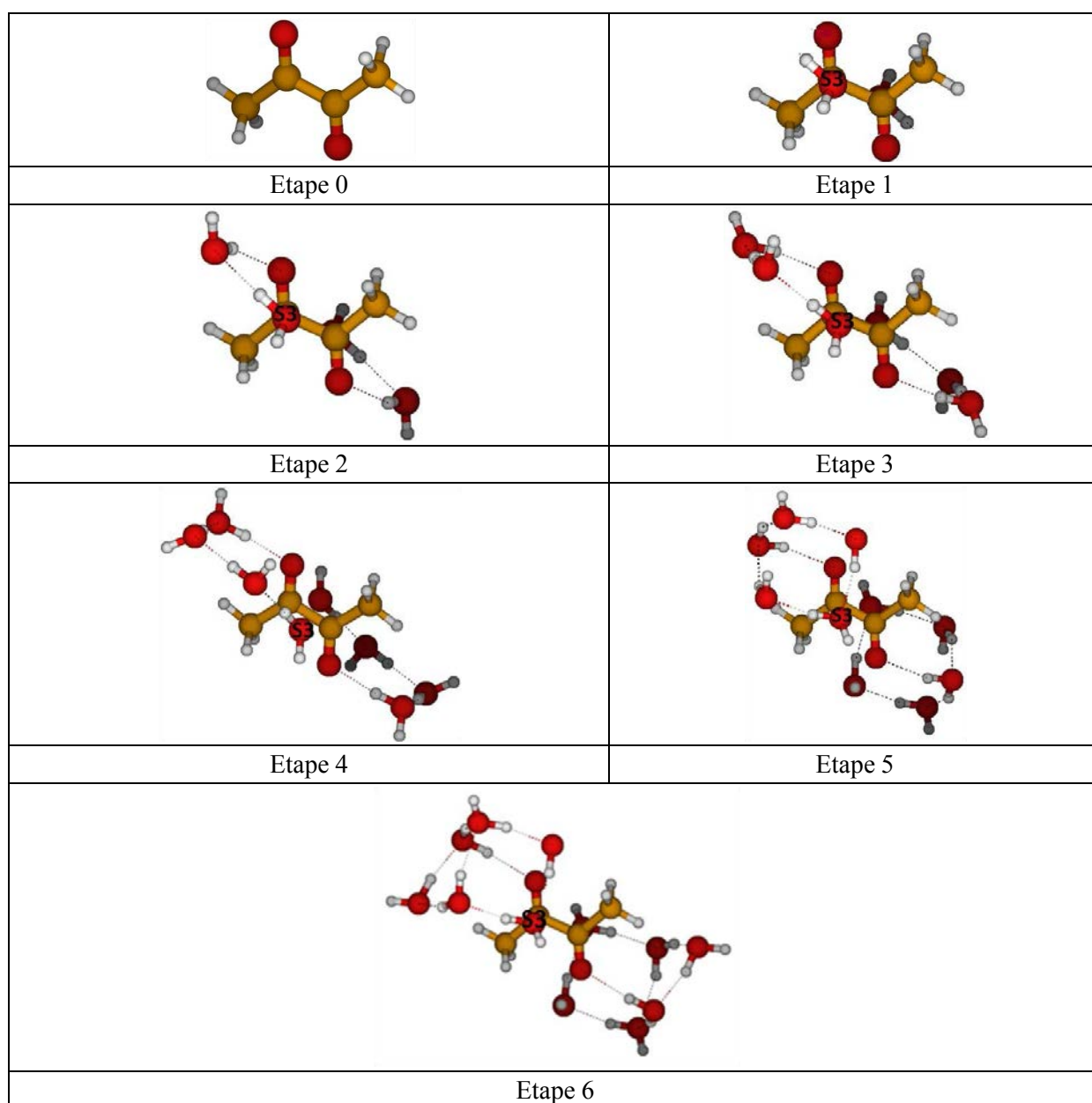


Figure IV-18: Etapes du mécanisme d'hydratation du diacétyle

DEUXIEME PARTIE :
Etude expérimentale

Chapitre V

Spectroscopie de complexes hydratés

Dans ce chapitre, nous allons présenter les différents types de spectroscopie rotationnelle et vibrationnelle à haute résolution utilisées pour l'étude de complexes hydratés en phase gazeuse et condensée. Nous indiquerons les informations essentielles pouvant être extraites de ces études spectroscopiques. Pour chacune d'elles, nous présenterons leur principe, les principales techniques existantes ainsi que quelques études réalisées sur des complexes hydratés. Pour un inventaire plus exhaustif sur ce sujet, un article de revue a été récemment publié par A. Potapov et P. Asselin¹¹⁸.

V.1 Spectroscopie rotationnelle

La spectroscopie micro-onde permet d'étudier les transitions rotationnelles dans l'état fondamental d'un complexe moléculaire en phase gazeuse. Un spectre de rotation peut être obtenu à condition que le système étudié possède un moment dipolaire permanent ou induit. L'analyse du spectre rotationnel permet de déduire les constantes rotationnelles, la valeur du moment dipolaire ainsi que les géométries les plus stables du complexe, les barrières énergétiques aux mouvements de grande amplitude (rotation interne, inversion)

La technique de spectroscopie la plus utilisée dans le domaine des transitions rotationnelles (4-20 GHz) est la spectroscopie micro-onde à transformée de Fourier (FTMW)¹¹⁹. Combinée à une expansion supersonique, elle permet de sonder les niveaux de rotation de complexes hydratés à basse température. Le principe de la spectroscopie microonde est basé sur une phase d'excitation et une phase de détection. Tout d'abord une impulsion microonde est créée pour interagir avec le gaz moléculaire à étudier. Cette interaction va produire un champ oscillant dépendant du moment dipolaire de la molécule. Celle-ci est alors polarisée à condition que la fréquence de l'impulsion microonde soit résonnante avec une transition rotationnelle de l'échantillon. La phase de détection du gaz débute par la coupure de l'impulsion micro-onde produisant une décroissance de la population polarisée du gaz (désexcitation). Le spectre en fréquence est finalement obtenue par transformée de Fourier du signal temporel réémis lors de la désexcitation des molécules.

Voici maintenant quelques exemples d'études micro-ondes réalisées sur des complexes hydratés, avec le support nécessaire des calculs *ab initio*. La technique micro-onde a été couramment utilisée par le groupe de Caminati^{31,120} pour l'étude des caractéristiques structurales et énergétiques de complexes hydratés. Le complexe $C_4H_6O_2-H_2O$ par exemple a la particularité de mettre en jeu dans la formation de la liaison hydrogène deux sites accepteurs et donneurs identiques en raison de la symétrie C_{2v} du $C_4H_6O_2$. Ainsi, le complexe 1:1 est stabilisé par deux liaisons hydrogènes intermoléculaires. La liaison primaire se situe entre l'hydrogène de l'eau et l'oxygène du groupement carbonyle du diacétyle et la liaison

secondaire s'effectue entre l'oxygène de l'eau et l'hydrogène d'un des deux groupements méthyles. Les trois conformères calculés peuvent être classés en deux catégories :

- ceux pour lequel la molécule d'eau s'intercale entre le groupement carbonyle et le groupement méthyle le plus proche sont appelés « zusammen ».
- ceux pour lequel la molécule d'eau s'intercale entre le groupement carbonyle et le groupement méthyle le plus éloigné sont appelés « entgegen ».

Deux conformères calculés sur les trois plus stables ont été observés. Les barrières énergétiques à la rotation interne du groupement méthyle sont approximativement de 4 kJ/mol.

Dans le cas du complexe $\text{CH}_3\text{CHClF}-\text{H}_2\text{O}$, plusieurs liaisons hydrogène de type $\text{OH}\cdots\text{Hal}$ (Hal=halogène) ont été mises en évidence entre l'atome d'hydrogène et un atome d'halogène de fluor ou de chlore. Trois conformères isoénergétiques sont prédits par les calculs ab initio: deux sont de type $\text{OH}\cdots\text{F}$ et un de type $\text{OH}\cdots\text{Cl}$. Sur la Figure V-1, les deux conformères de type $\text{OH}\cdots\text{F}$ se distinguent par la position de la molécule d'eau qui s'intercale soit entre les atomes de fluor et d'hydrogène nommé conformère I, soit entre les atomes de fluor et de chlore nommé conformère III. Le conformère de type $\text{OH}\cdots\text{Cl}$ est noté conformère II. Un spectre rotationnel a été attribué au conformère I. Les conformères II et III ne sont pas observés en raison d'une barrière énergétique d'inter-conversion trop basse. Avec le complexe $\text{CH}_3\text{CHClF}-\text{H}_2\text{O}$, la liaison hydrogène la plus forte se forme avec l'atome de fluor. Dans le cas du complexe $\text{CH}_2\text{ClF}-\text{H}_2\text{O}$ par contre, elle est plus forte avec l'atome de chlore. Cette différence peut s'expliquer par la présence stabilisante de liaisons secondaires de type $\text{CH}\cdots\text{O}$ qui bloquent la rotation interne de l'eau.

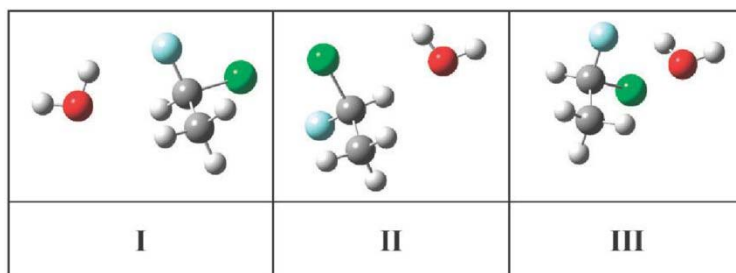


Figure V-1 : Les trois structures les plus stables du complexe $\text{CH}_3\text{CHClF}-\text{H}_2\text{O}$ par Caminati *et al*¹²⁰

L'étude du complexe 1:1 glycolaldéhyde-eau a été réalisée par T. Huet¹²¹ et coll. A partir des calculs théoriques, sur le complexe 1:1, neuf structures ont été déterminées entre 0 et 25 kJ/mol. Les deux conformères les plus bas en énergie sont stabilisés par deux liaisons hydrogènes intermoléculaires : une liaison primaire entre l'atome d'hydrogène de l'eau et l'oxygène du groupement carbonyle du glycolaldéhyde et une liaison secondaire entre l'atome d'oxygène de l'eau et l'hydrogène du groupement hydroxyle. Leurs géométries très proches ne se distinguent que par l'orientation de l'hydrogène de l'eau non impliqué dans une liaison. Les deux conformères suivants sont également stabilisés par deux liaisons hydrogènes dont l'une est une liaison intramoléculaire. Ces quatre structures sont susceptibles d'être observées. Les cinq autres structures qui ne possèdent qu'une seule liaison hydrogène sont calculées

stables. Les bandes observées ont été attribuées aux deux structures les plus stables. Les auteurs ont mis en évidence que la forte symétrie du glycolaldéhyde était responsable de l'effet tunnel observé entre les deux positions équivalentes des conformères. Cette flexibilité conformationnelle induite par les groupes hydroxyles et carbonyles peut être étendue à d'autres carbo-hydrates et biomolécules.

Legon^{122,123} et coll. se focalisent sur l'étude de petits complexes hydratés comme H₂O-HCl, H₂O-ClF et H₂O-F₂. La liaison hydrogène s'établit entre l'oxygène de l'eau et l'hydrogène de HCl. L'eau joue ici le rôle d'accepteur de proton par l'intermédiaire du doublet libre d'électrons de l'atome d'oxygène. Les résultats montrent que la géométrie déduite des transitions rotationnelles observées est plane et telle que H₂O-HCl a une paire de protons équivalents échangeables par une opération de symétrie C₂.

Dans le cas de H₂O-ClF et H₂O-F₂, la nature de la liaison intermoléculaire est de type halogène. Ces liaisons s'établissent respectivement entre l'oxygène de l'eau et les atomes de chlore ou de fluor. La molécule d'eau joue le rôle de donneur d'électron et les atomes de chlore et fluor, ceux d'accepteurs d'électron. Une corrélation entre l'angle formé par l'axe de symétrie de la molécule d'eau et l'axe de la liaison intermoléculaire et la liaison halogène a été établie. Elle a permis de montrer que cette interaction est plus forte dans le complexe H₂O-ClF, et plus généralement que la liaison halogène présente un comportement analogue à la liaison hydrogène en obéissant aux mêmes règles.

Une nouvelle technique de spectromètre micro-onde à transformée de Fourier a récemment été développée, connue sous le nom de « broadband Fourier transform microwave spectrometer based on chirped pulse excitation¹²⁴ » (CP-FTMW). Elle permet de couvrir la région 7-18 GHz en une seule étape d'acquisition de données. Les principaux avantages par rapport au précédent montage sont :

- un temps d'acquisition 40 fois plus rapide.
- la réduction par 20 de la consommation d'échantillon.
- une sensibilité équivalente

Plusieurs montages expérimentaux CP-FTMW ont été réalisés à ce jour avec le même principe de fonctionnement. Une impulsion microonde est modifiée pour créer une impulsion microonde à la fois puissante et très courte suivant le principe du laser femto-seconde. Par conséquent l'impulsion initiale de l'oscillateur est allongée, amplifiée et compressée en restituant sa durée originale. Pour le reste, le mode opératoire est globalement similaire à tout spectromètre micro-onde à transformée de Fourier.

Plusieurs complexes hydratés ont déjà été étudiés avec cette technique comme par exemple les systèmes CF₃CF₂CF₂COOH (PFBA : perfluorobutyric acid)-H₂O, CHClF₂-H₂O et (H₂O)₇.

Xu¹²⁵ et coll. ont réalisé l'étude du complexe PFBA-H₂O. D'après les calculs, trois conformères sont prédits pour le monomère PFBA dont deux sont des complexes chiraux présentant le même spectre rotationnel. Deux conformères PFBA-I et PFBA-II sont séparés

par 4 kJ/mol. Seul le spectre de PFBA-I a été observé avec 102 transitions sans aucun dédoublement de raie. Par substitution isotopique, l'orientation du groupement hydroxyle a été déterminée.

Pour le dimère PFBA-H₂O, trois principales structures sont calculées, deux très semblables avec des interactions intermoléculaires soit entre l'oxygène de l'eau et l'hydrogène de PFBA, soit entre l'hydrogène de l'eau et l'oxygène de PFBA. Dans ce cas, l'eau joue le double rôle de donneur et d'accepteur de protons. Pour le troisième conformère, l'eau joue le rôle de double donneur et l'énergie de dissociation est supérieure de 32 kJ/mol aux deux autres structures isoénergétiques. Les atomes d'hydrogène de l'eau vont former respectivement une liaison avec l'oxygène du groupement carbonyle et le fluor de PFBA. Seul un conformère est observé alors que les deux structures attendues sont iso-énergétiques. Les auteurs expliquent ce résultat inattendu par une barrière énergétique faible qui permet l'inter-conversion entre les structures.

Une autre étude CP-FTMW a été réalisée cette fois-ci par Pate¹²⁶ et coll. sur l'heptamère d'eau. Deux isomères ont été observés. Ils ont été attribués grâce aux calculs ab initio et aux substitutions isotopiques avec H₂¹⁸O et HOD.

V.2 Spectroscopie vibrationnelle

La spectroscopie vibrationnelle permet de caractériser la structure des molécules et des complexes moléculaires à partir de l'analyse des transitions ro-vibrationnelles observées dans le domaine infrarouge. Dans cette partie, les principales techniques combinées à la spectroscopie infrarouge seront évoquées ainsi que les informations qu'il est possible d'extraire.

V.2.1 Spectroscopie infrarouge en phase condensée

La technique d'isolation en matrice de gaz rare couplée à la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) permet d'obtenir le spectre vibrationnel de complexes moléculaires piégés à basse température dans un cristal de gaz rare. Les avantages et les inconvénients de cette technique seront détaillés dans le chapitre suivant.

Cette technique de spectroscopie dédiée à la phase condensée a été notamment exploitée par J.P. Perchard et coll.^{20,21} et B. Nelander¹²⁷. J.P. Perchard a réalisé l'étude vibrationnelle du dimère et du trimère d'eau depuis les fondamentales jusqu'à la troisième harmonique du mode d'élongation OH de H₂O (14 000 cm⁻¹). De nombreuses transitions d'intensité faible ont été détectées et ont permis d'améliorer la précision des calculs de vibrations à plusieurs quanta. Le décalage en fréquence entre les bandes de vibrations observées en matrice et en gaz reste inférieur à 0,2%. La haute sensibilité de cette technique par rapport à celles de la phase gazeuse a permis d'obtenir davantage d'informations purement vibrationnelles.

Dans une étude consacrée à des clusters d'eau (H₂O)₄₋₆, Nelander a attribué plusieurs fondamentales de (H₂O)₄ et mesuré des décalages H/D entre les tétramères partiellement

deutérés (H₂O)_p (D₂O)_{4-p}. Les observations ont été confirmées par des calculs ab initio et supportent l'hypothèse d'un tétramère cyclique isolé en matrice d'argon. Des expériences de diffusion jusqu'à 30 K ont aussi mis en évidence la présence de (H₂O)₅ et (H₂O)₆ cyclique sur la base des signatures du mode d'élongation OH lié.

V.2.2 Spectroscopie infrarouge en phase gazeuse

La spectroscopie infrarouge en phase gazeuse de complexes moléculaires permet d'accéder au spectre de vibration-rotation et d'obtenir des informations sur :

- la structure :
 - la variation des constantes rotationnelles à l'état excité est la conséquence d'une modification de la structure du complexe moléculaire.

- la dynamique vibrationnelle qui met en jeu :
 - les couplages anharmoniques entre plusieurs modes de vibrations,
 - la pré-dissociation vibrationnelle¹²⁸(PV) qui se caractérise par un élargissement homogène des raies spectrales. En effet lorsque l'énergie d'un mode de vibration intramoléculaire est supérieure à celle d'un mode de vibration intermoléculaire et que ses deux modes sont fortement couplés, il est possible que l'énergie déposée lors de l'excitation du système soit transférée vers les états intermoléculaires.
 - la redistribution vibrationnelle intramoléculaire (RVI) qui se caractérise également par un élargissement homogène des raies spectrales. Lorsqu'un système possède une forte densité d'états vibrationnels, l'énergie de l'état excité « brillant » relaxe vers le fond d'états vibrationnels « sombres » disponible à cette énergie, selon la règle d'or de Fermi.
Ces deux processus dynamiques responsables de l'élargissement des raies sont très difficilement discernables. La RVI a été reconnue comme principale responsable des élargissements des raies ro-vibrationnelles des transitions du mode d'élongation de l'acide observées dans l'étude des systèmes thiirane-HF¹²⁹ et oxirane-HF¹³⁰,
 - la rotation interne des groupements fonctionnels comme par exemple le groupement méthyle,
 - la barrière énergétique à l'inversion qui se caractérise par un mouvement de libration. Dans un contexte stéréochimique, la rotation d'un groupement autour d'une liaison est dite libre lorsque la barrière énergétique associée est suffisamment basse pour que les différentes conformations ne puissent être distinguées comme des espèces chimiques différentes sur l'échelle de temps de l'expérience. A contrario, si la barrière rotationnelle est suffisamment élevée, la rotation est en partie bloquée, ce qui signifie que seules certaines conformations sont accessibles sur la durée de l'expérience, on parle alors de rotation restreinte ou encore de libration¹³¹.

- les interactions intermoléculaires

- De nouvelles vibrations apparaissent suite à la formation d'interactions intermoléculaires. La formation de la liaison hydrogène dans un complexe perturbe les vibrations du monomère et un décalage en fréquence vers le rouge par rapport à la molécule libre est observée. Par exemple l'élongation OH de la molécule d'eau dans le dimère nouvellement formé possède une fréquence plus faible et une intensité plus élevée que celle du monomère.

Peu d'études ro-vibrationnelles ont été reportées jusqu'à présent sur les complexes hydratés en phase gazeuse. Les principales techniques de spectroscopie infrarouge en phase gazeuse utilisées sont :

- en absorption :
 - la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)
 - la spectroscopie laser
- en ionisation :
 - la spectroscopie de double résonance infrarouge-ultraviolet (IR-UV)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) permet de couvrir l'ensemble du domaine infrarouge à très haute résolution. Couplée à une expansion supersonique continue, la technique s'avère peu sensible mais a permis de réaliser tout de même quelques études sur des complexes moléculaires à basse température.

Moudens *et al*¹³² ont confirmé des signatures de vibrations OH dans des clusters d'eau de petite taille. Il a mis en évidence que le décalage en fréquence de la vibration OH liée varie linéairement avec le nombre de molécules d'eau dans le cluster. De plus il a montré que l'intensité de la liaison OH augmente proportionnellement au nombre de molécules d'eau présentes dans la structure cyclique du cluster. Ce résultat démontre que dans les structures cycliques des clusters d'eau, chaque molécule d'eau a la même influence.

Une autre étude sur les complexes hydratés utilisant cette technique, a été réalisée par M. Cirtog sur le système oxirane-eau^{133,134}. Les spectres IRTF dans la région du mode d'élongation OH ont été réalisés sur la ligne infrarouge AILES à SOLEIL. Des bandes d'élongation OH de petits clusters hydratés de différentes tailles ont été observées en jet supersonique puis attribuées grâce aux expériences réalisées en matrice et aux calculs *ab initio*. Ainsi pour le complexe oxirane-eau 1:1, les trois modes de vibrations intramoléculaires perturbés de l'eau et trois modes de vibrations intermoléculaires ont été identifiés en matrice. A partir de ces spectres, les constantes de couplage anharmonique entre les modes vibrationnels ont été extraites. L'hétéro-dimère a aussi servi de modèle pour sélectionner la méthode de calcul la plus appropriée pour la description d'un complexe à liaison hydrogène. A partir de l'analyse vibrationnelle, les bandes d'absorption observées sur les spectres ont été attribuées aux formes les plus stables des complexes 1:2 et 1:3.

Sur la base des calculs énergétiques réalisés sur le complexe 1:2, il est possible d'observer trois conformères : la structure 1:2-S1 (trimère en chaîne simple donneur), la structure 1:2-S2 (bifide) et la structure 1:2-S3 (trimère pseudo cyclique double donneur). Le

mouvement d'élongation OH entre l'oxirane et la première molécule d'eau ainsi que celui entre les deux molécules d'eau du conformère 1:2-S1 ont été observés ainsi qu'une bande attribuée au conformère 1:2-S2.

Pour le complexe 1:3, trois bandes de vibrations OH ont été observées et attribuées aux deux conformères les plus stables : deux bandes pour le conformère 1:3-S1 et une bande pour le conformère 1:3-S2. Ces deux conformères ont des structures de tétramères en chaîne. Ils se différencient seulement par l'orientation de l'atome d'hydrogène de la troisième molécule d'eau vers l'intérieur ou l'extérieur du complexe. L'une des vibrations OH de la structure 1:3-S1 a la particularité d'être une combinaison de mouvements entre les élongations OH liés de la première et de la deuxième molécule d'eau.

En conclusion, il a été montré que :

- les calculs MP2 reproduisent correctement les fréquences de vibration des complexes oxirane-(H₂O)_n (pour $1 \leq n \leq 3$).
- les structures des complexes les plus stables sont caractérisées par le rôle de donneur de proton de l'atome d'hydrogène et le rôle d'accepteur de la paire d'électrons libres de l'oxygène dans la molécule d'eau.

La spectroscopie laser couplée à un jet supersonique permet d'obtenir des spectres à très haute résolution avec une meilleure sensibilité que la spectroscopie IRTF. A titre d'exemple, la rotation interne de l'eau dans le complexe hydraté CO-D₂O et CO-H₂O¹³⁵ a été mise en évidence par le dédoublement des raies de l'eau. En effet, l'éclatement de l'effet tunnel dû aux mouvements d'échange interne des protons est souvent observé dans le spectre infrarouge des complexes hydratés. Pour ces deux complexes, les doublets de raies montrent un éclatement tunnel de 0.003 cm⁻¹. Ce mouvement de large amplitude a aussi été observé dans le complexe Ar-H₂O par Nesbitt¹³⁶. Une autre étude comparable a été réalisée par Havenith et coll. sur les complexes N₂O-H₂O¹³⁷ et N₂O-D₂O. Cette étude a été réalisée dans la région du mode d'élongation NO et met en évidence l'apparition d'une seconde interaction hydrogène dans le complexe N₂O-H₂O déduite de la valeur élevée de l'angle entre l'axe de symétrie C_{2v} de l'eau et l'axe intermoléculaire. L'ajustement des constantes rotationnelles déterminées lors de cette étude est en accord avec celles déterminées lors de l'étude micro-onde et la précision des constantes de distorsion a été améliorée grâce aux nombres élevés de transitions incluant les niveaux J les plus élevés. La non-rigidité des deux complexes laisse supposer une rotation interne de l'eau, mise en évidence par l'observation des dédoublements des raies. L'écart observé dans le spectre de N₂O-H₂O correspond à la différence entre les transitions éclatées par l'effet tunnel dans les états fondamental et excité, égal à 0.0111 cm⁻¹. Concernant l'étude du complexe N₂O-D₂O, la résolution des spectres est insuffisante pour résoudre le dédoublement des raies. La faible valeur de l'éclatement tunnel avec D₂O est due à la masse plus élevée du deutérium, avec pour conséquence une barrière énergétique plus haute.

La technique de double résonance IR-UV^{138,139} ou spectroscopie d'action IR-UV permet une étude sélective des vibrations de complexe moléculaire. Elle est basée sur l'utilisation simultanée de deux lasers :

- Le laser « pompe » effectue un balayage en fréquence du domaine infrarouge sélectionné.
- Le laser « sonde » est fixé sur une transition électronique dans le domaine UV, ce qui induit une sélection conformationnelle.

En variant la longueur d'onde du laser « pompe » dans le domaine des transitions étudiées, le laser « sonde » va sonder la population de l'état sélectionné dans ces transitions. En combinant cette technique à la spectroscopie de masse à temps de vol, il est également possible de sélectionner la taille du cluster désiré.

La spectroscopie d'action IR-UV a été appliquée à l'étude de complexes biologiques hydratés possédant un chromophore UV pour discerner les différents conformères d'un complexe moléculaire comme par exemple celle sur les conformères du complexe hydraté benzène-(H₂O)_{n<7} réalisée par l'équipe de Zwier¹⁴⁰. Dans cette étude, il a été mis en évidence un décalage en fréquence vers le rouge entre 100 et 700 cm⁻¹ de la vibration OH, proportionnel au nombre de molécules d'eau solvatées pour n compris entre 1 et 6. Dans le complexe benzène-(H₂O)₃, cinq des six bandes d'élongations OH intramoléculaires possibles sont observées dont trois bandes correspondant aux modes d'élongation OH libre, une au simple donneur et une au mode d'élongation de la liaison hydrogène π entre l'eau et le benzène. Une attribution analogue a été proposée pour les complexes de benzène-(H₂O)₄ et benzène-(H₂O)₅. A partir de benzène-(H₂O)₆ et grâce au support des calculs réalisés sur l'hexamère d'eau, des bandes de vibration OH jouant le rôle de double donneur de liaison H ont été identifiés démontrant la présence de structure non cyclique pour benzène-(eau)_{n \geq 6} et aussi pour l'hexamère d'eau. Cette étude s'avère d'autant plus remarquable qu'aucune autre technique de spectroscopie infrarouge n'avait pu prouver auparavant l'existence de telles structures compactes.

Chapitre VI

Principe des méthodes spectroscopiques infrarouge

Dans ce chapitre, nous allons présenter le principe des diverses techniques utilisées pour isoler des complexes moléculaires en phase gazeuse et condensée ainsi que leurs avantages et leurs limites.

VI.1 Spectroscopie infrarouge en phase condensée

Il existe deux principales techniques pour isoler les complexes non covalents en phase condensée :

- La technique d'isolation en matrice
- La technique des gouttelettes d'hélium

VI.1.1 La technique d'isolation en matrice

Pimentel et McClellan⁴ sont dans les années 60, les premiers à avoir sondé des complexes à liaison hydrogène par spectroscopie infrarouge en matrice de gaz inerte. Le principe de la technique d'isolation en matrice et son fonctionnement ont été récemment détaillés pour l'étude de la réactivité d'atomes métalliques avec CO et d'interactions faibles molécules-eau dans le mémoire d'habilitation à diriger des recherches (HDR) de B. Tremblay¹⁴¹ en 2013.

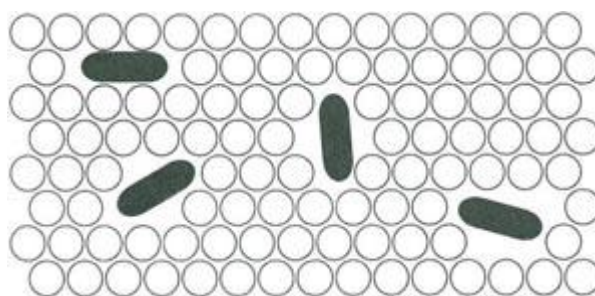


Figure VI-1: Schéma¹⁴² d'isolation d'une espèce chimique (cercle ovale noir) dans une cage matricielle (cercle blanc)

Dans notre cas, la technique d'isolation en matrice a été utilisée pour étudier les interactions intermoléculaires de complexes hydratés.

Une matrice est constituée d'une espèce chimique à étudier appelé dopant très faiblement diluée dans un gaz chimiquement inerte (Ne, Ar,...). Le mélange gazeux est déposé dans les conditions d'un jet effusif sur un miroir refroidi à quelques Kelvin. Les

dopants sont répartis de façon inhomogène dans la cage matricielle. Afin de former des agrégats, ils doivent être suffisamment proches (Figure VI-1).

La température du miroir a une influence essentielle sur :

- La transparence de l'échantillon, meilleure à plus haute température (jusqu'à 13 K). Le nombre de cristallites augmente, ce qui réduit alors la diffusion de la lumière.
- Le piégeage des dopants, plus efficace lorsque la température diminue.

Un autre paramètre important est le choix du gaz matriciel. Pour l'étude de complexes hydratés, il est important de minimiser les interactions entre les complexes hydratés et le gaz rare, et donc de choisir des gaz rares peu polarisables.

Le néon s'avère un meilleur choix par rapport à l'argon à la fois du point de vue de la polarisabilité que de la meilleure transparence de l'échantillon à conditions équivalentes de température, de temps de dépôts et de débits gazeux. La détectivité dans le domaine infrarouge pour un échantillon piégé dans une matrice de néon est meilleure qu'avec l'argon. De plus les spectres vibrationnels des espèces chimiques en matrice de néon sont plus proches de ceux obtenus en phase gazeuse. Les fréquences de vibration sont généralement peu décalées (moins de 1%¹⁴³) par rapport à la phase gazeuse¹⁴⁴.

Pour identifier la taille des complexes formés (dimère, trimère, ...), nous pouvons agir sur quatre facteurs :

- la dilution du mélange dopant/gaz rare, qui agit principalement sur la stœchiométrie des complexes formés.
- la variation de température de la matrice qui influence la formation d'espèces par rapport à d'autres. Une élévation de la température jusqu'à 15K favorise la formation des plus gros agrégats et permet de limiter les effets de sites que nous évoquerons plus tard.
- les substitutions isotopiques qui permettent de décaler une bande d'absorption de l'espèce d'abondance isotopique la plus forte masquée par une bande d'une autre espèce. Elles peuvent également rendre actives en infrarouge des bandes de vibrations en brisant la symétrie de l'isotopologue le plus abondant.
- la photolyse de l'échantillon qui peut apporter des informations sur les états électroniques excités d'espèces présentes dans la matrice et permettre également de discriminer entre deux conformères. Elle est généralement utilisée pour les espèces chimiques contenant des centres métalliques.

La technique d'isolation en matrice présente deux principaux avantages par rapport aux techniques utilisées en phase gazeuse :

- la haute sensibilité de la technique couplée à une spectroscopie infrarouge large bande permet d'observer la plupart des transitions peu intenses des vibrations intermoléculaires, des harmoniques et des combinaisons.

- la présence de la cage matricielle permet de stabiliser des espèces très réactives et instables.

Malheureusement cette technique n'est pas sans effet sur l'espèce chimique à étudier :

- seules des informations purement vibrationnelles sur le complexe peuvent être obtenues. Le complexe étant piégé dans un solide matriciel, les rotations des molécules sont le plus souvent bloquées.
- Des effets de sites apparaissent et se traduisent sur le spectre par un éclatement des bandes vibrationnelles. Pour un mode de vibration donné, plusieurs bandes peuvent être observées, ce qui complique l'attribution.
- l'interaction entre le dopant et le gaz rare déplace la fréquence des modes de vibration.

VI.1.2 La technique des gouttelettes d'hélium

Des gouttelettes d'hélium (100 à 10^5 atomes) peuvent être formées à partir d'un flux continu à haute pression d'hélium gazeux traversant un trou circulaire pré-refroidi de faible dimension (quelques microns). En quittant la région à haute pression, les gouttelettes vont être refroidies par évaporation dans le vide. L'expansion supersonique des gouttelettes est ensuite écorcée pour prélever uniquement la partie centrale du faisceau. Les molécules gazeuses à étudier confinées dans une cellule sont entraînées au passage et piégées au sein des gouttelettes d'hélium. Les gouttelettes croisent ensuite un faisceau laser qui se propage dans le sens opposé, ce qui assure un recouvrement optimal des deux faisceaux. L'énergie déposée dans les gouttelettes suivant l'absorption résonnante du photon laser entraîne l'évaporation de plusieurs centaines d'atomes d'He.

Contrairement à la technique d'isolation en matrice solide, l'hélium liquide s'étire pour prendre la forme de la molécule étudiée. De plus, l'hélium présente la particularité d'être hautement transparent dans le domaine infrarouge, ce qui facilite l'analyse spectroscopique. La rotation des molécules au sein des gouttelettes d'hélium est donc possible même à basse température. La comparaison entre matrice solide et liquide est détaillée dans l'article de revue de J.P. Toennies¹⁴⁵ et A.F. Vilesov en 2004.

Cette technique a été utilisée par Vilesov¹⁴⁶ et coll. pour étudier les complexes hydratés comme par exemple $\text{HCl}(\text{H}_2\text{O})_{1-3}$. Dans cette étude, les auteurs s'intéressent au mode d'élongation OH des clusters. Ce domaine spectral est difficilement exploitable en phase gazeuse et en isolation en matrice à cause du faible décalage en fréquence des bandes de $\text{HCl}(\text{H}_2\text{O})_{1-3}$ et de nombreux recouvrements avec les bandes des clusters d'eau. Les complexes $\text{HCl}(\text{H}_2\text{O})_{1-3}$ ainsi que $(\text{HCl})_2\text{-H}_2\text{O}$ ont été identifiés dans le domaine spectral d'élongation OH libre ($3680\text{-}3820\text{ cm}^{-1}$). La constante rotationnelle A déduite du dimère $\text{HCl-H}_2\text{O}$ est très proche de celle obtenue en phase gazeuse. Les spectres de $\text{HCl}(\text{H}_2\text{O})_2$ et $\text{HCl}(\text{H}_2\text{O})_3$ suggèrent des structures cycliques pour ces deux complexes en accord avec les calculs ab initio.

VI.2 Spectroscopie infrarouge en phase gazeuse

Les complexes à liaison hydrogène ont été sondés en phase gazeuse pour la première fois en cellule thermostatée par Millen et coll^{5,6}. Le principal inconvénient de la spectroscopie en cellule thermostatée est qu'elle est limitée vers les basses températures par la pression de vapeur du composé étudié. Les spectres obtenus deviennent alors très vite inexploitable dans le cas des molécules polyatomiques à cause de la densité élevée de transitions peuplées. Pour résoudre ce problème de congestion spectrale, la technique de jet supersonique est une alternative intéressante. En voici maintenant le principe, les différents types de jet mis en œuvre ainsi que ses propriétés thermodynamiques.

VI.2.1 Principe du jet supersonique

Le jet supersonique ou expansion supersonique est couramment utilisé en spectroscopie pour refroidir les molécules lourdes et stabiliser les complexes moléculaires à basse température.

Avant d'énoncer le principe du jet supersonique, nous allons d'abord définir le concept de détente et le terme supersonique. La détente a lieu lorsqu'un gaz subit brutalement une diminution de pression. Le terme supersonique fait référence à un phénomène qui se produit à une vitesse supérieure à celle du son.

Pour former un jet supersonique, un gaz doit s'écouler depuis un réservoir à haute pression (P_1) vers un réservoir évacué à basse pression (P_2) relié par un orifice de faible dimension et provoquer ainsi la détente des gaz. Pour que le jet soit considéré comme supersonique, il doit atteindre une vitesse caractérisée par un rapport de pression P_1/P_2 supérieur à 2.

VI.2.2 Propriétés thermodynamiques du jet supersonique

VI.2.2.1 Les différentes températures d'un gaz dans un jet supersonique

Un gaz moléculaire est caractérisé par trois types de températures :

- Température translationnelle T_{trans}
- Température vibrationnelle T_{rot}
- Température rotationnelle T_{vib}

En effet chaque molécule possède des degrés de liberté indépendants auxquels est associée une température différente. A l'équilibre thermodynamique, les trois températures sont égales.

Au niveau de l'orifice, un nombre de collisions (de l'ordre de 100 à 1000) entraîne la conversion de l'énergie interne (vibration, rotation) des molécules en énergie de translation. Ainsi, les trois températures caractéristiques du gaz moléculaire diminuent dans différentes

proportions. La température translationnelle décroît sous l'effet de la conversion de l'enthalpie du gaz en énergie cinétique. C'est une conséquence directe de la détente adiabatique. Mais comme le nombre de collisions entre molécules diminue en raison de la divergence de l'expansion, il arrive un moment où la rotation et la vibration ne s'équilibrent plus avec la translation. Par conséquent, l'ordre croissant des températures dans un jet supersonique est :

$$T_{trans} < T_{rot} < T_{vib}$$

Les températures translationnelles les plus basses sont atteintes avec un gaz monoatomique en l'absence de degré de liberté interne. Par conséquent, il est intéressant de diluer faiblement le gaz polyatomique (M) dans un gaz monoatomique porteur (GP) pour réduire fortement la température rotationnelle du gaz étudié.

VI.2.2.2 Approche thermodynamique

Dans une expansion supersonique¹⁴⁷, le refroidissement du gaz est basé sur les propriétés thermodynamiques de l'expansion isentropique d'un flux. La forme et la dimension de l'orifice (fente rectangulaire ou trou), point de départ du jet supersonique, détermine les propriétés thermodynamiques et cinétiques de l'expansion en aval. Par la suite, le gaz sera traité comme un système isolé à caractère adiabatique. Les propriétés thermodynamiques de ce flux à une vitesse u donnée peuvent être décrites en considérant l'équation de conservation de l'énergie appliquée à une évolution libre (pas d'échange de travail utile) et adiabatique (pas d'échange de chaleur) :

$$h + \frac{1}{2}u^2 = \text{constante} \quad (\text{VI.1})$$

Où h est l'enthalpie du gaz, u est la vitesse d'écoulement. $h = c_p T$ pour un gaz parfait où c_p est la capacité calorifique massique du gaz à pression constante et l'équation d'énergie devient :

$$c_p T + \frac{1}{2}u^2 = c_p T_0 \quad (\text{VI.2})$$

L'énergie thermique disponible dans le réservoir à T_0 va être partiellement transformée en énergie cinétique lorsque le gaz se détend dans la chambre sous vide. Cette accélération s'accompagne de la décroissance des températures du flux gazeux. Le processus s'arrête lorsque l'enthalpie disponible a été entièrement transformée en énergie cinétique, autrement dit lorsque la vitesse d'écoulement maximum u_{max} a été atteinte. Lorsque la température T tend vers 0, l'équation (VI.2) peut se mettre sous la forme :

$$u_{max} = (2c_p T_0)^{1/2} = \left[\frac{2kT_0}{m_p} \left(\frac{\gamma}{\gamma - 1} \right) \right]^{1/2} \quad (\text{VI.3})$$

Avec γ le coefficient de Poisson et un atome ou une molécule de gaz de masse m_p

Pour un réservoir à une température $T_0 = 300\text{K}$, les vitesses de flux maximales pour l'hélium et l'argon atteignent respectivement 1765 m/s et 558 m/s.

D'après l'équation (VI.3), on peut s'attendre à ce que la température du jet supersonique ensemencé par le mélange M/GP diminue lorsque le coefficient de Poisson augmente. Dans le cas d'un mélange à deux gaz, le gaz ensemencé minoritaire atteint la température finale du gaz porteur majoritaire. Il est d'usage de choisir un gaz monoatomique comme gaz porteur, car la valeur élevée du coefficient γ , égale à $\frac{5}{3}$ permet un meilleur refroidissement.

VI.2.2.3 Écoulement supersonique

En présence d'une onde acoustique, la vitesse du son a est donnée par :

$$a^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_s \quad (\text{VI.4})$$

L'indice s indique que l'équation est valable dans le cadre d'un processus isentropique pour une pression p et une densité ρ . Dans ces conditions, nous pouvons écrire que pour un gaz parfait :

$$a^2 = \frac{\gamma k T}{m_p} \quad (\text{VI.5})$$

D'après cette équation, nous constatons que pour un gaz parfait, la vitesse du son ne dépend que d'une seule variable thermodynamique : la température. Par ailleurs, la conservation de l'énergie impose qu'une augmentation de vitesse conduit à une diminution de la température, et par conséquent à une diminution de la vitesse du son locale. Si la vitesse d'écoulement dépasse la vitesse du son, alors on obtient un jet supersonique. L'écoulement est caractérisé par un nombre sans dimension, appelé nombre de Mach M et défini comme :

$$M = \frac{u}{a} \quad (\text{VI.6})$$

Le nombre de Mach traduit la répartition de l'énergie d'origine cinétique par rapport à l'énergie d'origine thermique. Il est supérieur à 1 pour un écoulement supersonique

A partir des équations précédentes, l'évolution en température du gaz lors de l'expansion peut s'exprimer analytiquement en fonction de M par :

$$\frac{T}{T_0} = \frac{2}{2 + (\gamma - 1)M^2} \quad (\text{VI.7})$$

La détente étant considérée comme isentropique, la variation en température au cours de la détente peut être reliée à d'autres grandeurs par les relations suivantes :

$$\frac{p}{p_0} = \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^\gamma = \left(\frac{n}{n_0}\right)^\gamma = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\gamma/\gamma-1} \quad (\text{VI.8})$$

Le nombre de Mach d'un jet à trou ou à fente peut être déterminé par des calculs numériques appelés méthode des caractéristiques. L'expression analytique de M en fonction de la distance x de l'orifice et d pour le diamètre d'un trou ou l pour la largeur de fente s'écrit :

$$M\left(\frac{x}{d}\right) = A\left(\frac{x-x_0}{d}\right)^{\gamma-1} - \frac{\frac{\gamma+1}{2(\gamma-1)}}{A\left(\frac{x-x_0}{d}\right)^{\gamma-1}} + C\left(\frac{x-x_0}{d}\right)^{3-3\gamma} \quad (\text{VI.9})$$

$$M\left(\frac{x}{l}\right) = A\left(\frac{x}{l} - x_0\right)^{\frac{\gamma-1}{2}} - B\left(\frac{x}{l} - x_0\right)^{\frac{\gamma-1}{2}} \quad (\text{VI.10})$$

A partir des deux équations précédentes, nous remarquons que le nombre de Mach pour un jet trou décroît proportionnellement à $\frac{1}{x^2}$ tandis que pour un jet fente la décroissance, proportionnelle à $\frac{1}{x}$, est plus lente.

VI.2.2.4 Ondes de choc dans un jet supersonique

Les ondes de choc sont des régions très locales caractérisées par un fort gradient des différents paramètres d'écoulement. Nous devons distinguer le jet supersonique à haute pression ($P_2=10^{-2}$ à 1 mbar) de celui à basse pression ($P_2<10^{-2}$ mbar). Des ondes de choc peuvent se former dans les conditions de jet à haute pression, en particulier l'onde choc droite appelé disque de Mach (Figure VI-2).

Le disque de Mach et l'onde de choc latéral entourant la partie centrale de l'expansion délimitent la zone de silence du jet moléculaire dans laquelle les molécules sont totalement refroidies et sondées par le faisceau infrarouge. On peut déterminer la position du disque de Mach (Figure VI-2) en utilisant les relations suivantes :

- $\frac{x_M}{d} = 0,67 \left(\frac{P_0}{P_1}\right)^{\frac{1}{2}}$, pour un jet axisymétrique proposée par Ashkenas et Sherman¹⁴⁸.
- $\frac{x_M}{l} = 1,23 \left(\frac{P_0}{P_1}\right)^{0,775}$, pour un jet planaire proposée par Dupeyrat¹⁴⁹.

Ces relations sont utiles pour connaître la distance maximale par rapport à l'injecteur à laquelle le faisceau infrarouge doit croiser le jet supersonique dans une expérience d'absorption infrarouge.

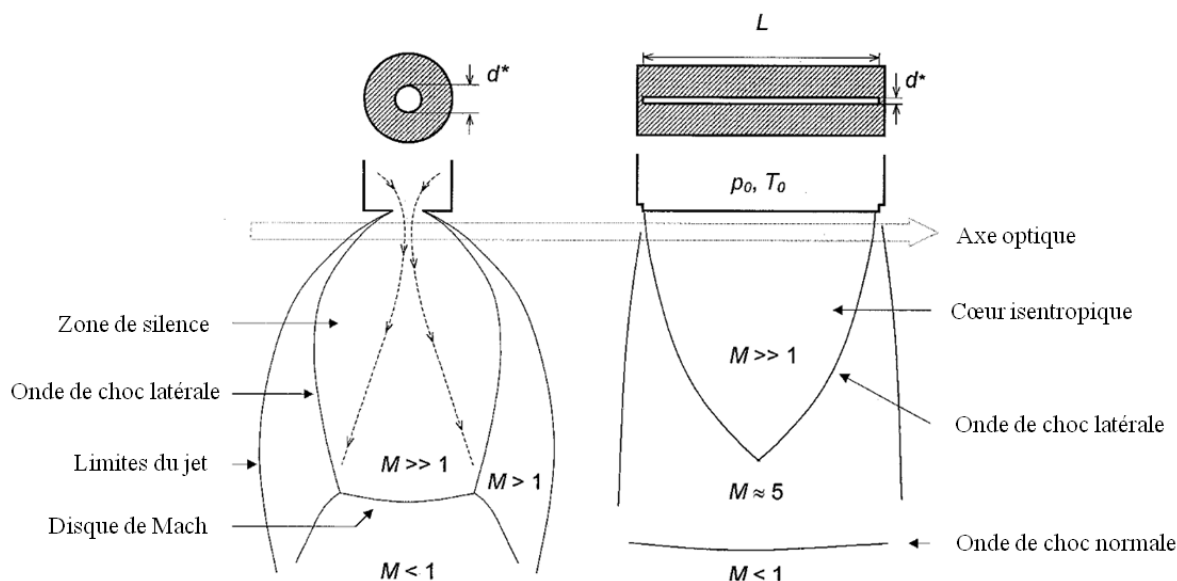


Figure VI-2: Représentation schématique du flux gazeux pour des jets axisymétrique (a) et planaire (b)

VI.2.3 Le jet écorcé

Nous venons de décrire les propriétés générales du jet supersonique libre en distinguant les jets asymétriques et plans. Si l'on veut prélever uniquement les molécules les plus proches de l'axe du jet supersonique, de manière à réduire la dispersion des vitesses latérales des molécules, il est possible d'utiliser un écorceur, sorte de cône percé d'un trou, dont la géométrie a été choisie pour minimiser le retour d'ondes de choc dans le gaz et l'augmentation de la température T_{trans} . Le faisceau supersonique collimaté¹⁵⁰, grâce à ses propriétés de faibles dispersions en vitesse, peut être exploité pour des expériences de spectrométrie de masse à temps de vol¹⁵¹, ou de spectroscopie infrarouge à haute résolution (absorption saturée, frange de Ramsey)¹⁵².

VI.2.4 Intérêts et limites

La technique de jet supersonique est intéressante à plusieurs titres :

- Les molécules peuvent être étudiées en phase gazeuse à des températures rotationnelles et vibrationnelles inférieures à leur point de condensation.
- La distribution des populations des niveaux rotationnels et vibrationnels est resserrée vers les niveaux de faible énergie, dont l'intensité augmente fortement.
- Comme conséquence, les spectres de systèmes poly-atomiques lourds sont plus simples à analyser.

Les limites majeures de l'utilisation de ses deux types de jet sont :

- La faible sensibilité de la technique. La densité moléculaire pour un jet axisymétrique et pour un jet planaire décroît proportionnellement respectivement à $\frac{1}{x^2}$ et à $\frac{1}{x}$. Cependant, la plus faible décroissance de la densité dans le cas du jet planaire a pour conséquence de produire une expansion plus lente, favorable à la formation de complexes moléculaires par des collisions à trois corps M-M-GP (principalement des homodimères M-M)
- La faible longueur d'absorption (environ un à deux centimètres en configuration simple passage) le long de laquelle le jet moléculaire peut être sondé par spectroscopie. En effet d'après la loi de Beer-Lambert ($A = \epsilon.l.c$), le signal d'absorption A des molécules refroidies en jet est proportionnel au produit du coefficient d'absorption molaire ϵ de la densité c et de la longueur d'absorption l.

Les expériences d'absorption infrarouge en jet supersonique sont pénalisées par l'absence de dispositifs optiques multi-passages.

Chapitre VII

Montages expérimentaux

Dans ce chapitre, nous allons présenter le principe des diverses méthodes de spectroscopies infrarouge à haute résolution utilisées pour l'étude des complexes hydratés en phase gazeuse et condensée. Nous indiquerons les avantages et limites de chaque type de montage. Pour plus d'information, le montage Jet-AILES et d'isolation en matrice sont décrits en détail respectivement dans la thèse de M. Cirtog²³ et le mémoire d'habilitation à diriger des recherches de B. Tremblay¹⁴¹.

VII.1 Description du montage Jet-AILES

VII.1.1 Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier

VII.1.1.1 Principe

La spectrométrie à transformée de Fourier¹⁵³ est une technique spectroscopique permettant d'enregistrer un spectre sur un large domaine de fréquence spectrale. Elle est basée sur le principe de l'interféromètre de Michelson dont le schéma est représenté sur la Figure VII-1. Le trajet parcouru par le faisceau infrarouge dans l'interféromètre peut se décomposer en plusieurs étapes.

Le rayonnement infrarouge émis par un barreau de SiC chauffé à haute température est dirigé vers une lame séparatrice semi-réfléchissante inclinée à 45°. Après la traversée de la lame séparatrice, il est dévié en deux faisceaux d'intensités égales qui sont réfléchis sur deux miroirs, l'un mobile (M_1) et l'autre fixe (M_2). Les deux faisceaux se recombinaient ensuite après avoir parcouru une distance différente, ce qui se traduit par une différence de marche δ proportionnelle à $2x$ (x étant le déplacement du miroir mobile). Nous obtenons une figure d'interférences ou interférogramme, qui résulte de la superposition des interférences constructives et destructives lors de la combinaison des deux faisceaux. L'interférogramme est reçu par le détecteur puis après une opération mathématique appelée Transformée de Fourier (TF) qui permet de passer de l'espace des positions à l'espace des fréquences, nous obtenons le spectre d'absorption ou de transmission à une résolution proportionnelle à δ . Pour sélectionner une zone spectrale en particulier, il est possible d'ajouter des filtres optiques passe bande.

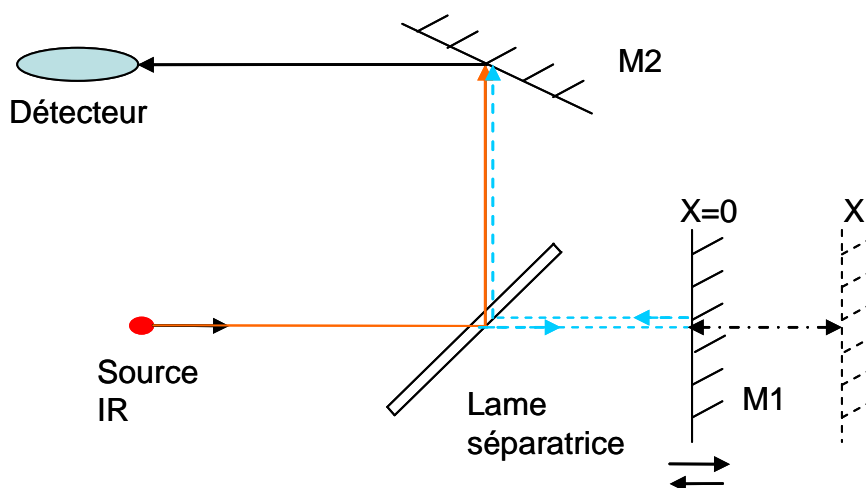


Figure VII-1: Interféromètre de Michelson

VII.1.1.2 Avantages et limites

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) présente les avantages suivants :

- Elle permet d'enregistrer en un seul déplacement du miroir mobile M1 une gamme spectrale étendue ($50\text{-}15\ 000\ \text{cm}^{-1}$).
- L'ensemble des bandes d'absorption des vibrations est enregistrée dans les mêmes conditions expérimentales
- Cette technique permet d'enregistrer des spectres à une résolution maximale de $0.001\ \text{cm}^{-1}$ avec le Bruker 125 implanté sur la ligne AILES du synchrotron SOLEIL.

Cependant le temps d'enregistrement des spectres peut atteindre plusieurs heures avant d'obtenir un rapport signal sur bruit suffisant. L'acquisition des points de l'interférogramme a lieu en mode continu pour ce type de spectromètre (M1 est toujours en mouvement). Lorsqu'elle est couplée à la technique de jet supersonique, la spectroscopie IRTF impose donc l'utilisation de flux moléculaires continus, ce qui limite beaucoup la densité de molécules sondées par le faisceau infrarouge.

VII.1.1.3 Description du spectromètre Bruker 125 HR

L'interféromètre Bruker 125 couplé au montage Jet-AILES est équipé de plusieurs éléments optiques qui couvrent tout le domaine infrarouge, du lointain au proche infrarouge :

- Les sources spectrales (rayonnement synchrotron, global, filament de tungstène)
- Les séparatrices (Mylar, KBr, CaF_2)
- Les détecteurs (bolomètre, HgCdTe, InSb, InGaAs,)

Ce spectromètre permet de réaliser une différence de marche δ égale à 8,20 m, et donc d'atteindre une résolution maximale égale à $0,9/\delta$ soit $10^{-3}\ \text{cm}^{-1}$. Le vide secondaire du

spectromètre est réalisé par une pompe turbomoléculaire à palier magnétique. L'intérêt de cette pompe est qu'elle permet de minimiser les vibrations mécaniques pouvant nuire aux expériences réalisées à haute résolution, dans l'infrarouge lointain. Ce spectromètre a la particularité de disposer comme source externe du rayonnement Synchrotron plus brillant que les sources internes dans l'infrarouge lointain.

VII.1.2 Jet-AILES, un jet supersonique continu à haute pression résiduelle



Figure VII-2: Vue générale du spectromètre à transformée de Fourier couplé au jet continu Jet-AILES

Le couplage du spectromètre IRTF haute résolution avec le dispositif de jet continu Jet-AILES est illustré sur la Figure VII-2. Le montage comprend :

- un système de pompage composé de deux pompes de type « Roots » pré-vidées par une pompe primaire sèche. Cet ensemble de pompes permet de réaliser un pompage d'environ $2\,000\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ à 10^{-1} mbar, ce qui offre la possibilité de travailler dans des conditions de fort débit moléculaire (jusqu'à 100 mol/h) tout en maintenant une pression résiduelle d'environ 1 mbar dans la chambre d'expansion.
- La chambre d'expansion est composée d'un caisson cylindrique en inox d'un diamètre de 400 mm et de profondeur 500 mm. Le vide est réalisé par le système de pompage décrit ci-dessus. Le gaz est injecté à travers une fente rectangulaire. Les dimensions longueur \times largeur utilisés pour les expériences varient entre 30 et 90 mm pour la longueur et 25 à 100 μm pour la largeur, en fonction des conditions

de pression recherchées et du gaz porteur utilisé pour stabiliser des complexes moléculaires.

- Pour les expériences réalisées sur le système diacétyle:eau, nous avons utilisé le système d'injection de gaz qui permet de contrôler les débits de gaz porteur et d'eau par un système d'évaporation de type CEM (Control Evaporation and Mixing system). Sur la Figure VII-3, le CEM est alimenté par deux débitmètres : un débitmètre Coriolis pour les liquides et un débitmètre massique pour les gaz entraînant l'eau liquide. L'eau liquide est injectée dans le débitmètre par surpression d'hélium à 5 bars. Le diacétyle liquide ne peut être régulé indépendamment, faute de la présence d'un second CEM. Pour nos expériences, le diacétyle est placé dans un four réglable en température. Les deux voies eau + gaz porteur et diacétyle + gaz porteur se mélangent à l'intersection des deux rampes avant de se diriger vers l'injecteur.
- Un système optique représenté sur la Figure VII-4. Le faisceau infrarouge issu du spectromètre est dirigé par un miroir plan M_1 vers un miroir toroïdal M_2 afin d'être focalisé au centre de la chambre de détente. Le faisceau est collecté par un deuxième miroir toroïdal M_3 pour finalement être focalisé sur un détecteur sélectionné en fonction du domaine spectral étudié.

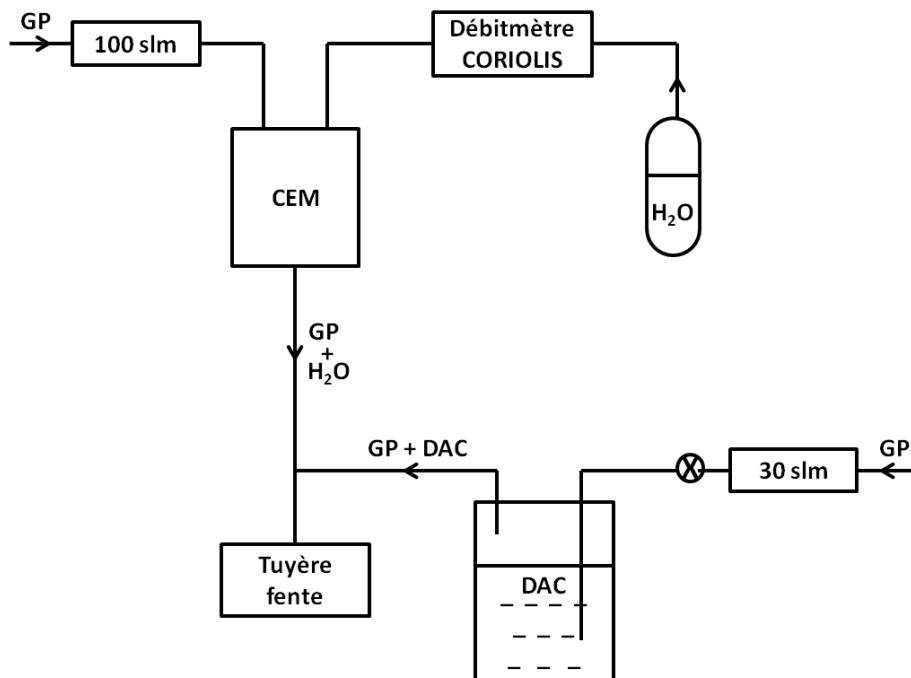


Figure VII-3 : Schéma du mélange $C_4H_6O_2:H_2O$ dans le dispositif Jet-AILES

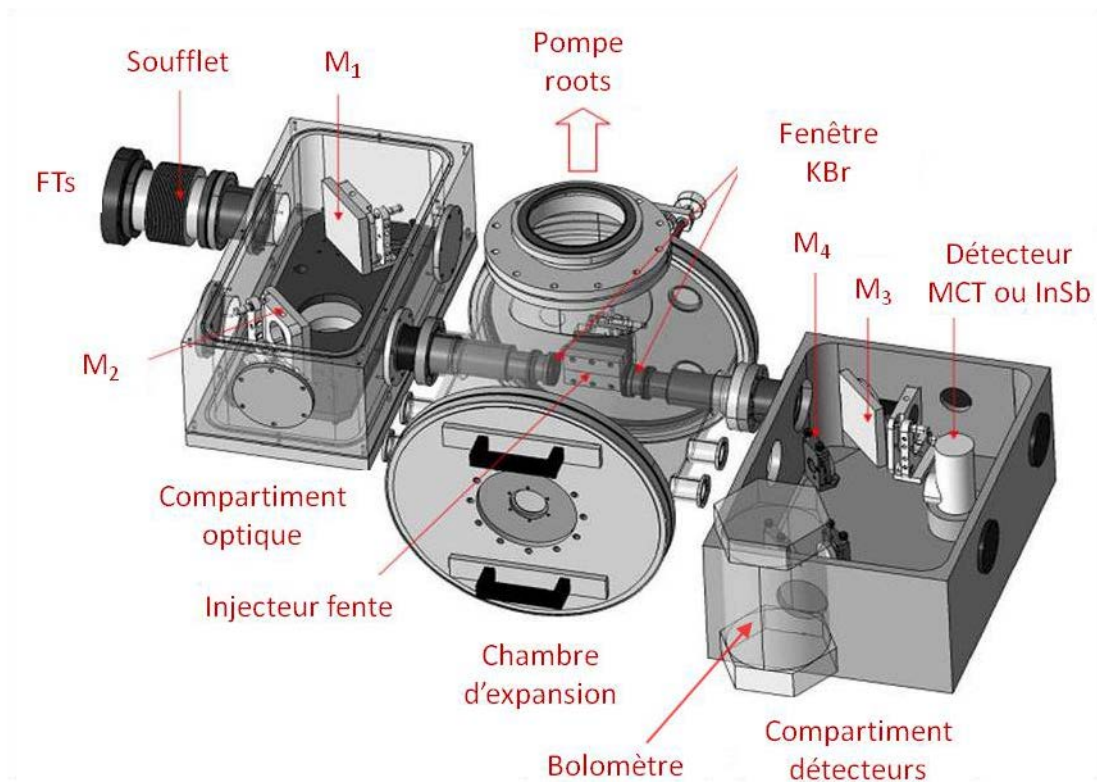


Figure VII-4 : Schéma du dispositif Jet-AILES

VII.2 Description du montage d'isolation en matrice

Le dispositif expérimental d'isolation en matrice représenté sur la Figure VII-5¹⁵⁴ est constitué des éléments suivants :

- une tête froide qui est un cryostat à tube pulsé, de marque Cryomech PT-405. Il est possible de réaliser des échantillons refroidis jusqu'à une température d'environ 2,8 K. La présence de six miroirs en cuivre disposés en configuration hexagonale sur le cryostat permet de réaliser six échantillons de concentrations différentes au cours d'une expérience. Des variations de température (recuit) jusqu'à 12K sont possibles grâce à une résistance chauffante placée sur la tête froide qui sert également à contrôler la température des échantillons avec l'aide d'un régulateur de type LTC-11 Neocéra.
- Une enceinte à vide maintenue en vide secondaire par un groupe de pompage constitué d'une pompe primaire et d'une pompe à diffusion d'huile.
- Deux pièges à N₂ liquide pour bloquer les impuretés condensables susceptibles de se déposer sur les échantillons et limiter les variations de températures dues à l'environnement extérieur (salle de manipulation).

- Deux rampes d'injections pompées jusqu'à un vide limite de 10^{-7} mbar par une pompe secondaire. Les gaz sont introduits séparément dans chacune des deux rampes afin de réaliser le mélange gazeux. Les flux de gaz sont régulés par deux débitmètres placés sur chaque rampe. Pour limiter le phénomène d'adsorption notamment celui de l'eau, les rampes sont en inox.

Le dispositif d'isolation en matrice implanté à Monaris est présenté sur la Figure VII-5. Il est couplé à un spectromètre IRTF de type Bruker 120 avec une résolution de 2.10^{-3} cm^{-1} , légèrement inférieure que celle du Bruker 125.

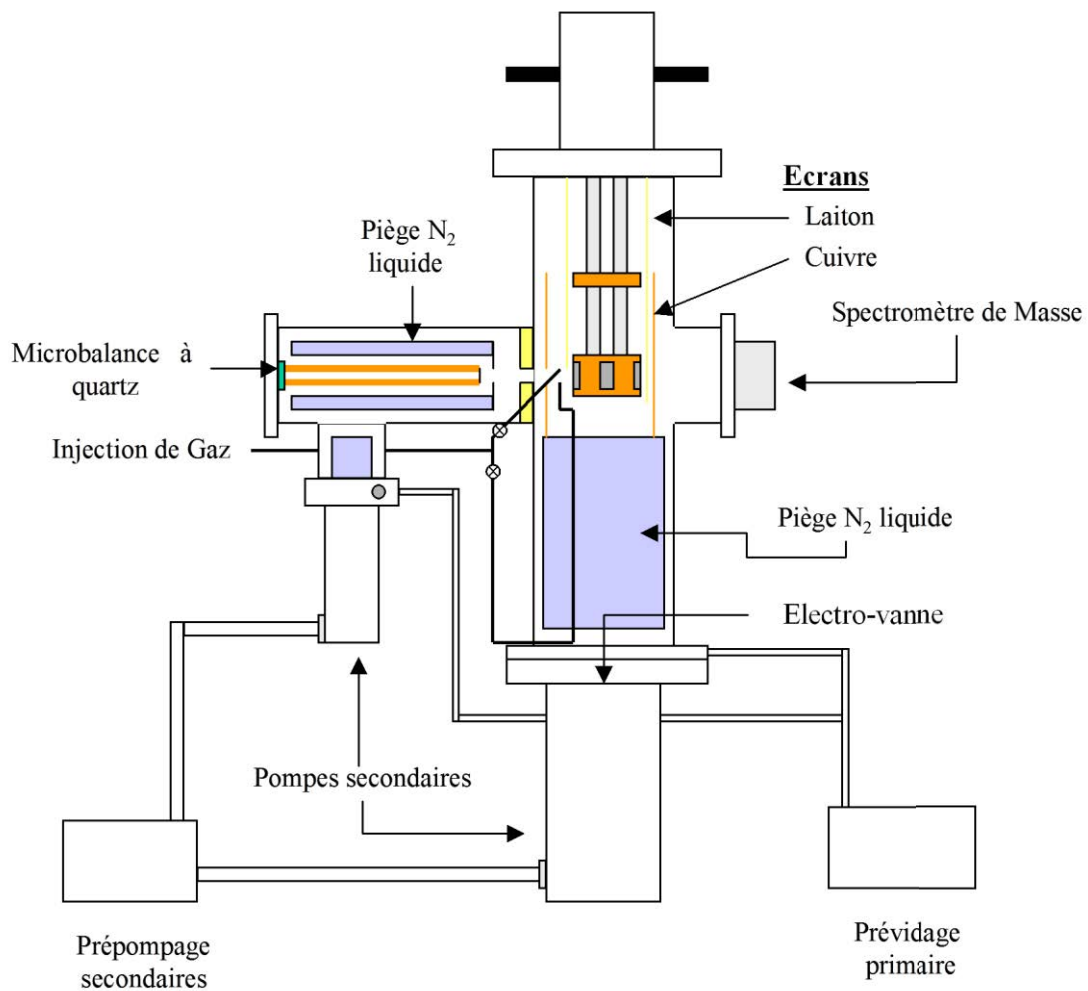


Figure VII-5 : Schéma de principe de l'ensemble du dispositif d'isolation en matrice

Chapitre VIII

Résultats expérimentaux sur le complexe diacétyl-(eau)_{1-n}

Dans ce chapitre, nous allons présenter les études infrarouges réalisées en phase gazeuse et condensée sur les complexes 1:n C₄H₆O₂-(H₂O)_n. Les bandes vibrationnelles de ces complexes à liaison hydrogène ont été observées grâce aux montages expérimentaux d'isolation en matrice de néon et de jet supersonique (Jet-AILES). Nous nous focaliserons essentiellement sur les modes de vibration de l'eau perturbée dans le complexe, les modes de vibration intermoléculaires ainsi que les harmoniques et les combinaisons de ces modes.

Plusieurs études expérimentales ont déjà été publiées sur le complexe C₄H₆O₂-H₂O. Une première étude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier couplée à la technique d'isolation en matrice d'argon a été réalisée par M. Mucha et Z. Mielke en 2007³⁰. L'analyse des spectres conclut à la formation de deux isomères de C₄H₆O₂-H₂O. Les calculs d'optimisation de géométrie par la méthode MP2 avec une base 6-311++G(2d,2p) prédisent la présence de trois isomères, tous stabilisés par la liaison hydrogène O-H...O(C) entre la molécule d'eau et l'atome d'oxygène du groupement carbonyle. D'après la Figure VIII-1, ces trois structures ne diffèrent que par la position de la molécule d'eau et sont très proches en énergie (écart maximal de 0,8 kJ/mol). Les énergies de liaison calculées sont respectivement égales à -12,7, -11,8 et -12,3 kJ/mol. Les deux premières présentent des géométries très semblables pour lesquelles la molécule d'eau s'insère entre le groupement carbonyle et le groupement méthyle le plus proche et sont appelés S_{1a} et S_{1b}. Elles ne diffèrent que par les longueurs de liaison intermoléculaire. Dans la troisième structure, la molécule d'eau s'intercale entre le groupement carbonyle et le groupement méthyle le plus éloigné de ce même groupement carbonyle et cette structure est appelée S₂. Les auteurs se sont focalisés uniquement sur l'étude des vibrations fondamentales et ont observé uniquement des bandes attribuées aux isomères S_{1a} et S₂ (voir Tableau VIII-1).

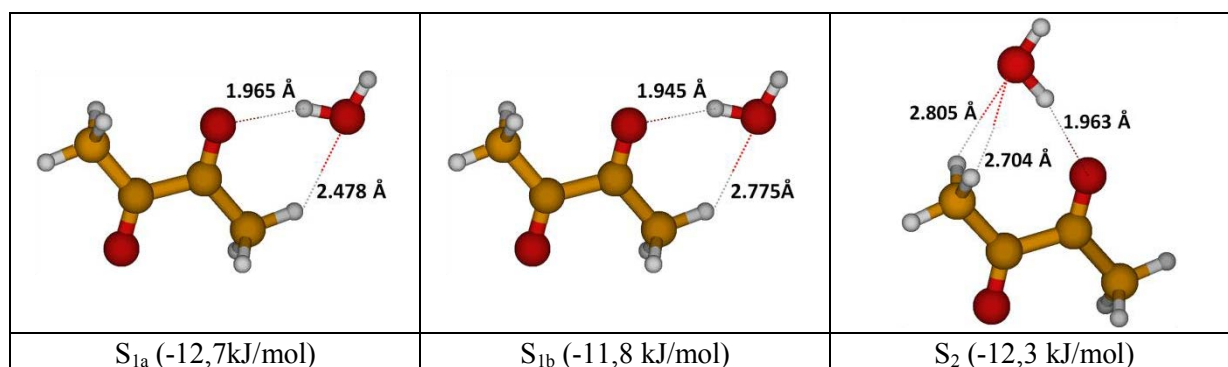


Figure VIII-1 : Structures proposées par Mielke et coll³⁰ pour le complexe 1:1 C₄H₆O₂:H₂O

Résultats expérimentaux en matrice d'argon					
	Monomère	S2	S1	S2	S1
	ν	ν	ν	ν	ν
$\nu\text{C=O}$	1723,1		1728,8		5,7
$\nu\text{C=O}$		1719,8	1715,8	-3,3	-7,3
δCH_3					
δCH_3	1355,9	1356,9	1358,5	1	2,6
γCH_3	1115	1118,7	1122,4	3,7	7,4
γCH_3			1126,0		11
γCH_3	946,8	943,6	948,8	-3,2	2
$\nu\text{C-CH}_3$	903,4		910,0		6,6
	900,5		906,0		5,5
νOH	3735,0		3708,3		-26,7
νOH	3638,0	3582,8	3553,8	-55,2	-84,2
δHOH	1590,0	1606,0	1606,0	16	16

Tableau VIII-1: Fréquences (cm^{-1}) et décalages en fréquence ($\Delta\nu = \nu_{\text{complexe}} - \nu_{\text{monomère}}$) du complexe 1:1, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ observés en matrice d'argon par M. Mucha et Z. Mielke³⁰.

Une seconde étude réalisée cette fois-ci par spectroscopie micro-onde à transformée de Fourier couplé à un jet supersonique par Caminati³¹ et coll. en 2009 a permis d'observer uniquement l'isomère de plus basse énergie S_{1a} malgré le faible écart énergétique entre les trois structures. Les paramètres moléculaires liés à la rotation interne du groupement méthyle CH_3 ont été déterminés. Ces données expérimentales peuvent aider à comprendre pourquoi les trois structures iso-énergétiques n'ont pas été détectées. Nous l'expliquons par le fait que les barrières d'interconversion entre les isomères sont très faibles et permettent une relaxation interconformationnelle vers l'isomère le plus stable.

Des calculs théoriques sur le complexe 1:1 ont été présentés dans le chapitre II. Trois structures notées par la suite S_1 , S_2 et S_3 ont également été obtenues à partir de ces calculs, mais elles ne correspondent pas toutes à celles prédites par Caminati et Mielke. La structure S_1 peut s'apparenter à leurs structures S_{1a} et S_{1b} . La différence entre ces deux géométries est trop faible pour qu'elles puissent être distinguées. La structure S_2 correspond parfaitement à leur structure S_2 . Enfin, la structure S_3 ne présente aucune similitude avec leurs trois structures. Les trois structures obtenues par notre étude sont reportées sur la Figure VIII-2 et les paramètres géométriques calculés sont rassemblés dans le Tableau II-4 du Chapitre II.

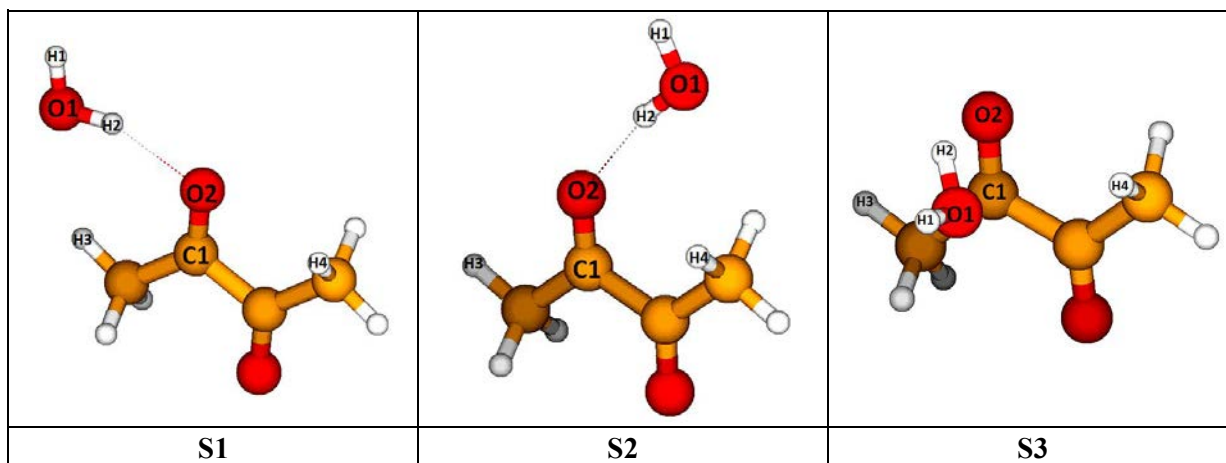


Figure VIII-2: Représentation des géométries les plus stables du complexe 1:1 $C_4H_6O_2-H_2O$ calculées par la méthode CCSD(T)-F12/Aug-cc-pVDZ : S₁, S₂ et S₃.

VIII.1 Résultats expérimentaux sur le complexe 1:1

VIII.1.1 Etude en matrice de néon

La technique d'isolation en matrice couplée à un spectromètre infrarouge permet d'obtenir des informations vibrationnelles sur des complexes moléculaires, essentiellement sur les modes fondamentaux intra et intermoléculaires ainsi que sur les modes de combinaison et les harmoniques du complexe 1:1 $C_4H_6O_2-H_2O$.

La technique d'isolation en matrice est suffisamment sensible par rapport à la phase gazeuse pour détecter des modes de vibration de faible intensité en sondant un grand nombre de molécules diluées dans le gaz matriciel et déposées sur une surface maintenue à très basse température. Les fréquences vibrationnelles sont généralement décalées de quelques cm^{-1} à une dizaine de cm^{-1} par rapport à la phase gazeuse. Pour atténuer ce décalage, l'étude vibrationnelle du complexe $C_4H_6O_2-H_2O$ est réalisée avec un gaz matriciel peu polarisable, le néon. Dans le complexe oxirane:eau¹³⁴, par exemple, la bande d'élongation $OH_{lié}$ observée en matrice ($3535,8\text{ cm}^{-1}$) est décalée de 6 cm^{-1} vers les basses fréquences par rapport à celle observée en gaz ($3541,7\text{ cm}^{-1}$).

Pour exploiter efficacement les spectres obtenus en matrice de néon, il est nécessaire de connaître au préalable l'attribution des bandes d'absorption des monomères de H_2O et $C_4H_6O_2$ ainsi que celles des petits complexes d'eau en particulier le dimère et le trimère. Nous nous appuyerons sur les travaux réalisés par J.P. Perchard^{20,21} pour l'attribution des bandes d'absorption de l'eau sous forme monomérique et multimérique. Quant à l'attribution des bandes du diacétylène, elle est basée sur l'étude réalisée par F.Fausto¹⁵⁵ qui ne diffère de la nôtre que par le choix du gaz matriciel. Une des difficultés de notre étude est liée à la présence des fortes absorptions des complexes d'eau en particulier dans la région des modes intermoléculaires susceptibles de masquer des bandes d'absorption liées au complexe $C_4H_6O_2-H_2O$.

VIII.1.1.1 Démarche expérimentale

Les échantillons ont été préparés à partir d'un mélange d'eau distillée, de diacétyle $C_4H_6O_2$ (pureté 97%, Sigma Aldrich) et de néon Ne (99,995%, Air Liquide). Le diacétyle est un liquide qui à température ambiante a une pression de vapeur de 141 hPa. Typiquement ils ont été obtenus après un dépôt de 30 min à une vitesse de débit de $5 \text{ cm}^3/\text{min}$ sur les miroirs du cryostat à une température de 3 K. Pour favoriser l'observation des bandes peu intenses des modes de combinaison et harmoniques, des durées de dépôts de 120 min ont été nécessaires. Les concentrations molaires de $C_4H_6O_2/Ne$ et H_2O/Ne varient entre 0,005% et 4,8%. Après dépôt, une élévation de température (recuit) à 12 K des échantillons peut être réalisée pour favoriser la formation de complexes de plus grande taille. Les spectres infrarouge des échantillons sont enregistrés avec un spectromètre à transformée de Fourier (Bruker 120 HR) par coaddition de 50 à 200 scans typiquement à une résolution de $0,5 \text{ cm}^{-1}$ sur un domaine spectral compris entre 50 et 8000 cm^{-1} .

La démarche expérimentale suivie pour l'étude spectroscopique des modes de vibration du complexe $C_4H_6O_2-H_2O$ par la technique d'isolation de matrice de néon se déroule en plusieurs étapes :

- 1) Il est préférable de commencer l'étude en réalisant d'abord un spectre de diacétyle/Ne puis d'eau/Ne de manière à éviter la complexation du diacétyle avec l'eau résiduelle qui a tendance à s'adsorber sur les parois malgré un pompage long. Ce phénomène de désorption d'eau rend difficile la maîtrise des concentrations en molécules d'eau injectées sur le miroir du cryostat.
- 2) Différents échantillons du mélange diacétyle/eau sont ensuite réalisés en faisant varier la concentration relative de chaque partenaire.
- 3) En comparant le spectre du mélange diacétyle/eau et ceux des monomères d'eau et du diacétyle, de nouvelles bandes d'absorption apparaissent, ne correspondant à aucun des deux monomères, et peuvent être généralement attribuées au complexe. Dans de rares cas, elles peuvent être également attribuées à des complexes moléculaires avec du N_2 à cause de micro-fuites dans le montage.
- 4) La dernière étape consiste à déterminer la stœchiométrie des complexes $C_4H_6O_2-(H_2O)_n$ en comparant les spectres des mélanges réalisés pour différentes concentrations d'eau. L'intensité des bandes d'absorption appartenant à un complexe $C_4H_6O_2-(H_2O)_n$ de même taille varie de façon similaire. Généralement pour de faibles concentrations d'eau, la surface des bandes d'un complexe de même taille varie linéairement en fonction de la concentration en eau. Par exemple, l'intensité des complexes $C_4H_6O_2-(H_2O)_1$ et $C_4H_6O_2-(H_2O)_2$ varie linéairement avec les monomères et dimère d'eau, respectivement.

VIII.1.1.2 Région des modes d'élongation OH intramoléculaires

La Figure VIII-3 présente des spectres de mélanges eau/Ne, diacétyle/Ne et diacétyle/eau/Ne enregistrés dans la région du mode d'élongation OH de l'eau. Dans la zone $3550-3600\text{ cm}^{-1}$, plusieurs bandes d'absorption situées à $3568,2$, $3580,0$ et $3594,2\text{ cm}^{-1}$ apparaissent sur le spectre du mélange diacétyle/eau/Ne.

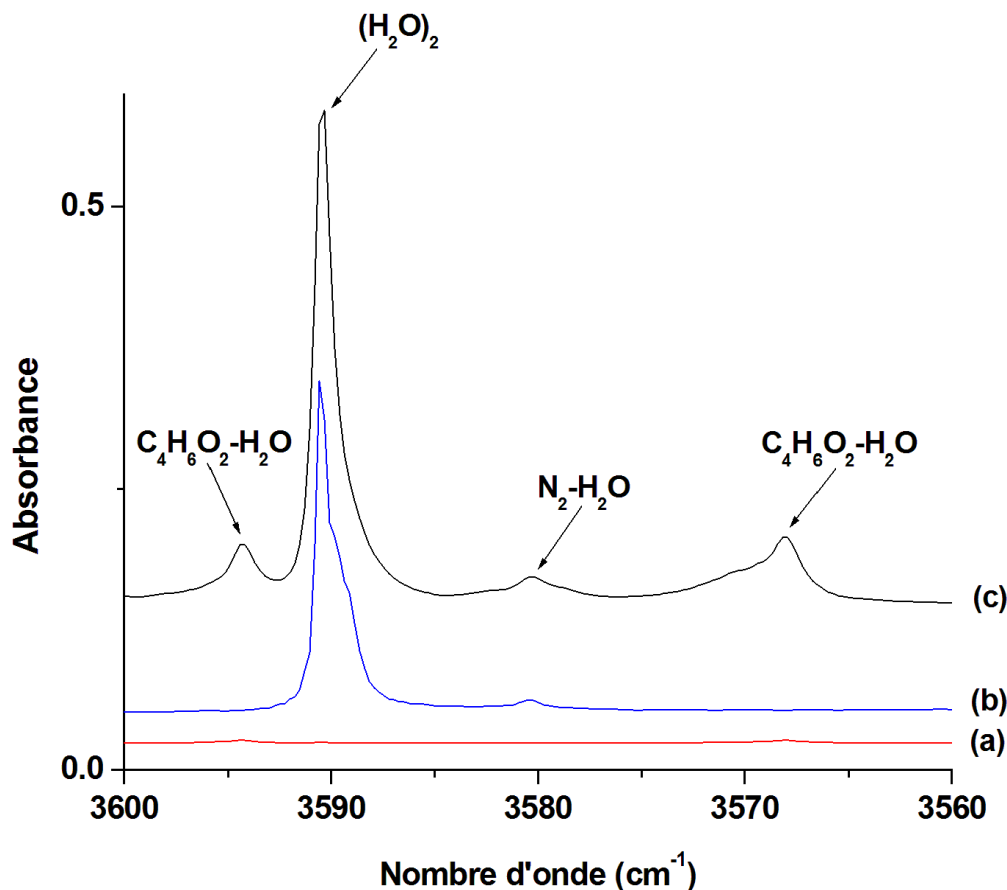


Figure VIII-3 : Spectres du complexe diacétyle/eau enregistrés en matrice de Ne après dépôt à 3K dans la région d'élongation OH de l'eau pour différentes dilutions du mélange $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{Ne}$: (a) 1/0/1000 ; (b) 0/1/16000 ; (c) 0,17/0,3/1000

Une série de spectres enregistrés à différentes concentrations du mélange $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{Ne}$ sont reportés sur la Figure VIII-4. Du spectre 4a au spectre 4b, la concentration en $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ a été multipliée par 3 tandis que la concentration en H_2O est restée constante. Nous constatons que l'intensité de la bande du $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ située à 3446 cm^{-1} a été multipliée par 3 tandis que celle du dimère d'eau a diminué. Les intensités des deux bandes situées à $3568,2$ et $3594,2\text{ cm}^{-1}$ sont multipliées par 3 et varient donc dans les mêmes proportions que la bande de $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$.

Du spectre 4b au 4c, la concentration en H_2O a été augmentée par 3 tandis que la concentration en $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ est restée constante. L'intensité de la bande du $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ située à 3446 cm^{-1} est constante tandis que celle du dimère d'eau a fortement augmenté (intensité saturée).

L'intensité des deux bandes situées à 3568,2 et 3594,2 cm^{-1} est également multipliée par 3 et varie donc dans les mêmes proportions que la concentration en H_2O .

A partir de ces trois spectres, nous pouvons en déduire que les deux bandes d'absorption à 3568,2 et 3594,2 cm^{-1} varient dans des proportions similaires et peuvent être donc attribuées à la même espèce.

De plus, elles varient dans les mêmes proportions que les monomères de H_2O et $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ et peuvent donc être attribuées sans ambiguïté au complexe 1:1 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$. La bande à 3580 cm^{-1} est attribuée au complexe $(\text{H}_2\text{O})_2\text{-N}_2$. Des micro-fuites de N_2 de l'ordre de 50 à 80 ppm sont suffisantes pour que des complexes hydratés avec N_2 puissent être détectés.

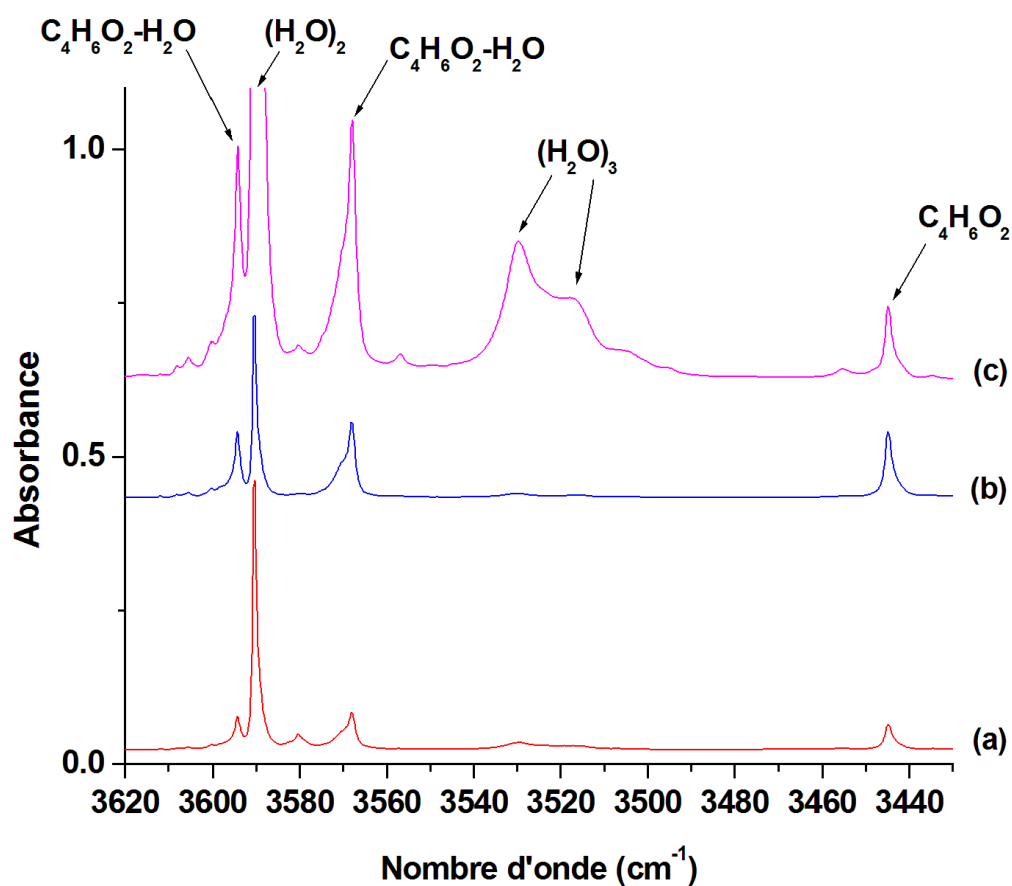


Figure VIII-4 : Spectres du complexe diacétyle/eau enregistrés en matrice de Ne après dépôt à 3K dans la région d'élongation OH de l'eau pour différentes dilutions du mélange $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{Ne}$: (a) 0,17/0,3/1000 ; (b) 0,5/0,3/1000 ; (c) 0,5/1/1000

Sur la Figure VIII-5, les bandes situées à 3726,8 et 3732,7 cm^{-1} sont attribuées au complexe 1:1 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ en suivant le même raisonnement. L'intensité relative des deux bandes varie dans les mêmes proportions entre elles et avec celles situées à 3568,2 et à 3594,2 cm^{-1} . Nous pouvons en conclure que ces quatre bandes corrélerent entre elles.

Les deux bandes de plus basse fréquence correspondent au mode d'élongation de deux isomères du groupe donneur de proton OH lié ν_{OHb} . Quant aux deux bandes à plus haute fréquence, elles correspondent au mode d'élongation OH libre ν_{OHf} des deux isomères. Avec

le support des calculs ab initio, les bandes d'absorption à 3568,2 et à 3726,8 cm^{-1} sont respectivement attribuées au mode d'élongation OH ν_{OHb} et ν_{OHf} de l'isomère S1 tandis que celles situées à 3594,2 et 3732,7 cm^{-1} au mode ν_{OHb} et ν_{OHf} de l'isomère S2.

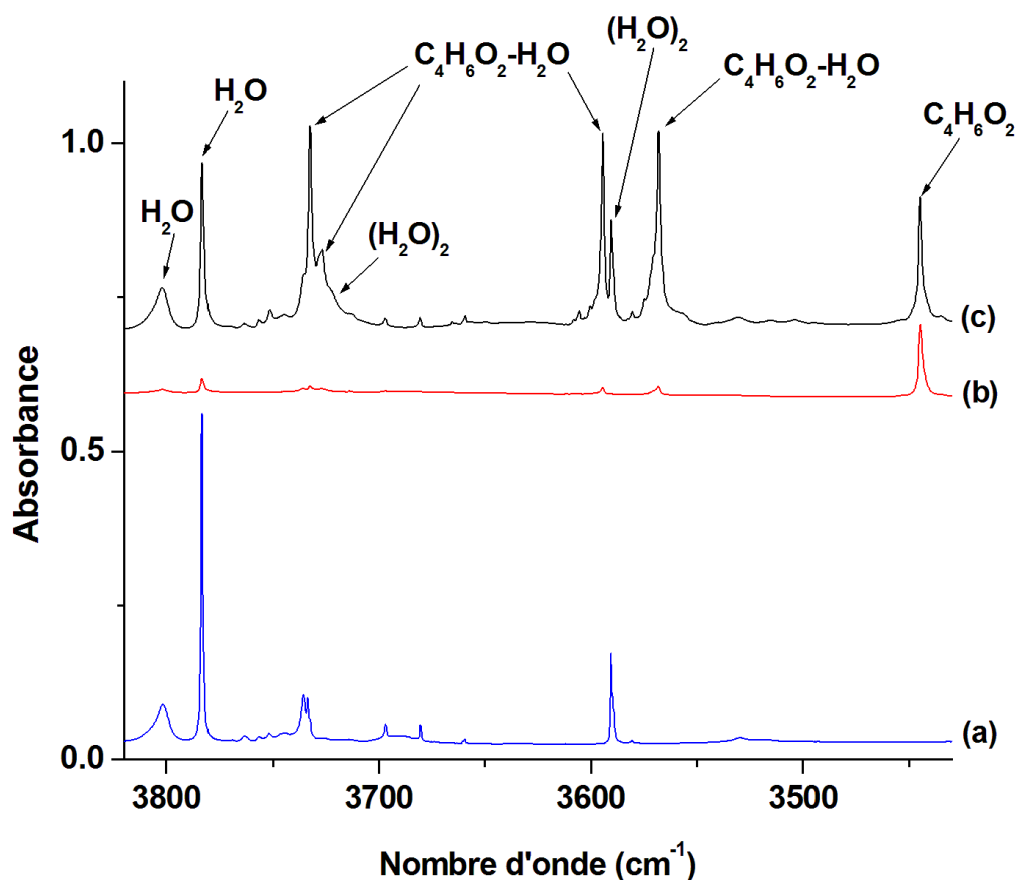


Figure VIII-5 : Spectres du complexe diacétyle/eau enregistrés en matrice de Ne après dépôt à 3K dans la région d'élongation OH de l'eau pour différentes dilutions du mélange $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{Ne}$: (a) 0/1/16000 ; (b) 2/0/1000 ; (c) 1/0,025/1000

Les autres bandes d'absorption observées dans la région 3400-3900 cm^{-1} peuvent correspondre à des complexes $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2/(\text{H}_2\text{O})_n$ et seront discutées dans la section VIII.2.

VIII.1.1.3 Mode de déformation intramoléculaire de la molécule d'eau dans le complexe

Dans la région de déformation de l'eau, une bande d'absorption est observée à 1603,2 cm^{-1} sur la Figure VIII-6. Elle est attribuée au mode de déformation δ_{HOH} de l'eau du complexe 1:1. Les calculs ab initio ne permettent pas de déterminer sans ambiguïté à quel isomère peut être attribuée cette bande puisque l'écart entre les fréquences anharmoniques calculées pour S1 et S2 est inférieur à 1 cm^{-1} . L'intensité de cette bande est également très difficile à déterminer expérimentalement, étant donné qu'elle est située dans la région du mode δ_{HOH} des dimère et trimère d'eau. Une autre hypothèse suggérée par les calculs ab initio est que les bandes du mode δ_{HOH} de S1 et S2 sont quasiment confondues, ce qui expliquerait l'observation d'une seule bande.

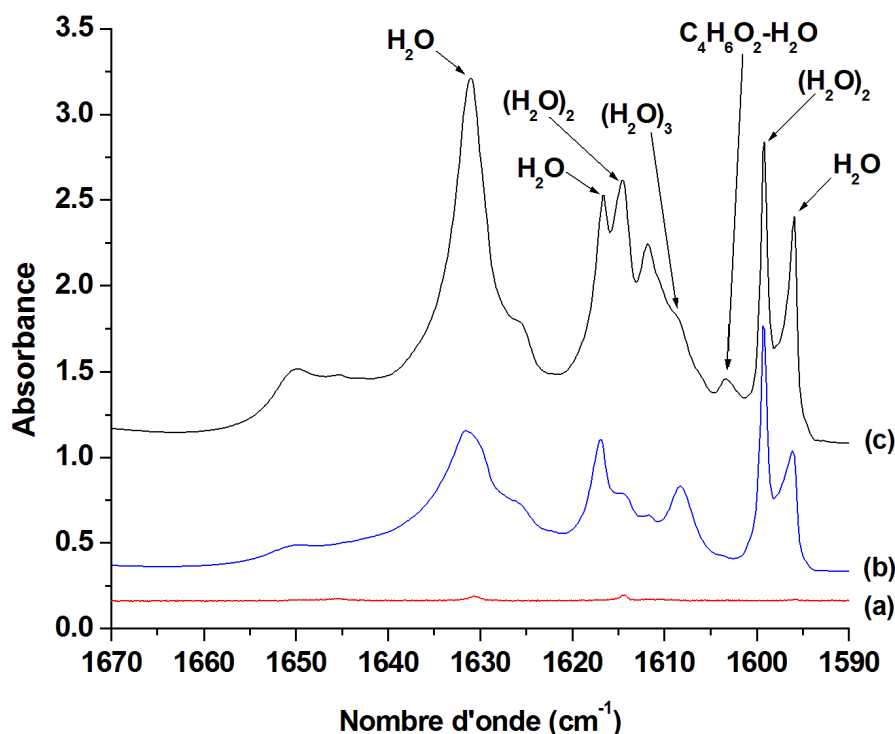


Figure VIII-6: Spectres du complexe diacétyle/eau enregistrés en matrice Ne après dépôt à 3K dans la région de déformation HOH de l'eau pour $C_4H_6O_2/H_2O/Ne$: (a) 2/0/1000 ; (b) 0/2/1000 ; (c) 1/1/1000

Dans cette section dédiée aux modes intramoléculaires de l'eau perturbée dans le complexe 1:1, seules des bandes appartenant aux isomères S_1 et S_2 ont été observées et attribuées.

Ceci peut s'expliquer par le fait que les vibrations ν_{OHb} et ν_{OHf} pour les isomères S_1 et S_2 sont très intenses et ont été observées. Dans le cas de l'isomère S_3 , l'intensité calculée du mode ν_{OHb} est très faible (10 km/mol). Par contre celle du mode ν_{OHf} de S_3 est plus élevée (90 km/mol) et pourrait être observé d'autant que la fréquence est décalée de 5 cm^{-1} par rapport à celles de S_1 et S_2 . Cependant dans cette zone, la présence de bandes intenses du dimère et du trimère d'eau est susceptible de masquer la bande ν_{OHf} de l'isomère S_3 .

Nous avons ensuite également recensé les bandes calculées les plus intenses de l'isomère S_3 afin de déterminer la zone spectrale la plus favorable à l'observation d'une signature non masquée par des bandes de $(H_2O)_{1-3}$ et de diacétyle et discernable des deux autres isomères. Dans la zone du mode de déformation de l'eau, la fréquence calculée pour S_3 est décalée de 10 cm^{-1} vers les basses fréquences par rapport aux autres isomères. Cependant la seule bande observée dans cette zone à 1585 cm^{-1} ne corrèle pas avec les autres bandes du complexe 1:1.

Deux autres régions spectrales à 1116 et 1346 cm^{-1} correspondant cette fois aux modes intramoléculaires du diacétyle perturbé pour lesquels les bandes calculées de S_3 sont intenses ont été examinées. Elles sont intéressantes car les bandes calculées S_1 et S_2 sont décalées vers le bleu par rapport à celle du monomère (diacétyle) de 6 à 12 cm^{-1} tandis que celle de S_3 est décalée vers le rouge (Tableau VIII-2) dans une zone sans bandes de polymères d'eau.

diacétylène	S1	S2	S3
1116,0	6,1	5,6	-0,1
1346,3	11,5	12,6	-3,1

Tableau VIII-2 : Décalage en fréquence entre monomère et complexe 1:1

Cependant le décalage théorique de S3 par rapport au monomère de diacétylène est trop faible ($\leq 3 \text{ cm}^{-1}$) et il est donc fort probable que les bandes du diacétylène à 1116,0 et 1346,3 cm^{-1} recouvrent les bandes du diacétylène perturbé de S3.

Bien qu'aucune bande de S3 n'ait pu être mise en évidence dans la région des modes intramoléculaire de l'eau perturbé, nous n'avons pas pour autant prouvé que l'isomère S3 n'existait pas puisque les bandes attendues sont soit masquées, soit pas assez intenses. Nous allons maintenant examiner le domaine du lointain infrarouge propice à l'éclatement des fréquences des modes intermoléculaires, qui peut nous permettre d'identifier des signatures vibrationnelles de l'isomère S3.

VIII.1.1.4 Région des modes intermoléculaires

Le complexe moléculaire $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ possède 6 modes de vibrations intermoléculaires pour chacun des trois isomères (voir Figure VIII-7 et Figure VIII-8):

- Un mode de torsion (v_T)
- Un mode de bascule (v_B)
- Un mode de cisaillement (v_C)
- Un mode d'élongation (v_σ)
- Deux modes de rotation bloquée hors plan, pour OH_{libre} (v_f) et $\text{OH}_{\text{lié}}$ (v_b)

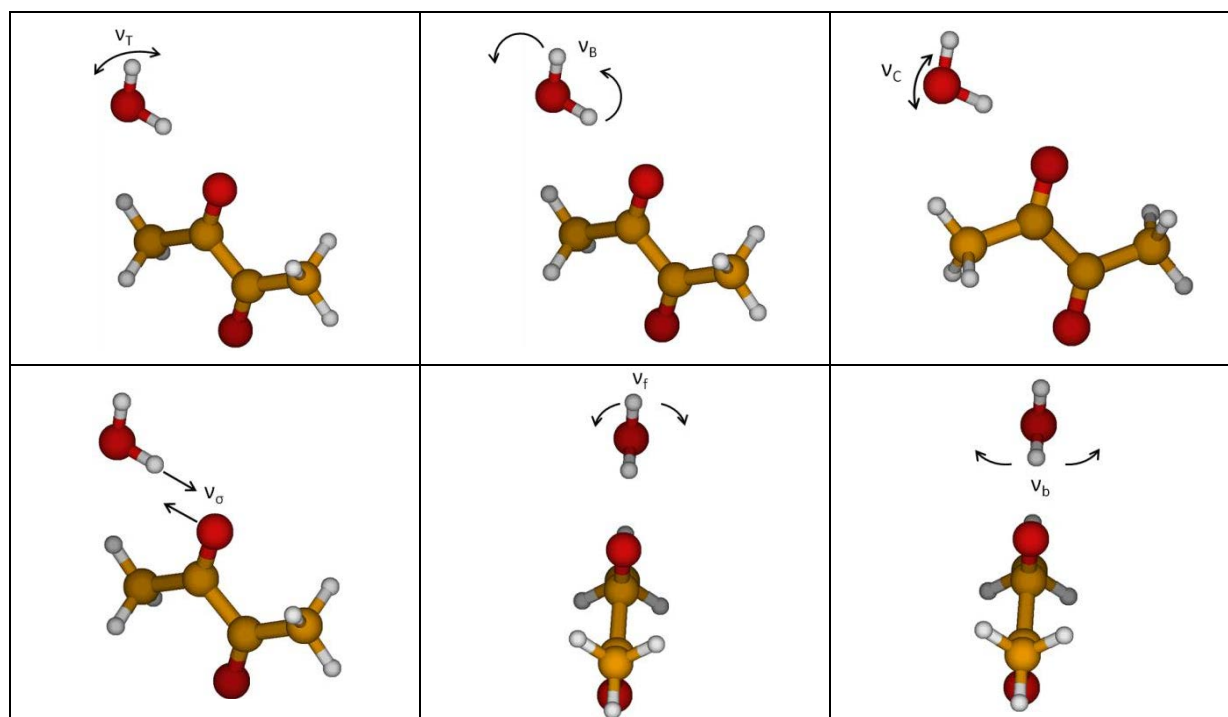


Figure VIII-7: Modes intermoléculaires du complexe diacétylène:eau S1

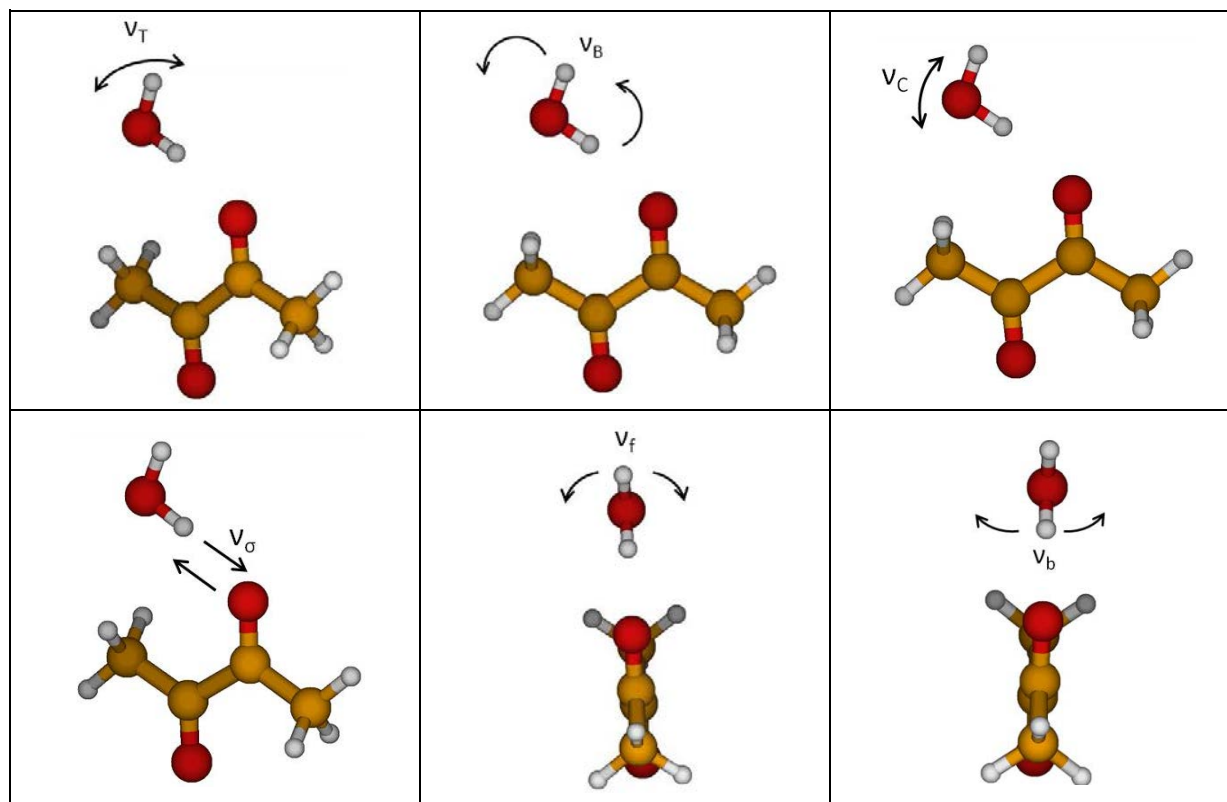


Figure VIII-8 : Modes intermoléculaires du complexe diacétyle:eau S2

Pour S3, les modes intermoléculaires sont théoriquement couplés. Il est par conséquent très difficile de les représenter même schématiquement.

Pour observer et attribuer ces modes intermoléculaires, nous allons suivre la démarche établie en début de chapitre en apportant quelques variantes. Tout d'abord, nous faisons varier les concentrations du mélange diacétyle/eau pour déterminer la stœchiométrie des bandes nouvellement formées. Ensuite en s'appuyant sur les bandes de combinaisons observées, dont plusieurs d'entre elles impliquent un mode intramoléculaire et un mode intermoléculaire, nous pouvons attribuer certains modes intermoléculaires à un isomère sachant que l'anharmonicité d'un mode de combinaison mettant en jeu un mode intermoléculaire est très faible. Enfin pour compléter et confirmer nos attributions, nous nous appuyerons sur les calculs réalisés sur les modes de vibrations intermoléculaires.

Dans la région du lointain infrarouge ($100\text{-}600\text{ cm}^{-1}$), nous observons cinq bandes d'absorption à $115,9$, $282,1$, $322,8\text{ cm}^{-1}$ et une structure large constituée de deux sous-bandes entre $543,3$ à $545,5\text{ cm}^{-1}$. En comparant les spectres du diacétyle, de l'eau et du mélange $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, nous pouvons affirmer que ces cinq bandes appartiennent au complexe 1:1 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$. Cependant dans cette région, les modes de vibration intramoléculaire du diacétyle perturbé dans le complexe peuvent également être observés. Ces cinq bandes ne correspondent donc pas forcément à des modes de vibrations intermoléculaires. Par ailleurs nous avons vu d'après l'analyse de la région des modes d'élongation OH et de déformation δHOH que nous ne pouvons pas discriminer les deux isomères S1 et S2 (et par extension S3) par le jeu des variations de concentrations du diacétyle et de H_2O .

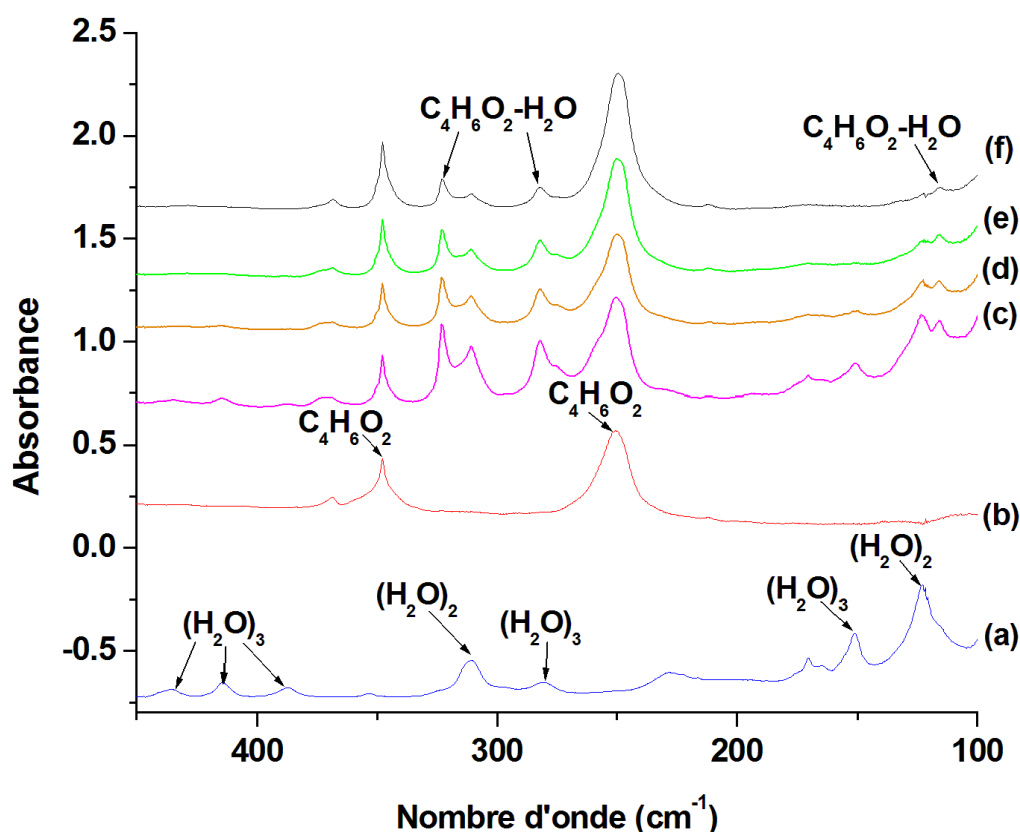


Figure VIII-9: Spectres de diacétylène/eau enregistrés en matrice de Ne après dépôt à 3K dans la région du lointain infrarouge pour $C_4H_6O_2/H_2O/Ne$: (a) 0/1/1000 ; (b) 6/0/1000 ; (c) 6/1/1000 ; (d) 3/0,5/1000 ; (e) 3/0,25/1000 ; (f) 3/0,1/1000

Une série de spectres pour différentes concentrations du mélange $C_4H_6O_2/H_2O/Ne$ a été enregistrée dans la région $50-650\text{ cm}^{-1}$. La Figure VIII-9 montre la zone $100-450\text{ cm}^{-1}$ dans laquelle sont observées la plupart des bandes intermoléculaires. En comparant les spectres des monomères (figure 9a et 9b) et des différents mélanges (figure 4c, d, e, f), les bandes observées à $115,9$ et $322,8\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées au complexe 1:1 car elles sont bien distinctes des bandes des deux monomères et de celles des dimère et trimère d'eau.

En revanche, les trois bandes situées à $282,1$, $543,3$ et $545,5\text{ cm}^{-1}$ sont partiellement en recouvrement avec des bandes du monomère ou de petits polymères d'eau. La stratégie à adopter pour les observer sans ambiguïté consiste à réduire au maximum l'intensité de ces bandes parasites en ajustant les dilutions de mélange.

Sur les spectres de mélange (c) à (f), l'intensité des bandes de $(H_2O)_3$ diminue pratiquement jusqu'à l'extinction. La bande située à $282,1\text{ cm}^{-1}$ est encore visible et corrèle avec celle du complexe 1:1.

Sur la Figure VIII-10, nous observons une large bande centrée autour de 545 cm^{-1} probablement composée du monomère et de petits polymères du diacétylène. La forme de cette bande suggère qu'elle est formée de plusieurs sous-bandes. En réalisant un ajustement spectral, nous constatons qu'elle est constituée de deux ou trois bandes. Par ailleurs, dans le

domaine des hautes fréquences, une bande de combinaison attribuée au complexe 1:1 a été observée dont la somme fait intervenir une bande située à environ 545 cm^{-1} .

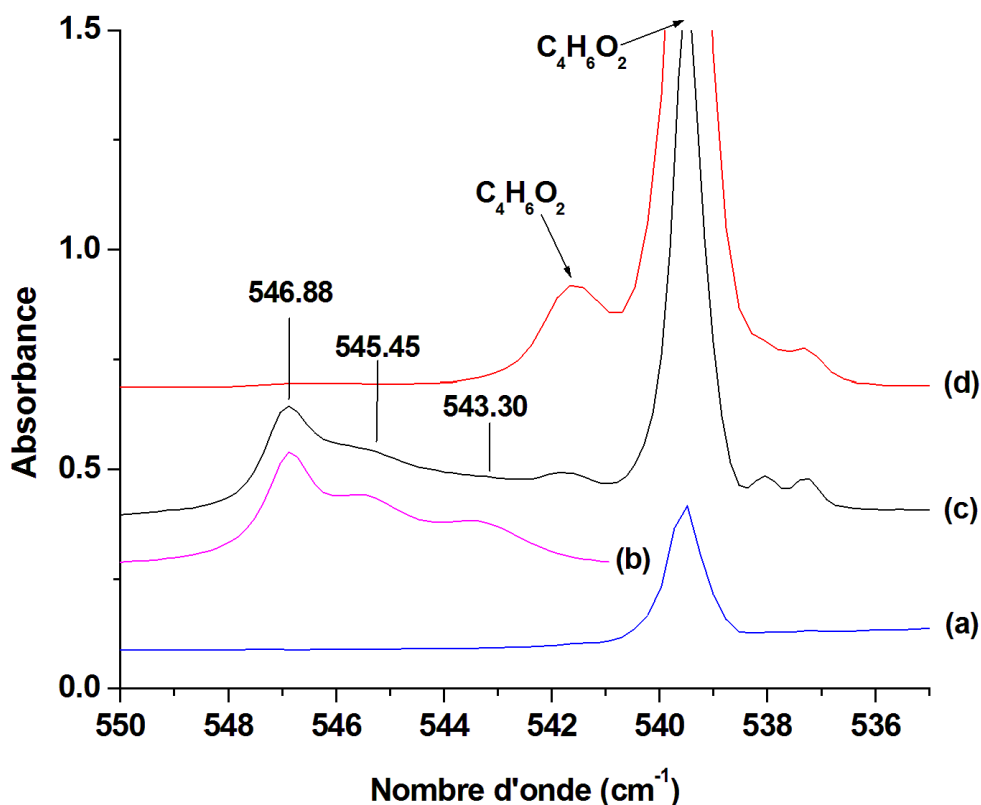


Figure VIII-10: Spectres de diacétyle/eau enregistrés en matrice de Ne après dépôt à 3K dans la région du lointain infrarouge pour le mélange $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{Ne}$: (a) 0/ 1/1000 ; (b) décomposition spectrale; (c) 0,5/0,3/1000 ; (d) 2/0/1000

A ce stade de l'étude, nous pouvons simplement conclure que les cinq ou six bandes observées dans cette région appartiennent à la même espèce et plus particulièrement au complexe 1:1 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$. Nous allons maintenant nous appuyer sur les bandes de combinaisons observées mettant en jeu un mode intermoléculaire pour déterminer à quel isomère correspondent ces bandes.

VIII.1.1.5 Bandes de combinaison et harmoniques

Une fois identifiés les modes de vibrations intramoléculaires et intermoléculaires du complexe 1:1, nous pouvons envisager d'attribuer les modes de combinaison (principalement $\nu_{\text{intra}} + \nu_{\text{inter}}$) en examinant toutes les sommes possibles de fréquences pour chaque isomère.

Dans le domaine $1900\text{-}7300\text{ cm}^{-1}$, nous observons 11 bandes d'absorption à $1927,7$, $3181,1$, $3184,8$, $3914,4$, $4013,0$, $4054,7$, $4139,6$, $5163,9$, $5189,3$, $6956,8$ et $7020,4\text{ cm}^{-1}$ corrélées avec le complexe 1:1. Les zones spectrales dans lesquelles sont observées ces bandes sont présentées sur les Figure VIII-11 à Figure VIII-15. L'ensemble de ces bandes vont être séparées en deux catégories :

- d'un côté les harmoniques et les combinaisons de modes intramoléculaires soit six bandes situées à 3181,1, 3184,8, 5163,9, 5189,3, 6956,8 et 7020,4 cm^{-1} ,
- de l'autre les combinaisons mettant en jeu un mode intramoléculaire et un mode intermoléculaire soit les 5 bandes situées à 1927,7, 3914,4, 4013,0, 4054,7 et 4139,6 cm^{-1} .

Les bandes restantes correspondent aux complexes $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2 : (\text{H}_2\text{O})_{n \geq 2}$ et seront traitées dans la section suivante.

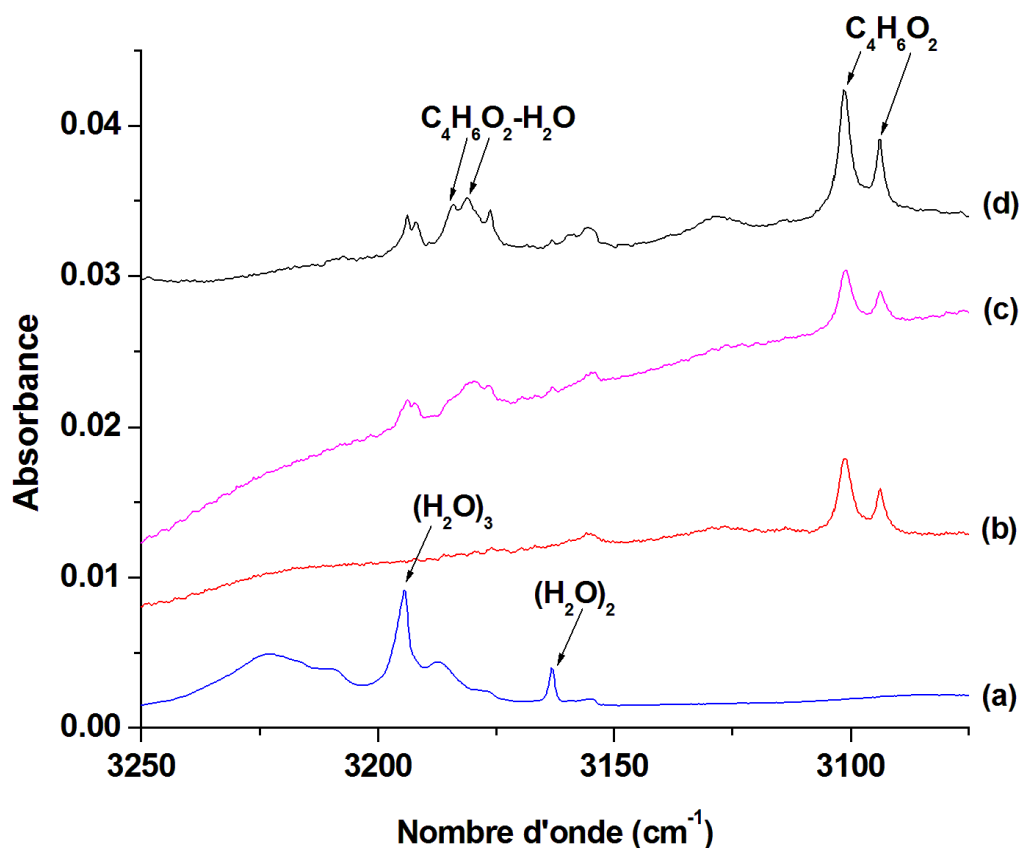


Figure VIII-11: Spectres de diacétyle/eau enregistrés en matrice de Ne après dépôt à 3K dans la région 3050-3250 cm^{-1} de l'eau pour le mélange $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{Ne}$: (a) 0/2/1000 ; (b) 2/0/1000 ; (d) 1/0,025/1000

Sur la Figure VIII-11, nous observons deux bandes du complexe 1:1 très proches l'une de l'autre à 3181,1 et 3184,8 cm^{-1} , respectivement. Les modes sont attribués aux harmoniques $2\delta_{\text{HOH}}$ des isomères S1 et S2. Nous rappelons que la bande δ_{HOH} est située à 1603,2 cm^{-1} ce qui nous donne une anharmonicité de 25,3 et 21,6 cm^{-1} pour les isomères S1 et S2 sans que nous puissions les distinguer.

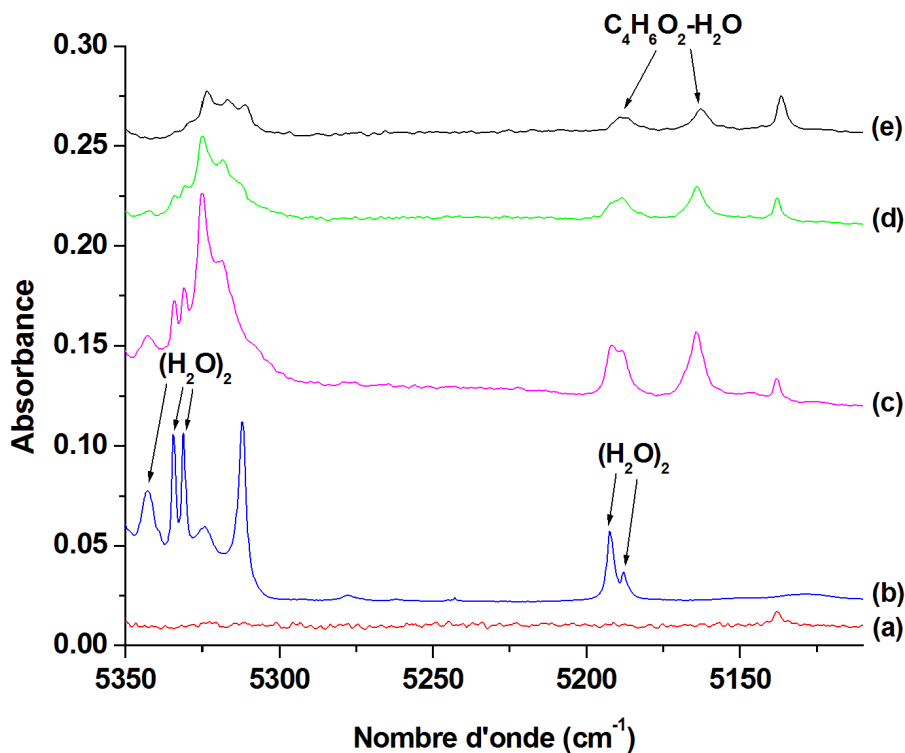


Figure VIII-12: Spectres de diacétylène/eau enregistrés en matrice de Ne après dépôt à 3K dans la région 5110 – 5350 cm^{-1} pour différentes concentrations du mélange $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{Ne}$: (a) 6/0/1000 ; (b) 0/ 0,2/1000 ; (c) 6/1/1000 ; (d) 6/0,25/1000 ; (e) 3/0,1/1000

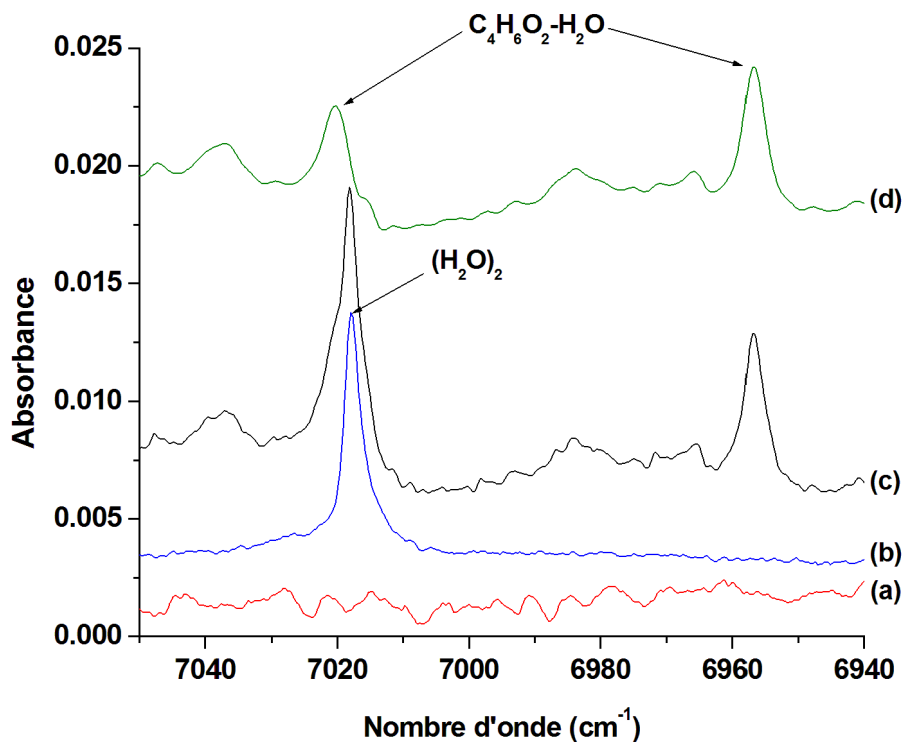


Figure VIII-13: Spectres de diacétylène/eau enregistrés en matrice de Ne après dépôt à 3K dans la région 6940 - 7050 cm^{-1} pour différentes concentrations du mélange $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{Ne}$: (a) 6/0/1000 ; (b) 0/2/1000 ; (c) 3/3/1000 ; (d) 3/3/1000 (soustraction du dimère d'eau)

Sur la Figure VIII-12 sont représentés un spectre d'eau, de diacétylène et trois spectres de mélange diacétylène/eau à différentes concentrations. Nous avons appliqué la démarche détaillée en début de chapitre c'est-à-dire la comparaison entre les spectres des deux monomères et celles du mélange. Nous observons tout d'abord une nouvelle bande du complexe 1:1 à $5163,9 \text{ cm}^{-1}$ à partir des spectres c, d et e de la Figure VIII-12.

Une seconde bande partiellement masquée par un doublet du dimère d'eau à $5189,3 \text{ cm}^{-1}$, semble aussi appartenir au complexe 1:1. Des variations décroissantes de concentration de H_2O réalisées sur les spectres (c) à (e) montrent que les bandes du dimère d'eau (5332 - 5334 et $5342,5 \text{ cm}^{-1}$) disparaissent complètement et par conséquent la bande à $5189,3 \text{ cm}^{-1}$ peut être attribuée au complexe 1:1 sur la base des corrélations avec des bandes du complexe 1:1. A noter que les doublets observés sont dus à des rotations internes de la molécule d'eau. Les deux bandes de combinaison observées à $5163,9$ et $5189,3 \text{ cm}^{-1}$ semblent correspondre à la somme des bandes à $3568,0$ et $1603,2 \text{ cm}^{-1}$ et à $3594,3$ et $1603,2 \text{ cm}^{-1}$ respectivement. Elles sont donc attribuées aux modes $\delta_{\text{HOH}} + \nu_{\text{OHb}}$ des isomères S1 et S2. L'isomère S3 est écarté car le mode ν_{OHb} est peu intense et ces deux modes sont également très peu couplés pour cet isomère.

Un raisonnement semblable est présenté sur la Figure VIII-13 à la différence près que la contribution du dimère d'eau a été éliminée par soustraction du spectre d'eau pure (b) à partir du spectre diacétylène/eau (c). Le spectre soustrait (d) met en évidence deux bandes du complexe 1:1 situées à $6956,8$ et $7020,4 \text{ cm}^{-1}$. D'après l'attribution des modes intramoléculaires, nous pouvons attribuer ces deux bandes aux modes harmoniques $2 \nu_{\text{OHb}}$ des isomères S1 et S2.

Nous passons maintenant à l'analyse des bandes de combinaisons mettant en jeu un mode intramoléculaire et un mode intermoléculaire.

Sur la Figure VIII-14, nous observons une bande de complexe 1:1 à $1927,7 \text{ cm}^{-1}$ proche d'une bande du dimère d'eau. La somme des fréquences la plus proche de la bande observée correspond à la combinaison $1603,2 (\delta_{\text{HOH}}) + 322,8$ égale à $1926,0 \text{ cm}^{-1}$. L'écart en fréquence entre les modes δ_{HOH} des isomères S1 et S2 étant très faible, il n'est pas possible à ce stade de l'analyse d'attribuer à quel isomère appartient cette bande de combinaison. De même, nous n'écartons pas la possibilité qu'il pourrait également s'agir d'une bande appartenant à l'isomère S3 même si ce choix paraît le moins probable. Dans le cadre d'une attribution à l'isomère S1 ou S2, l'anharmonicité est de $-1,7 \text{ cm}^{-1}$. Nous comptons sur les autres bandes de combinaisons mettant en jeu le mode à $322,8 \text{ cm}^{-1}$, pour attribuer ce mode à l'un des isomères.

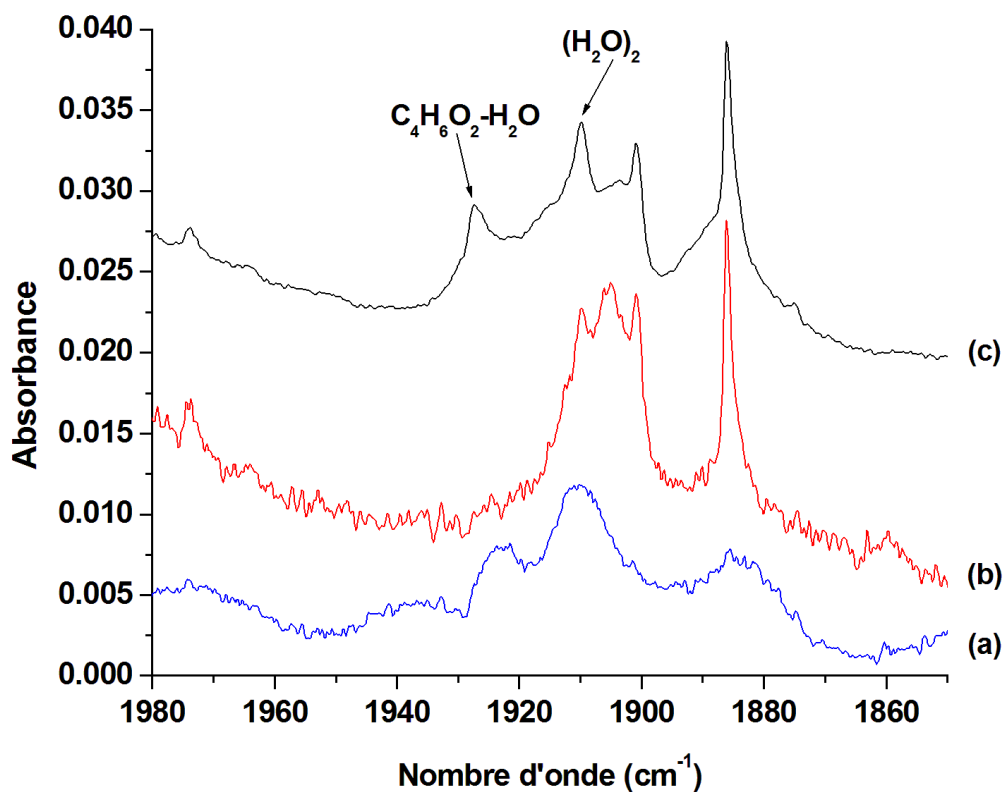


Figure VIII-14: Spectres de diacétyl/eau enregistrés en matrice de Ne après dépôt à 3K dans la région 1850-1980 cm^{-1} pour le mélange $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{Ne}$: (a) 0/1/1000 ; (b) 6/0/1000 ; (c) 6/10/1000

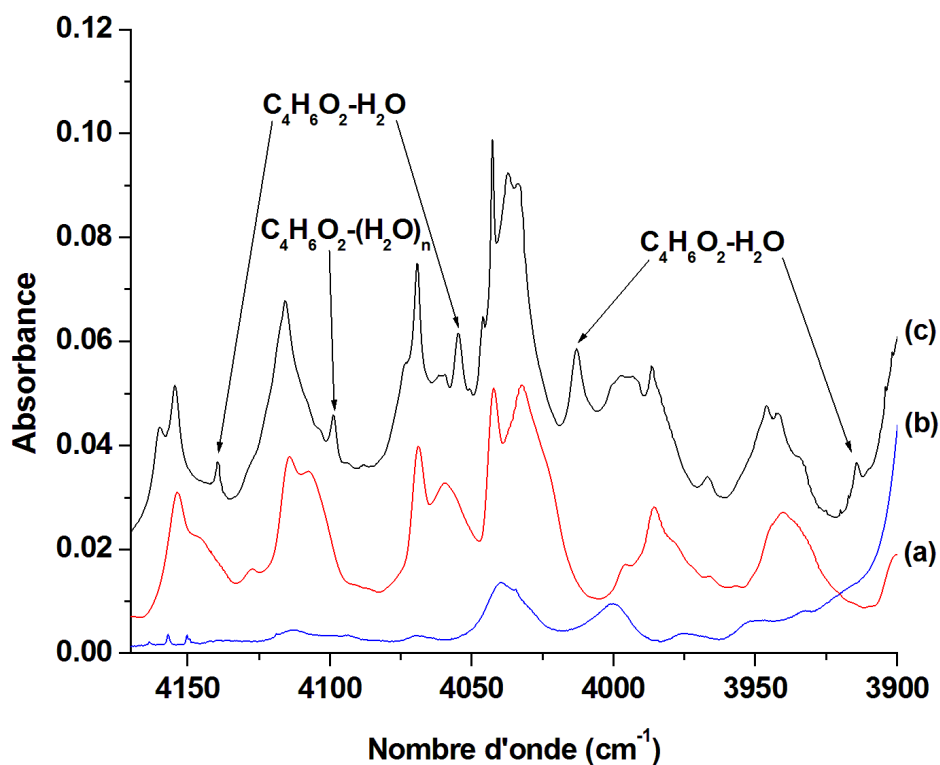


Figure VIII-15: Spectres de diacétyl/eau enregistrés en matrice de Ne après dépôt à 3K dans la région 3900 – 4200 cm^{-1} pour le mélange $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{Ne}$: (a) 6/0/1000 ; (b) 0/2/1000 ; (c) 3/3/1000

La Figure VIII-15 montre la région $3900 - 4200 \text{ cm}^{-1}$ très dense dans laquelle nous observons quatre bandes situées à $3914,4$, $4013,0$, $4054,7$ et $4139,6 \text{ cm}^{-1}$.

La bande à $3914,4 \text{ cm}^{-1}$ est très importante puisqu'elle nous permet enfin d'attribuer de manière purement expérimentale la bande du mode intermoléculaire située à $322,8 \text{ cm}^{-1}$. Elle nous sert d'exemple parfait pour illustrer notre démarche établie en début de section. Nous examinons d'abord les sommes de fréquences les plus proches de la bande de combinaison située à $3914,4 \text{ cm}^{-1}$. Nous trouvons ainsi les sommes de bandes à $3594,3$ et $322,8 \text{ cm}^{-1}$ ainsi que les sommes des bandes à $3568,0$ et $322,8 \text{ cm}^{-1}$. Nous constatons que la première somme est beaucoup plus proche (+2,7) que la seconde (-23,6). Sachant que la combinaison d'un mode intra et inter dans les complexes hydratés a une faible anharmonicité, nous attribuons cette combinaison à la première somme.

Sachant que le mode à $3594,3 \text{ cm}^{-1}$ a été attribué à l'isomère S_2 , nous en déduisons que le mode à $322,8 \text{ cm}^{-1}$ est également un mode de l'isomère S_2 . La bande de combinaison à $3914,4 \text{ cm}^{-1}$ permet donc de discriminer le mode à $322,8 \text{ cm}^{-1}$ entre les différents isomères du complexe 1:1.

Nous pouvons compléter l'attribution précédente de la bande observée à $1927,7 \text{ cm}^{-1}$ en affirmant qu'il s'agit du mode de combinaison ($\delta_{\text{HOH}} + 322,8$) appartenant à l'isomère S_2 .

Sur la Figure VIII-15, la bande suivante ($4013,0 \text{ cm}^{-1}$) est attribuée à la combinaison des modes intermoléculaire à 282 cm^{-1} et intramoléculaire ν_{OHf} des isomères S_1 ($3726,8 \text{ cm}^{-1}$) ou S_2 ($3732,7 \text{ cm}^{-1}$) ou S_3 (estimée à 3738 cm^{-1}). Nous obtenons donc pour cette combinaison des fréquences égales à $4008,8 \text{ cm}^{-1}$, $4014,7 \text{ cm}^{-1}$ et 4020 cm^{-1} , dans le cas de S_1 , S_2 et S_3 respectivement. La bande de combinaison obtenue pour l'isomère S_2 est la plus proche de celle observée mais avec un écart faible comparé aux isomères S_1 et S_3 . Cet écart n'est pas discriminant. Il n'est donc pas possible à ce stade d'attribuer comme dans le cas précédent ni cette bande de combinaison ni le mode à $282,0 \text{ cm}^{-1}$ avec certitude.

La bande située à $4054,7 \text{ cm}^{-1}$ quant à elle peut être attribuée sans ambiguïté. En effet, elle peut être la somme des bandes à $3726,8$ et $322,8 \text{ cm}^{-1}$, égale à $4049,6 \text{ cm}^{-1}$ (S_1) ou $3732,7$ et $322,8$ égale à $4055,5 \text{ cm}^{-1}$ (S_2) ou encore la somme de 3738 et $322,8 \text{ cm}^{-1}$ égale à $4060,8 \text{ cm}^{-1}$ (S_3). Parmi les trois sommes, celle des bandes de l'isomère S_2 est la plus proche (+0,8 cm^{-1}). De plus la bande située à $322,8 \text{ cm}^{-1}$ a été attribuée précédemment à l'isomère S_2 . Cette bande à $4054,7 \text{ cm}^{-1}$ est donc attribuée à la combinaison $\nu_{\text{OHf}} + 322,8$ de l'isomère S_2 .

La dernière bande de combinaison est observée à $4139,6 \text{ cm}^{-1}$. Il peut s'agir de la somme de la bande à $3594,3 \text{ cm}^{-1}$ (S_2) et de l'une des sous-bandes de la bande large à 544 cm^{-1} autour de 4138 cm^{-1} . Nous pouvons simplement affirmer pour l'instant qu'il s'agit d'une bande de combinaison de l'isomère S_2 impliquant un mode ν_{OHb} .

Nous avons ainsi tiré le maximum d'attributions possibles en nous basant sur les données expérimentales. En effet, les observations et les attributions des bandes de combinaison et des harmoniques n'ont pas permis d'attribuer les deux bandes intermoléculaires de basse fréquence à savoir celles à $115,9$ et $282,1 \text{ cm}^{-1}$ et de lever toutes les

ambiguïtés sur la large bande à 544 cm^{-1} . En nous appuyant sur les calculs ab initio, nous allons tenter d'aller plus loin dans les attributions.

VIII.1.1.6 Comparaison avec les calculs

Le Tableau VIII-3 regroupe les fréquences de vibrations calculées (cm^{-1}) des isomères S1, S2 et S3 du complexe $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ par la méthode CCSD(T)-F12/Aug-cc-pVDZ et les intensités calculées en MP2/AVTZ (km/mol) sur la région 100-600 cm^{-1} . Les fréquences des modes intermoléculaires sont en gras et les modes intenses en rouge ($>35 \text{ km/mol}$).

S1			S2			S3		
CCSD(T)-F12/AVDZ			CCSD(T)-F12/AVDZ			CCSD(T)-F12/AVDZ		
Modes	ω	I	Modes	ω	I	Modes	ω	I
ν_{T}	17	3	ν_{T}	21	1		29	4
	41	1		57	3		47	6
ν_{C}	76	7	ν_{C}	90	5	$\nu_{\text{C}} \text{ ou } \nu_{\text{T}}$	86	18
ν_{f}	79	118		137	0		92	2
	105	10	ν_{g}	144	3		110	29
	115	0	ν_{f}	149	110	ν_{f}	125	113
ν_{g}	135	0		175	14	ν_{g}	145	1
	253	50		241	15	ν_{B}	217	72
	350	2	ν_{B}	317	143		238	35
ν_{B}	355	130		349	5	ν_{b}	281	46
	367	7		367	0		346	6
	511	1	ν_{b}	500	60		366	1
ν_{b}	533	60		528	1		530	0
	548	37		548	39		540	42
	613	0		615	1		611	0

Tableau VIII-3: Fréquences de vibrations calculées harmoniques ω (cm^{-1}) des isomères S1, S2 et S3 du complexe $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ en CCSD(T)-F12/Aug-cc-pVDZ et les intensités calculées en MP2/AVTZ (km/mol). Les fréquences et les intensités des modes intermoléculaires sont en gras et les modes intenses en rouge ($>35 \text{ km/mol}$).

Parmi les modes de basse fréquence, seule la bande située à 322,8 cm^{-1} a pu être attribuée expérimentalement à un isomère (S2). Il paraît plus simple de commencer l'attribution des modes de vibration par celui-ci. En comparant les fréquences expérimentales et théoriques, nous constatons que le mode ν_{B} de l'isomère S2 calculée à 317 cm^{-1} est le meilleur candidat, le plus proche de la bande à 322,8 cm^{-1} et plutôt intense.

Concernant la bande observée à 116,0 cm^{-1} , deux modes de l'isomère S3 sont très proches en fréquence respectivement à 110 et 125 cm^{-1} . La forte intensité de la bande à 125 cm^{-1} nous pousse à attribuer la bande observée à 116 cm^{-1} au mode ν_{f} de l'isomère S3.

La bande observée à 282,0 cm^{-1} ne peut correspondre qu'au mode ν_{b} de l'isomère S3 au vu de sa fréquence et de son intensité. Nous avons vu que d'après l'analyse des

combinaisons intra-inter dans le paragraphe précédent que la bande à plusieurs composantes observée à 544 cm^{-1} était constituée d'un mode de l'isomère S2. Par conséquent la seule possibilité pour l'isomère S2 est le mode intramoléculaire du diacétyle perturbé (déformation) calculée à 548 cm^{-1} . D'après les autres fréquences calculées dans cette région, les modes les plus proches en fréquence d'intensité notable susceptibles d'appartenir à la bande large à 545 cm^{-1} sont les modes de vibration $\delta_{\text{diacétyle}}$ de S1 (548 cm^{-1}) et S3 (540 cm^{-1}) et le mode intermoléculaire ν_b (533 cm^{-1}).

L'attribution des autres combinaisons découle de l'attribution des modes intermoléculaires. La combinaison observée à 4013 cm^{-1} implique les modes ν_{OHf} et ν_b de l'isomère S3.

Quant à la bande de combinaison observée à 4139,6 cm^{-1} , elle est constituée des modes ν_{OHbS2} et $\delta_{\text{diacétyle}}$ de l'isomère S2.

La forte présence des bandes intermoléculaires des monomères et polymères d'eau dans la région 10-100 cm^{-1} a rendu inexploitable cette région pour l'observation de bandes du complexe. Dans la région 100-600 cm^{-1} , la présence des modes intramoléculaires du diacétyle et également celle des modes intermoléculaires des polymères d'eau a compliqué l'observation et l'attribution des bandes intermoléculaires du complexe 1:1. Par conséquent certaines bandes calculées intenses n'ont pu être observées expérimentalement. En effet au vu de leur forte intensité, nous pouvions nous attendre à observer les modes ν_f de l'isomère S1 (masqué par les bandes des polymères d'eau dans la région 10-100 cm^{-1}) et ν_B de l'isomère S1 (bande de diacétyle à 350 cm^{-1}), le mode ν_f de l'isomère S2 (masqué par le trimère d'eau à 150 cm^{-1}) et le mode ν_B de l'isomère S3 (masqué par une bande d'eau à 225 cm^{-1}) sur la Figure VIII-9.

Dans le Tableau VIII-4 sont regroupées l'ensemble des bandes observées des isomères du complexe 1:1 en matrice avec leur mode d'attribution et leur fréquences calculées harmoniques CCSD(T)-F12/AVDZ pour la région 100-600 cm^{-1} et anharmoniques pour la région 600-3800 cm^{-1} .

Modes fondamentaux	Matrice (cm^{-1})			CCSD(T)-F12/Aug-cc-pVDZ (cm^{-1})					
	S1	S2	S3	S1		S2		S3	
	ω ou ν	ω ou ν	ω ou ν	ω ou ν	I	ω ou ν	I	ω ou ν	I
ν_f			116	79	118	149	110	125	113
ν_b			282	533,0	60	500,2	60	281,1	46
ν_B		322,8		354,7	130	317,2	143	217,4	72
$\delta_{\text{diacétyle1}}$		544		548,5	37	548,4	39	539,5	42
δ_{HOH}	1603,2	1603,2		1610,5	90	1611,9	62	1593,6	133
ν_{COb}	1721,6	1721,6		1725,2	67	1732,3	40	1732,1	6
ν_{COf}	1726,1	1726,1		1746,0	98	1743,3	161	1747,9	151
ν_{OHb}	3568,0	3594,3		3589,6	334	3616,8	298	3645,6	10
ν_{OHf}	3726,8	3732,7		3737,3	135	3741,4	152	3746,0	90

Modes de combinaison									
$\delta_{\text{HOH}}+\nu_{\text{B}}$		1927,7							
$\nu_{\text{OHb}}+\nu_{\text{B}}$		3914,4							
$\nu_{\text{OHf}}+\nu_{\text{b}}$			4013,0						
$\nu_{\text{OHf}}+\nu_{\text{B}}$		4054,7							
$\nu_{\text{OHb}}+\delta_{\text{diacétyle1}}$		4139,6							
$\delta_{\text{HOH}}+\nu_{\text{OHb}}$	5163,9	5189,3							
Harmoniques									
$2\delta_{\text{HOH}}$	3181,1	3184,8							
$2\nu_{\text{OHb}}$	6956,8	7020,4							

Tableau VIII-4: Attribution des bandes observées en matrice pour les isomères S1, S2 et S3 du complexe 1:1 avec le support des fréquences calculées harmoniques ω CCSD(T)-F12/AVDZ (100-600 cm^{-1}) et anharmoniques ν (600-3800 cm^{-1})

De l'ensemble de ces combinaisons et harmoniques, nous allons déduire dans le Tableau VIII-5 les coefficients d'anharmonicité des modes : ν_{B} , ν_{b} , $\delta_{\text{diacétyle}}$, δ_{HOH} , ν_{OHb} et ν_{OHf} .

		ν_{B}	ν_{b}	$\delta_{\text{diacétyle}}$	δ_{HOH}		ν_{OHb}		ν_{OHf}	
		S2	S3	S2	S1	S2	S1	S2	S2	S3
ν_{B}	S2					1,7		-2,7	-0,8	
ν_{b}	S3									-1,7
$\delta_{\text{diacétyle1}}$	S2							1,3		
δ_{HOH}	S1				-12,7		-7,3			
	S2	1,7				-10,8		-8,2		
ν_{OHb}	S1				-7,3		-89,6			
	S2	-2,7		1,3		-8,2		-84,1		
ν_{OHf}	S2	-0,8								
	S3		-1,7							

Tableau VIII-5 : Coefficients d'anharmonicité des modes : ν_{B} , ν_{b} , $\delta_{\text{diacétyle}}$, δ_{HOH} , ν_{OHb} et ν_{OHf} .

VIII.1.2 Étude en phase gazeuse

Les échantillons ont été préparés à partir d'eau distillée, de diacétyle $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ (pureté 97%, Sigma Aldrich) et d'argon Ar (99,995%, Air Liquide). Les paramètres d'expansion du jet supersonique sont imposés par les dimensions de l'injecteur fente rectangulaire de dimensions 60 mm \times 80 μm . Dans ces conditions, les pressions amont P_0 et résiduelle P_1 pour nos expériences sont typiquement comprises entre 250 et 400 Torr, et entre 0,3 et 0,5 Torr, respectivement. Le mélange ternaire $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ est établi à partir du dispositif présenté sur la figure 50. Les spectres ont été enregistrés avec la configuration source IR/séparatrice/détecteur suivante : Tg/CaF₂/InSb. Les conditions d'enregistrement des spectres sont : entre 50 et 200 scans accumulés à une résolution de 0,5 cm^{-1} (diamètre de l'ouverture du faisceau IR 1,5 mm) sur un domaine spectral limité à 3200-3600 cm^{-1} par un

filtre passe bande. La concentration relative du diacétyle dans le mélange a été estimée à partir des différences de pressions mesurées avec et sans diacétyle.

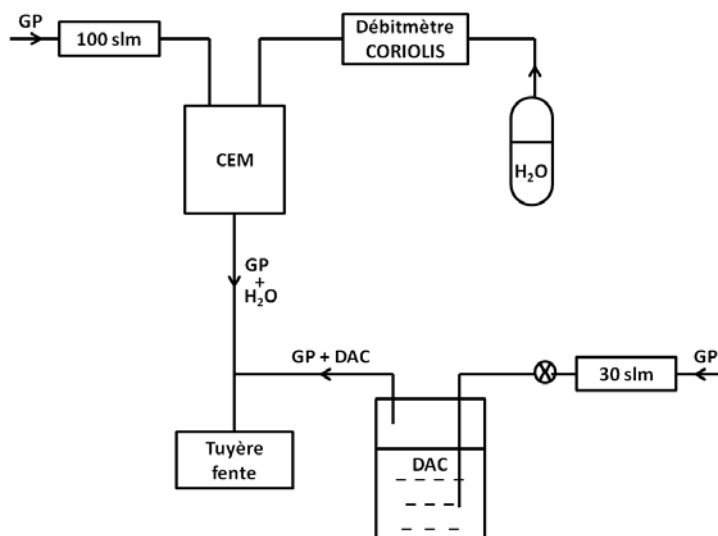


Figure VIII-16: Schéma du mélange diacétyle/H₂O dans le dispositif Jet-AILES

VIII.1.2.1 Région du mode d'élongation OH intramoléculaire

Dans la région d'élongation OH intramoléculaire donneur de proton de l'eau, deux bandes d'absorption sont observées à 3575 et 3599 cm⁻¹. En comparant, le spectre de l'eau et celui du mélange C₄H₆O₂/H₂O, la bande à 3575 cm⁻¹ est attribuée à un complexe 1:1. La bande située à 3599 cm⁻¹ sur le spectre du mélange (b) est proche d'une bande de dimère d'eau observée sur le spectre de l'eau (a).

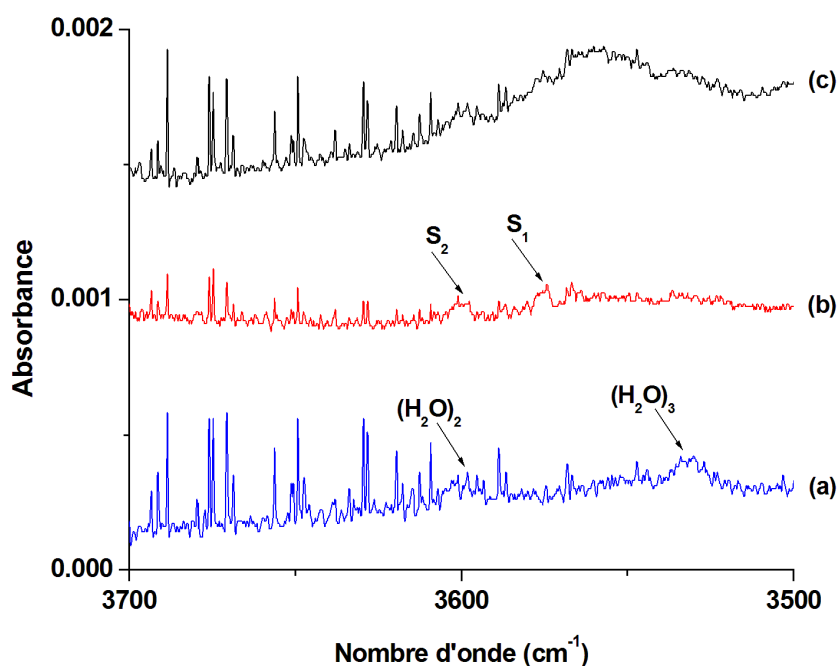


Figure VIII-17: Spectres de diacétyle/eau enregistrés avec le jet-AILES dans la région d'élongation OH de l'eau pour C₄H₆O₂/H₂O/Ar : (a) 0/8/1000 ; (b) 8/8/16000 ; (c) 8/16/1000

Nous pouvons donc affirmer que la bande présente à 3599 cm^{-1} sur le spectre du mélange correspond à une bande du complexe 1:1. Ces deux bandes sont attribuées au mode d'élongation ν_{OH_b} de l'eau perturbée dans le complexe 1:1.

En accord avec les résultats en matrice et les calculs ab initio ces deux bandes sont attribuées au mode d'élongation OH intramoléculaire donneur de proton de l'eau des isomères S1 et S2. Les deux bandes sont séparées de 24 cm^{-1} en phase gazeuse, de 26 cm^{-1} en matrice et de 27 cm^{-1} suivant les calculs, ce qui valide complètement les attributions (Tableau VIII-6).

En augmentant d'un facteur 2 la concentration d'eau dans le mélange (Figure VIII-17c), nous observons une bande très large entre 3500 et 3600 cm^{-1} qui est probablement due à des modes d'élongation OH_b des complexes $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{-(H}_2\text{O)}_n$.

Revenons maintenant sur la disparition de la bande de $(\text{H}_2\text{O})_3$ à 3530 cm^{-1} lorsqu'on ajoute du diacétyle au mélange $\text{H}_2\text{O/Ar}$ (Figure VIII-17 (a)). Il existe une forte corrélation entre la formation du complexe 1:1 et la disparition des bandes de $(\text{H}_2\text{O})_2$ et $(\text{H}_2\text{O})_3$. Un comportement inverse a été observé dans le cas des complexes $\text{CH}_3\text{X-H}_2\text{O}$ ($\text{X}=\text{F, Cl}$) lors d'expériences récentes réalisées avec Jet-AILES. La présence de CH_3X catalyse la formation de petits clusters d'eau alors que dans le cas du diacétyle, ceux-ci diminuent fortement. L'énergie de liaison du complexe diacétyle:eau est proche de celle de $(\text{H}_2\text{O})_2$, ce qui explique pourquoi les molécules d'eau sont consommées pour former le complexe diacétyle:eau plutôt que le dimère d'eau. Par contre, le complexe $\text{CH}_3\text{X-H}_2\text{O}$ est plus faiblement lié que $(\text{H}_2\text{O})_2$ et CH_3X joue le rôle d'un partenaire faiblement lié efficace pour participer à la complexation des polymères d'eau.

	M	S2	S1	S2	S1	
$\nu_{\text{OH}_{\text{lié}}}$	ν	ν	ν	ν	ν	$=\text{S2-S1}$
CCSD(T)-F12/AVDZ anh	3668,9	3616,8	3589,6	-52,1	-79,3	27,2
EXP gaz	3657,1*	3599	3575	-57,7	-81,7	24,0
EXP matrice	3665,4**	3594,3	3568,0	-71,1	-97,4	26,3

Tableau VIII-6: Comparaison du mode d'élongation OH des isomères S1 et S2 en phase gazeuse, en matrice et par la méthode CCSD(T)-F12/Aug-cc-pVDZ. (* valeur Hitran), ** valeur (NRM) avec NRM pour Non Rotating Monomer)

VIII.2 Vers des complexes de plus grande taille

VIII.2.1 Complexe 1:2 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{:H}_2\text{O}$

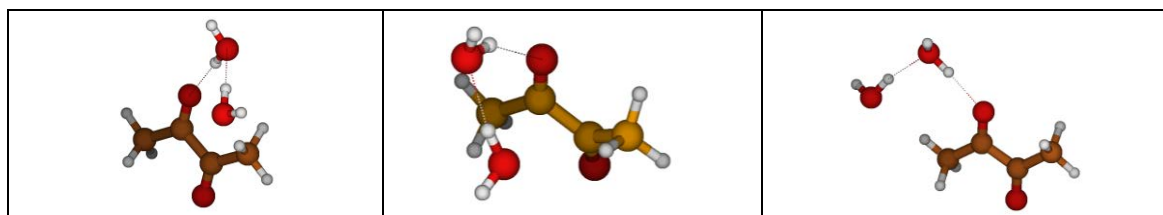


Figure VIII-18: Isomères les plus stables du complexe 1:2 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{:H}_2\text{O}$

Nous avons identifié dans le paragraphe VIII.1 un grand nombre de bandes appartenant aux fondamentales, combinaisons et harmoniques du complexe 1:1. Nous allons appliquer la même stratégie pour le complexe 1:2. Nous allons tout d'abord répertorier l'ensemble des bandes qui corréleront avec la stœchiométrie de cet hétéro-dimère. Puis nous proposerons des attributions partielles c'est-à-dire à quel mode de vibration appartient la bande observée, mais sans l'identification à un isomère.

Rappelons que l'étude théorique du complexe 1:2 (voir Chapitre III), recense dix isomères stables. Les trois isomères les plus stables (voir Figure VIII-18) sont constitués d'un dimère d'eau tandis que les moins stables sont constitués de deux molécules d'eau de part et d'autre du plan de symétrie du diacétyle. Les deux isomères les plus stables sont quasiment iso-énergétiques et séparés par au moins 8 kJ/mol des autres isomères selon la méthode de calcul choisie. Ainsi nous sommes susceptibles d'observer au moins deux isomères du complexe 1:2 $C_4H_6O_2:H_2O$. Pour le complexe 1:2 $C_4H_6O_2:H_2O$ seules les fréquences harmoniques ont été calculées car le coût du calcul anharmonique devient très élevé. L'apport des calculs ab initio et de la DFT pour l'attribution des modes de vibrations du complexe 1:2 $C_4H_6O_2:H_2O$ est donc limité.

Dans le Tableau VIII-8 est répertorié l'ensemble des bandes observées pour les complexes $C_4H_6O_2-(H_2O)_2$. Nous rappelons que ces huit bandes ont été attribuées à la même espèce par la démarche détaillée exposée en début de chapitre. Pour déterminer la stœchiométrie de cette espèce, nous examinons la corrélation entre les intensités et celle du dimère d'eau. Les variations d'intensité relative de ces huit bandes corréleront avec celles du dimère d'eau, elles appartiennent donc au complexe 1:2.

Parmi les bandes reportées dans le Tableau VIII-8, nous nous intéressons plus particulièrement aux bandes 3503,7 et 3555,8 cm^{-1} que nous attribuons au mode d'élongation OH lié ν_{OHb} . Concernant les trois isomères les plus stables, il faut distinguer l'élongation OH lié ν_{OHb1} de la molécule d'eau en interaction avec le groupement carbonyle de celle en interaction avec l'atome d'oxygène de l'autre molécule d'eau OH lié ν_{OHb2} . On peut se demander si les deux bandes appartiennent au même isomère ou à deux isomères différents. Nous ne pouvons rien affirmer à partir des fréquences harmoniques calculées de ces trois isomères. La fréquence la plus élevée de chacun des isomères correspond à l'élongation OH lié ν_{OHb1} et la moins élevée à ν_{OHb2} (voir Tableau VIII-7).

Nous comparons maintenant l'écart en fréquence expérimental et théorique entre les trois isomères et le dimère d'eau. Il apparaît que l'écart expérimental est plus proche de celui calculé pour les isomères S1 (-2 et +5 cm^{-1}) et S2 (-12 et -4 cm^{-1}) que pour celui de l'isomère S3 (-19 et -23 cm^{-1}) que nous excluons comme possibilité d'attribution.

	MP2/AVDZ							Matrice		
	(H ₂ O) ₂	S3_dimere_eau_pos_S2		S3_dimere_eau_pos_S1		S1_dimere_eau		(H ₂ O) ₂	1:2	
	$\omega(I_IR)$	$\omega(I_IR)$	1	$\omega(I_IR)$	2	$\omega(I_IR)$	3	ω	ω	exp
ν_{OHb2}	3704 (280)	3616 (184)	-88	3606 (207)	-98	3599 (439)	-105	3590	3504	-86
ν_{OHb1}	-	3675 (328)	-29	3666 (345)	-38	3647 (509)	-57	-	3556	-34

Tableau VIII-7 : Fréquences vibrationnelles (en cm⁻¹) des modes calculées ν_{OHb} du complexe 1:2 avec la méthode MP2/AVDZ et observées en matrice. Les intensités infrarouge (en km/mol) sont reportées entre parenthèse. La notation Δ représente le décalage en fréquence expérimental ou calculé au niveau harmonique des 2 modes intramoléculaires perturbés des trois isomères par rapport au dimère d'eau (en cm⁻¹).

Des bandes de combinaisons ont été observées à 4098,9, 5110 et 7232,3 cm⁻¹ et deux bandes harmonique à 6881 et 7111 cm⁻¹.

La bande à 4098,9 cm⁻¹ pourrait correspondre à la combinaison d'un mode ν_{OHf} et du mode à 375 cm⁻¹. Nous précisons que la bande à 375 cm⁻¹ a une intensité très faible que nous n'avons pas pu prouver qu'elle corrèle aux autres bandes du complexe 1:2. En attribuant cette combinaison, la bande à 375 cm⁻¹ pourrait donc appartenir au complexe 1:2. Cependant nous ne pouvons pas exclure que la bande à 4098,9 cm⁻¹ soit la combinaison du mode ν_{OHb1} et d'un mode $\delta_{diacétyle}$ autour de 540 cm⁻¹.

Comme le mode de déformation des deux molécules d'eau δ_{HOH} se situe autour de 1600 cm⁻¹ et le mode d'élongation OH lié ν_{OHb2} est observé à 3555,8 cm⁻¹, il est fort probable que la bande à 5110 cm⁻¹ corresponde à la combinaison de ces deux modes.

La bande située à 7232,3 cm⁻¹ peut correspondre à la combinaison des modes ν_{OHb1} et ν_{OHf} tandis que la bande observée à 6881 cm⁻¹ peut être attribuée à l'harmonique $2\nu_{OHb2}$. La bande à 7111 cm⁻¹ ne peut être attribuée à une combinaison ou une harmonique en particulier.

Attribution mode de combinaison	C ₄ H ₆ O ₂ :(H ₂ O) ₂
?	375
ν_{OHb2}	3503,7 (100)
ν_{OHb1}	3555,8 (50)
$\nu_{OHf} + 375$	4098,9
$\nu_{OHb2} + \delta_{HOH} : 3504 + 1600 = 5104$	5110 (7)
$2 * \nu_{OHb2} : 2 * 3503 = 7006$	6881 (1)
?	7111 (0,1)
$\nu_{OHb1} + \nu_{OHf} : 3503 + 3730 = 7233$	7232,3 (5)

Tableau VIII-8: Fréquences de vibration du complexe C₄H₆O₂:(H₂O)₂ observées en matrice de néon dans la région 100-7500 cm⁻¹.

VIII.2.2 Complexes 1:n (n>2) C₄H₆O₂:H₂O

Sur la Figure VIII-19, nous comparons les spectres des monomères et des mélanges C₄H₆O₂/H₂O à différentes dilutions dans la région des modes intermoléculaires. Sur le spectre

(b), nous observons deux bandes du monomère de $C_4H_6O_2$ à 248 et 348 cm^{-1} dans cette zone. Sur les spectres de mélange (c), (e), (g), ces deux bandes ont disparu. Après élévation de température de ces 3 échantillons (spectres (d), (f), (h)), seule la bande peu intense située à 348 cm^{-1} réapparaît.

Certaines bandes de combinaisons notamment celles situées à 5219 et 7037 cm^{-1} sont observées mais par leurs modes fondamentaux. Nous atteignons les limites de la technique d'isolation en matrice pour le complexe 1:n puisque pour favoriser les complexes de plus grande taille, il faut augmenter les concentrations d'eau. Ce qui a pour effet de favoriser les polymères d'eau et de masquer certaines bandes du complexe.

Dans le Tableau VIII-9, deux bandes marquées par un astérisque qui corrélient entre elles mais pas avec les autres bandes. Plus généralement les bandes regroupées dans ce tableau correspondent à des complexes possédant plus de deux molécules d'eau sans qu'il soit possible d'identifier précisément la stœchiométrie. En considérant l'augmentation du décalage en fréquence des modes ν_{OHb} (par rapport au monomère de H_2O) en fonction de la taille du complexe, nous pouvons seulement attribuer les bandes à 3449,1 et 3473,8 cm^{-1} aux modes ν_{OHb} d'un complexe 1:n ($n>2$).

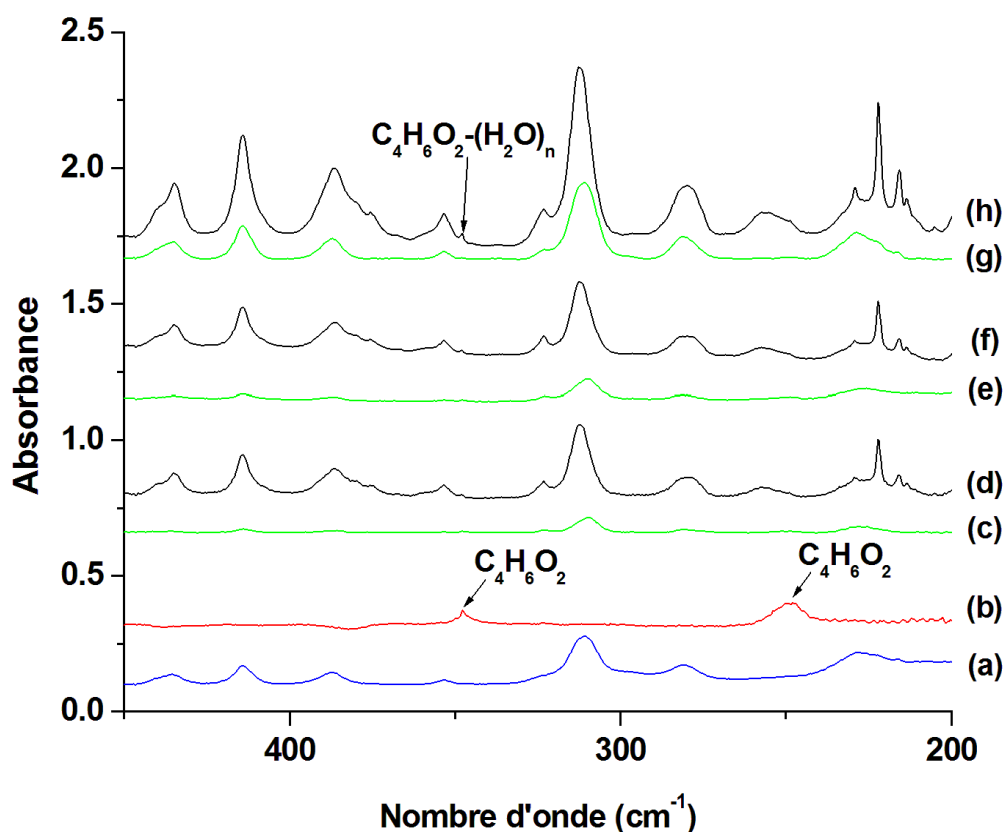


Figure VIII-19 : Spectres de diacétyle/eau enregistrés en matrice Ne après dépôt à 3K dans la région du lointain infrarouge pour $C_4H_6O_2/H_2O/Ne$: (a) 0/1/1000 ; (b) 6/0/1000 ; (c) 0,07/5/1000 ; (e) 0,07/4/1000 ; (g) 0,07/10/1000 et après dépôt à 12K (d) 0,07/5/1000 ; (f) 0,07/4/1000 ; (h) 0,07/10/1000

Attribution mode de combinaison	$C_4H_6O_2-(H_2O)_{n>2}$
?	348
ν_{OHbx}	3449,1
ν_{OHby}	3473,8
ν_{OHz}	3628,0 (100)*
?	5219 (3)*
?	7037

Tableau VIII-9: Fréquences de vibration des complexes $C_4H_6O_2:(H_2O)_{n>2}$ observées en matrice de néon dans la région 100-7500 cm^{-1} .

Conclusions générales et perspectives

Conclusions :

L'étude combinée expérimentale et théorique réalisée sur le système $C_4H_6O_2:(H_2O)_n$, $n = 1-12$, a permis d'apporter des données énergétiques, structurales et vibrationnelles pertinentes. Par ailleurs quelques éléments de réponse ont été apportés quant au mécanisme d'hydratation du diacétyle.

Sur le plan théorique nous avons élaboré une stratégie générale basée sur des concepts topologiques afin de proposer des structures géométriques de départ. Cette stratégie a été appliquée au complexe 1:1 diacétyle:eau, ce qui a permis de mettre en évidence trois structures optimisées S1, S2 et S3. Les deux isomères S1 et S2 étaient déjà reportés dans la littérature. La stratégie développée pendant ma thèse a permis d'identifier et de caractériser un isomère supplémentaire, l'isomère S3. Une étude approfondie à des niveaux de calculs élevés a mis en évidence que l'isomère S3 est de même énergie que les isomères S1 et S2. La décomposition énergétique dans le cadre du formalisme DFT-SAPT nous a permis de montrer que le rapport entre les énergies de dispersion et électrostatique est sensiblement plus élevé pour l'isomère S3 que pour les isomères S1 et S2 (50% versus 30%). L'analyse vibrationnelle a été réalisée au niveau anharmonique pour prédire plus précisément les modes observables expérimentalement et faciliter leur attribution.

Après l'étude théorique des isomères du complexe 1:1, nous avons poursuivi l'analyse des complexes de plus grande taille en appliquant la même stratégie. Dans le cas du complexe 1:2, nous avons proposé douze géométries de départ. Après optimisation au niveau MP2/Aug-cc-pVDZ, nous avons obtenu dix isomères stables pour lesquels nous avons identifié le dimère d'eau et les structures S1, S2, et S3, qui jouent le rôle de quatre briques élémentaires dans la construction du complexe 1:2. L'énergie de dissociation de chacun de ces isomères comparée à celle des isomères du complexe 1:1 a permis de mettre en évidence des effets de coopérativité, non-coopérativité et anti-coopérativité. Les trois isomères du complexe 1:2 dits « coopératifs » possèdent des énergies de dissociation deux fois plus élevées que celles des trois isomères du complexe 1:1. Ils sont nettement plus stables que les autres et sont constitués d'un dimère d'eau. Une analyse vibrationnelle sur les trois isomères les plus stables du complexe 1:2 a été réalisée au niveau harmonique. Nous avons raisonné non plus avec des fréquences absolues comme pour le complexe 1:1 mais sur des décalages en fréquence par rapport au dimère d'eau. Ce point est important pour l'attribution des modes observés expérimentalement.

Nous avons ensuite examiné le mécanisme d'hydratation de la molécule de diacétyle par ajout progressif de molécules d'eau dans le but d'atteindre la première couche d'hydratation. Pour cela, nous avons dû sélectionner la méthode DFT la mieux adaptée répondant à certains critères géométriques et énergétiques, à savoir la prédiction de l'ensemble des isomères du complexe 1:1 et en particulier l'isomère S3. Parmi les méthodes permettant d'obtenir l'isomère S3, la méthode $\omega B97X/6-311++G(2d,2p)$, fournit les

paramètres géométriques les plus proches de ceux obtenus avec la méthode de référence CCSD(T)-F12 (à 1% près). Elle a donc été retenue pour l'étude des caractéristiques énergétiques, géométriques et vibrationnelles des complexes 1:4 à 1:12. Pour ces tailles de complexes, nous nous sommes limités à la recherche des isomères les plus stables en imposant comme contrainte le respect de la symétrie du système puisque la molécule de diacétylène est centro-symétrique et possède deux dipôles locaux équivalents. Cette étude a permis de mettre en évidence que les isomères des différents complexes possédant une ceinture d'hydratation (groupements carbonyles de la molécule de diacétylène entourés de molécules d'eau) ne sont pas les isomères les plus stables mais plutôt ceux pour lesquels le diacétylène interagit avec un polymère d'eau (le plus stable). Nous avons constaté également que le groupement carbonyle du diacétylène joue un rôle similaire à celui d'une molécule d'eau. A partir de cinq molécules d'eau en interaction sur un même groupement carbonyle (complexe 1:10 en prenant en compte les deux groupements carbonyles par symétrie), le polymère hétéro-moléculaire possède une structure 3D comme son équivalent homo-moléculaire (l'hexamère d'eau). Cette étude a été réalisée jusqu'au complexe 1:12 et nous avons montré que la première couche d'hydratation n'est pas encore atteinte avec douze molécules d'eau.

En parallèle des spectres vibrationnels du complexe 1:1 ont été enregistrés par la technique d'isolation en matrice néon couplée à un spectromètre FTIR. Plusieurs signatures vibrationnelles ont été mises en évidence et confirment l'existence des trois isomères du complexe 1:1 diacétylène:eau.

Notre démarche a consisté à réaliser des variations de concentrations pour identifier la stœchiométrie de chaque complexe. Nous nous sommes focalisés sur les bandes intramoléculaires de l'eau puis les bandes intermoléculaires. La recherche des bandes de combinaison a permis d'attribuer expérimentalement un mode intermoléculaire de l'isomère S2. Les constantes d'anharmonicité n'ont pas pu toutes être déterminées avec certitude puisque certains modes intramoléculaires présents dans la combinaison n'ont pas été observés. Au total, nous avons attribué 8 fondamentales dont 3 bandes intermoléculaires. Deux modes intermoléculaires ont été attribués à l'isomère S3 ainsi qu'une bande de combinaison. Des constantes d'anharmonicité ont été extraites à partir de l'analyse des bandes de combinaison et harmoniques.

En complément, une étude a été également réalisée en spectroscopie IRTF couplée avec un jet supersonique (Jet-AILES). En phase gazeuse, nous avons observé les modes d'élongation OH intramoléculaire engagée de l'eau perturbés en interaction avec l'oxygène du groupement carbonyle du diacétylène dans les isomères S1 et S2. L'écart relatif entre ces deux modes est presque identique en phase gazeuse, en matrice et calculé, ce qui valide complètement ces attributions.

D'autres bandes ont été observées en matrice et ont été attribués au complexe 1:2 sans pouvoir déterminer à quel isomère elles appartiennent. Des bandes de complexes de plus grande taille ont également été observées sans pouvoir préciser leur stœchiométrie. Nous avons juste fait des tentatives d'attribution.

Perspectives :

Du point de vue théorique, nous envisageons de poursuivre l'étude de complexes de plus grande taille en réalisant un traitement explicite jusqu'à atteindre la limite de cette méthode. Il est également possible de réaliser un traitement implicite des molécules d'eau en interaction avec la molécule de diacétyle en deux étapes. Tout d'abord il faudra comparer les résultats de ces deux traitements afin de vérifier la validité du traitement implicite puis l'appliquer à des complexes de plus grande taille et ainsi repousser les limites du traitement explicite.

Nous prévoyons également d'étudier l'ensemble de ces complexes par une méthode de dynamique moléculaire, technique incontournable pour l'étude de l'hydratation des complexes afin d'apporter des données structurales supplémentaires.

D'après l'analyse énergétique et vibrationnelle des complexes 1:1 à 1:12 diacétyle:eau, la molécule de diacétyle en interaction avec un très grand nombre de molécules d'eau semble se structurer et adopter un comportement semblable à certains types de clathrates.

La molécule de diacétyle possède des caractéristiques (centro-symétrique et un groupement carbonyle) similaires à certaines molécules biologiques et peut ainsi servir de molécule modèle. Il serait intéressant d'appliquer la stratégie élaborée pour le diacétyle à des molécules de petite taille impliquées réellement dans des processus biologiques comme par exemple la molécule N-méthyleformamide ou la molécule de glycine.

Concernant la phase gazeuse, un nouveau montage expérimental (SPIRALES) est en cours de développement. Grâce à sa meilleure sensibilité et sa résolution plus élevée que par spectrométrie IRTF, il peut nous apporter des données vibrationnelles supplémentaires sur la dynamique interne dans la région du mode de déformation de l'eau en particulier pour des complexes hydratés faiblement liés caractérisés par des décalages vibrationnels faibles par rapport à la molécule d'eau libre.

Annexe 1 : Complexe $C_4H_6O_2 : (H_2O)_1$

15
 ω B97X\6-311++G(2d,2p)\
 State=1-A\HF=-382.9454541\ -382.826736\
 S1

C	-2,128452	-1.314314	0.007737
C	-1.515062	0.052778	0.000325
C	0.031697	0,119321	-0.006034
C	0.650530	1.479094	-0.001493
O	-2,142142	1.081127	-0.001050
O	0.650215	-0.921439	-0.013364
O	3.434447	-0.266571	0.018773
H	1.734652	1.403231	-0.022960
H	0.281919	2.045463	-0.857667
H	0.317641	2.020891	0.885060
H	-3.210971	-1.225595	0.011678
H	-1.785034	-1.868673	0.881844
H	-1.791721	-1.875282	-0.864720
H	2.580768	-0.718804	0.000250
H	4,100312	-0.947425	-0.071561

15
 ω B97X\6-311++G(2d,2p)\
 State=1-A\HF=-382.9454141\ -382.826337\
 S2

C	0.570524	1.611531	0,151447
C	-0.710008	0.854743	0.001032
C	-0.633417	-0.692440	0.054354
C	-1.931722	-1.428420	-0.044652
O	-1.791749	1.362079	-0,159413
O	0.438348	-1.240735	0,165371
O	3,132493	-0.248197	-0,138622
H	-1.754653	-2.496777	0.038042
H	-2.612573	-1.085657	0.734819
H	-2.412415	-1,190652	-0.994437
H	0.363958	2.677586	0,127536
H	1.270320	1.339593	-0.640711
H	1.063344	1.338040	1.085655
H	2.295071	-0.702788	0.014831
H	3.781947	-0.937006	-0.277507

15
 ω B97X\6-311++G(2d,2p)\
 State=1-A\HF=-382.9437676\ -382.825445\
 S3

C	1.033791	0.050381	-0.097462
C	-0.280521	0.636775	0.471273
O	1.619146	0.661055	-0.956495
O	-0.783947	0,130045	1.445935
C	1.493858	-1.253588	0.476785
C	-0.847955	1.818496	-0.249777
H	2.473839	-1.500048	0.077910
H	0.769865	-2.024069	0.205632
H	1.514956	-1.200631	1.565030
H	-1,129233	1.505857	-1.256988
H	-0.089039	2.592156	-0.361245
H	-1.715777	2,193949	0.285286
O	-1.589185	-1.499404	-0.839599
H	-2.229250	-1.981528	-1.363865
H	-1.958512	-1.431639	0.044600

Annexe 2 : Complexe $C_4H_6O_2 : (H_2O)_2$

18
 MP2-FC/Aug-CC-pVDZ\
 State=1-A\MP2=-458.2231925\
 S3_dimere_eau_pos_S2

C	-0.621087	-0.625825	-0.552447
C	-1.020784	0.789189	-0.085636
O	0.359162	-0.771007	-1.289903
O	-2.079201	0.933335	0.525080
C	-1.491952	-1.760911	-0.096044
C	-0,104026	1.924523	-0.464256
H	-1,134532	-2.699879	-0.536348
H	-2.538733	-1.565575	-0.373873
H	-1.448995	-1.806107	1.002837
H	0.001535	1.964955	-1.559986
H	0.898263	1.755075	-0.044689
H	-0.523332	2.865551	-0.086792
H	2,132372	-0.184331	-0.848655
O	2.831455	0.065534	-0.215997
H	3.577781	-0.506408	-0.435683
H	1.703766	-0.266974	1.281108
O	0.855895	-0.402256	1.747747
H	1.020479	-0,123007	2.656963

18
 MP2-FC/Aug-CC-pVDZ\
 State=1-A\MP2=-458.2188349\
 S1_dimere_eau

C	2.857219	1,166719	0.003304
C	2,133733	-0,156197	0.002902
O	2.695805	-1.250940	0.010470
C	0.588916	-0,107763	-0.007938
O	0.046401	1.003591	-0.013089
C	-0,140381	-1.418681	-0.010902
O	-2.751186	1.579809	-0.088443
H	-1.227655	-1.272347	-0.019719
H	0,181980	-2.003667	-0.887165
H	0,167830	-1.999915	0.872910
H	3.939477	0.988131	0.008645
H	2.556183	1.755083	0.884256
H	2.563706	1.751714	-0.882380
H	-1.786535	1.431472	-0.051173
H	-2.930553	2,197375	0.631453
H	-3.428697	-0,149034	0.009445
O	-3.536049	-1,117905	0.085978
H	-4.312438	-1.319720	-0.449801

18
 MP2-FC/Aug-CC-pVDZ\
 State=1-A\MP2=-458.2159756\
 S2_S3_trans

C	-0.488124	-0.519566	-0.740714
C	-0.259615	0.911959	-0.208317
O	0.863917	1.247977	0,173768
O	-1.594253	-0.806906	-1.202822
C	0.671239	-1.473701	-0.666781
H	1.013221	-1.559373	0.375607
H	1.523537	-1.084966	-1.245735

18
 MP2-FC/Aug-CC-pVDZ\
 State=1-A\MP2=-458.2229449\
 S3_dimere_eau_pos_S1

C	-1.745780	-1.407428	-0.697929
C	-1.525834	-0.053428	-0.078609
O	-2.330283	0.516224	0.658922
C	-0.202627	0.657306	-0.419024
O	0.482345	0.232920	-1.355879
C	0,150770	1.869090	0.397921
O	2.998055	-0,185851	-0,192454
H	1,158298	2.215519	0,134869
H	-0.590840	2.659623	0.200087
H	0.085224	1.621312	1.466483
H	-2.734119	-1.785631	-0.408183
H	-0.949241	-2.081629	-0.347060
H	-1.659467	-1.336683	-1.793066
H	2.337907	0.055937	-0.868947
H	3.670476	-0.688173	-0.669454
H	1.711415	-0.954942	0.976472
O	0.836518	-1,153864	1.365311
H	1.018082	-1.373994	2.287441

18
 MP2-FC/Aug-CC-pVDZ\
 State=1-A\MP2=-458.2161577\
 S2_S2_trans

C	1,142675	1.619341	0.000413
C	-0.095028	0.768031	0.001064
O	-1.240316	1.226927	0.001739
C	0.094976	-0.767982	0.000974
O	1.240291	-1.226816	0.000885
C	-1,142687	-1.619335	0.000933
O	3.905925	-0.026129	-0.002065
H	-0.854657	-2.677435	0.000985
H	-1.763451	-1.385257	0.879918
H	-1.763226	-1.385323	-0.878247
H	0.854682	2.677451	0.000935
H	1.762536	1.385543	-0.879305
H	1.764085	1.385009	0.878872
H	3.083766	-0.544034	-0.001107
H	4.607535	-0.688664	-0.002803
O	-3.905833	0.026007	-0.002484
H	-3.083802	0.544115	-0.000788
H	-4.607611	0.688366	-0.003363

18
 MP2-FC/Aug-CC-pVDZ\
 State=1-A\MP2=-458.2158624\
 S1_S1_trans

C	1.297715	1.495776	-0.000133
C	0.767384	0.088718	-0.000166
O	1.471232	-0.925771	-0.000357
C	-0.767377	-0.088704	0.000171
O	-1.471224	0.925786	0.000327
C	-1.297705	-1.495764	0.000211
O	-4.246724	0.079762	-0.000143

H 0.359771 -2.451681 -1.054522
C -1.446658 1.835309 -0.201747
H -1,132307 2.833218 0,127664
H -1.896260 1.873949 -1.205512
H -2.205980 1.423187 0.480032
H -1.734841 -1,175641 2.660852
O -1.619934 -0.846807 1.759590
H -2.240982 -1.364660 1.227578
H 2.613274 0.417523 0.326762
O 3.442504 -0.090854 0.338752
H 4,101645 0.537156 0.658324

18

MP2-FC/Aug-CC-pVDZ\

State=1-A\MP2=-458.2158441\

S1_S3_trans

C 1.236972 -0.526286 0.384968
C -0.271903 -0.210767 0.319304
O 1.942500 0.076108 1,195376
O -0.977327 -0.883584 -0.439139
C 1.749504 -1.576986 -0.563789
C -0.785851 0.891689 1.202355
H 2.826239 -1.716815 -0.406169
H -1.875640 0.974608 1,109659
H 1.545759 -1.255323 -1.596387
H -0.298158 1.831357 0.901737
H 1.206471 -2.521488 -0.405451
H -0.491479 0.693718 2.244547
O 1.394085 1.681088 -1.242060
H 2,119904 1.924320 -0.649792
H 1.425478 2.336329 -1.951508
H -2.858077 -0.410485 -0.458841
O -3.711936 0.018337 -0.268337
H -4.351418 -0.457712 -0.811542

18

MP2-FC/Aug-CC-pVDZ\

State=1-A\MP2=-458.2148966\

S2_S1_bifide

C -2,174790 0.739968 0.012106
C -1.527738 -0.618273 0.001623
O -2,145815 -1.683058 -0.006073
C 0.017987 -0.676753 0.000361
O 0.662329 0.380029 0.005749
C 0.647822 -2.039930 -0.007651
O -0,125465 3.221978 -0.010105
H 1.740948 -1.958204 -0.006542
H 0.292623 -2.603828 0.869286
H 0.293712 -2.592668 -0.892130
H -3.264720 0.617045 0.014394
H -1.854478 1.322653 -0.865818
H -1.849361 1.311371 0.895534
H 0.239398 2.322067 -0.002029
H 0.648460 3.798319 -0.019546
O 3.503042 -0.316285 0.003269
H 2.650864 0,151133 0.006903
H 4,170130 0.380719 0.018591

H -2.394236 -1.487218 0.000974
H -0.909809 -2.028586 -0.882382
H -0.908404 -2.029219 0.881781
H 2.394246 1.487225 -0.001178
H 0.910081 2.028422 0.882687
H 0.908155 2.029408 -0.881476
H -3.420271 0.592968 0.000470
H -4.948820 0.741564 -0.000922
H 3.420245 -0.592988 -0.000571
O 4.246706 -0.079793 0.000080
H 4.948794 -0.741604 0.000865

18

MP2-FC/Aug-CC-pVDZ\

State=1-A\MP2=-458.2155094\

S2_S1_trans

C -0.280831 -1.245224 0.010788
C -0.460410 0.244757 0.004368
O -1.552449 0.823009 0.001281
C 0.810751 1,125201 0.001556
O 1.922388 0.592246 0.005304
C 0.605439 2.616368 -0.005699
O 2.812693 -2.200674 -0.007437
H 1.579596 3,119883 -0.006727
H 0.015926 2.903330 -0.890433
H 0.013416 2.911684 0.874585
H -1.258974 -1.741053 0.013667
H 0.310903 -1.544365 0.890520
H 0.309658 -1.552265 -0.867065
H 2.640554 -1.244686 -0.000040
H 3.775052 -2.271649 -0.012441
O -3.649285 -1,185448 -0.008487
H -3,132163 -0.361572 -0.002579
H -4.570432 -0.898985 0.009148

18

MP2-FC/Aug-CC-pVDZ\

State=1-A\MP2=-458.2144036\

S3_S3_trans

C -0,190816 -0.679038 0.311723
C 0,191169 0.679806 -0.311727
O -0.698014 -0.703193 1.434982
O 0.698969 0.703948 -1.434729
C -0.075951 1.905973 0.517548
C 0.075068 -1.905096 -0.518093
H -1,157415 1.982435 0.705740
H 0.425532 1.802855 1.491896
H 0.285855 2.793458 -0.016702
H -0.284785 -2.792757 0.017194
H 1,155984 -1.980934 -0.709529
H -0.429468 -1.802310 -1.490941
H 2.810744 0.232402 -0.537066
O 2.830003 -0,145121 0.354469
H 3.762063 -0,137212 0.607494
H -2.810667 -0.233674 0.537632
O -2.830006 0,142967 -0.354244
H -3.762282 0,137059 -0.606248

Annexe 3 : Complexe $C_4H_6O_2 : (H_2O)_4$

24
 ωB97X\6-311++G(2d,2p)\
 State=1-A\HF=-612.3036044\ -612.108888\
 I_4_0

H	-2.353257	-2.263685	1.032207
O	-2.117516	-1.707380	0.290076
H	-2.817677	-1.040332	0.213535
O	-3.558427	0.677846	-0.073878
H	-4.279991	0.838420	-0.682244
H	-2.754384	0.983800	-0.520866
O	-0.993833	0.806810	-1.160577
C	-0.171279	0.017132	-0.754208
H	0.229147	-0.811361	-2.662383
C	0.526476	-0.970808	-1.629685
H	0.238495	-1.972158	-1.305591
H	1.607485	-0.885220	-1.523539
C	0.171253	-0.016922	0.754272
C	-0.526417	0.971147	1.629672
H	-1.607453	0.884723	1.524383
H	-0.239462	1.972497	1.304691
H	-0.228222	0.812526	2.662243
O	0.993804	-0.806590	1.160651
H	2.817797	1.040310	-0.213378
O	2.117446	1.707071	-0.290628
H	2.353392	2.263071	-1.032921
H	4.279837	-0.838894	0.682903
O	3.558509	-0.678143	0.074306
H	2.754243	-0.983894	0.521042

24
 ωB97X\6-311++G(2d,2p)\
 State=1-A\HF=-612.3026292\ -612.108087\
 I_4_1

O	-1.174600	-0.897944	0.881587
C	-0.515697	-0.568736	-0.079504
C	0.516142	0.566769	0.076722
O	1.174462	0.896476	-0.884620
C	-0.615310	-1.201681	-1.426785
H	-1.451229	-1.896026	-1.450606
H	-0.721130	-0.433739	-2.191229
H	0.321466	-1.729113	-1.616904
C	0.616309	1.199267	1.424187
H	-0.319270	1.729262	1.613194
H	0.719149	0.431064	2.188730
H	1.454013	1.891452	1.448858
H	3.045075	0.913198	-0.566416
O	3.836932	0.497713	-0.192605
H	4.495304	0.506150	-0.887616
H	2.892987	-1.074107	0.270236
O	2.153238	-1.677122	0.448182
H	2.423845	-2.223062	1.186044
H	-3.046598	-0.910888	0.569328
O	-3.838951	-0.493510	0.198732
H	-4.493506	-0.497818	0.897392
H	-2.892733	1.075024	-0.268429
O	-2.152525	1.677016	-0.448200
H	-2.424481	2.223843	-1.184915

Annexe 4 : Complexe $C_4H_6O_2 : (H_2O)_6$

30
 ω B97X\6-311++G(2d,2p)\
 State=1-A\HF=-765.2138855\ -764.968237\
 1_6_0

H	1.734550	-1.395083	-1.687604
H	-0.040089	-1.510259	-1.867752
C	0.791194	-0.865824	-1.575020
H	0.762401	0.020121	-2.205653
C	0.580105	-0.485061	-0,148235
O	1.239905	-0.905384	0.778197
C	-0.580271	0.485474	0,148515
O	-1.239945	0.905841	-0.777983
H	0.039275	1.511408	1.867767
C	-0.791488	0.866177	1.575294
H	-0.761817	-0.019650	2.206042
H	-1.735257	1.394684	1.687957
H	2.866907	-1.553716	0.411403
O	3.780250	-1.644646	0.080213
H	4,192875	-2.342991	0.587613
H	4.293938	0.087250	0.024205
O	4.365220	1.059084	-0.009866
H	4.812788	1.316552	0.796228
H	2.683632	1.722425	-0,136046
O	1.753994	2.007057	-0.210302
H	1.739516	2.673353	-0.897208
H	-2.867112	1.553750	-0.411077
O	-3.780539	1.644138	-0.079980
H	-4,193138	2.343135	-0.586501
H	-4.293998	-0.087902	-0.025653
O	-4.365171	-1.059754	0.007904
H	-4.807744	-1.317245	-0.800940
H	-2.684079	-1.722704	0,139792
O	-1.754043	-2.006775	0.211432
H	-1.737249	-2.674213	0.897176

30
 ω B97X\6-311++G(2d,2p)\
 State=1-A\HF=-765.2133925\ -764.967608\
 1_6_2

C	0.790246	0.719317	-1.646367
C	0.577054	0.473727	-0,189989
C	-0.577041	-0.473791	0,190663
C	-0.790228	-0.719327	1.647051
O	1.225826	0.989505	0.693729
O	-1.225740	-0.989672	-0.693047
O	1.742517	-2.016650	-0.032911
O	-1.742544	2.016541	0.032466
O	-3.873139	-1.622844	-0.297932
O	-4.352346	1.057565	0,116064
O	3.873102	1.622761	0.298553
O	4.352291	-1.057226	-0,117805
H	0.723934	-0.213271	-2.201442
H	1.751638	1.201470	-1.806928
H	-0.017260	1.370122	-1.988053
H	-0.724042	0.213304	2.202067
H	-1.751553	-1.201604	1.807634
H	0.017364	-1.370003	1.988789

30
 ω B97X\6-311++G(2d,2p)\
 State=1-A\HF=-765.2137466\ -764.967872\
 1_6_1

C	0.948705	-0.605878	1.607777
C	0.606025	-0.446043	0,164731
O	1.204729	-0.974613	-0.746584
C	-0.605959	0.445998	-0,164422
O	-1.204695	0.974528	0.746896
C	-0.948576	0.605916	-1.607478
O	-3.819530	1.634147	0.253132
O	-4.286201	-1.058147	-0,126051
O	-1.702516	-2.057988	0.252867
O	3.819527	-1.634201	-0.252986
O	4.286130	1.058247	0,125268
O	1.702328	2.057999	-0.252967
H	-1.859574	1,190370	-1.714873
H	-0,113002	1,106287	-2.099054
H	-1.060830	-0.376256	-2.064268
H	1.859718	-1,190307	1.715169
H	0,113155	-1,106222	2.099424
H	1.060963	0.376321	2.064507
H	-2.874946	1.558550	0.486210
H	-4.238551	2,107603	0.971966
H	-4.223914	-0.096044	0.027738
H	-4.691995	-1,156524	-0.987362
H	-2.631287	-1.783967	0,145546
H	-1.657004	-2.963574	-0.052700
H	4.238568	-2,107847	-0.971681
H	2.874942	-1.558654	-0.486083
H	4.223919	0.096088	-0.028179
H	4.692602	1,156994	0.986215
H	2.631146	1.784031	-0,145910
H	1.656745	2.963419	0.053083

30
 ω B97X\6-311++G(2d,2p)\
 \State=1-A\HF=-765.2133341\ -764.967225\
 1_6_3

C	-0.622265	0.698740	1.728208
C	0,160930	-0,106092	0.745685
C	-0,162006	0,102698	-0.751994
C	0.620516	-0.702732	-1.734511
O	1.030779	-0.884121	1.069914
O	-1.031015	0.881685	-1.076128
O	-4.351984	-0.861287	0.036590
O	4.354452	0.867486	-0.011172
O	-1.802605	-1.968114	0.095128
O	1.801820	1.964367	-0,100281
H	-0.315632	0.435463	2.736702
H	-0.429703	1.755754	1.541080
H	-1.689833	0.526240	1.596256
H	1.688105	-0.529683	-1.603363
H	0.428471	-1.759675	-1.546509
H	0.313044	-0.440231	-2.742945
H	-4.849762	-1.039551	-0.761431
H	-4,158065	0.094325	0.024171

H	1.675984	-2.709273	-0.690266
H	2.675617	-1.732756	-0.040946
H	4.284561	-0.088530	-0.024660
H	4.938562	-1.343162	0.582984
H	2.910851	1.583010	0.447316
H	4.035305	2.365938	-0.281701
H	-1.676289	2.709484	0.689509
H	-2.675721	1.732857	0.040000
H	-4.937982	1.342977	-0.585473
H	-4.284629	0.088792	0.023750
H	-2.910862	-1.583164	-0.446528
H	-4.035411	-2.365585	0.282863

30

ω B97X\6-311++G(2d,2p)\
 State=1-A\HF=-765.2098689\ -764.964167\
 1_6_4

C	-1,165565	-0.253442	1.556069
C	-0.642077	-0.392941	0,165081
C	0.641906	0.392947	-0,164549
O	1,148611	1.070801	0.701161
O	-1,148761	-1.070790	-0.700643
C	1,165363	0.253485	-1.555553
O	3.847433	1.586242	0.513425
O	4.076786	-0.973132	-0.465380
O	1.735047	-2,105810	0.577807
O	-3.847576	-1.586204	-0.513102
O	-4.076727	0.973590	0.464618
O	-1.734579	2,105230	-0.578627
H	-1.344573	0.800917	1.766140
H	-0.403491	-0.597706	2.255906
H	-2.084974	-0.820532	1.674726
H	1.344565	-0.800851	-1.765587
H	0.403204	0.597548	-2.255392
H	2.084666	0.820738	-1.674258
H	2.877699	1.576201	0.615154
H	4.068934	2.415235	0.089961
H	4,137739	-0.052844	-0,147028
H	4.947135	-1.356108	-0.358155
H	2.596826	-1.790804	0.253224
H	1.902759	-2.440638	1.458460
H	-2.877818	-1.576150	-0.614590
H	-4.069146	-2.414915	-0.089125
H	-4,137663	0.053168	0,146651
H	-4.947047	1.356565	0.357172
H	-2.596574	1.790721	-0.254136
H	-1.901870	2.439736	-1.459480

30

ω B97X\6-311++G(2d,2p)\
 State=1-A\HF=-765.2045176\ -764.959049\
 1_6_6

H	0.277473	-0.328026	-2.318395
H	1.842609	-0.286173	-1.521816
C	0.935818	0.291501	-1.708047
H	1,190743	1.215351	-2.218255
C	0.252523	0.600073	-0.419547
O	0.072575	1.723871	-0.002741
C	-0.252394	-0.600230	0.420001
O	-0.072314	-1.724040	0.003288

H	-2.724755	-1.653098	0.068838
H	-1.774948	-2.642505	0.773823
H	4.835125	1.038222	0.798893
H	4,159348	-0.087967	-0.010569
H	2.725507	1.654889	-0.063689
H	1.777979	2.640404	-0.777464
O	3.408120	-1.726325	-0.045570
H	2.528851	-1.569769	0.341494
H	3.764344	-2.501705	0.387449
O	-3.405876	1.732356	0.039312
H	-2.527675	1.571587	-0.348461
H	-3.762971	2.503238	-0.400962

30

ω B97X\6-311++G(2d,2p)\
 State=1-A\HF=-765.2094176\ -764.963877\
 1_6_5

H	-1.449945	-0.807019	2.246787
C	-0.880843	-0.019018	1.760532
H	-0.021338	0.256700	2.375053
H	-1.494970	0.869569	1.624401
C	-0.349257	-0.513801	0.459014
O	-0.414615	-1.675831	0,105653
C	0.349245	0.513870	-0.459052
O	0.414540	1.675927	-0,105736
H	1.494330	-0.869931	-1.624638
H	0.021228	-0.255855	-2.375337
C	0.880823	0.019100	-1.760588
H	1.450519	0.806867	-2.246525
H	-1,181627	2.707744	0.278774
O	-2,131204	2.872509	0.358156
H	-2.272772	3.779387	0.086403
O	3.256031	1.934859	-0,124594
H	3.716603	2.667690	0.284473
H	2.324905	2,189428	-0,169487
H	-2.592299	1.285131	-0.712898
O	-2.336149	0.460078	-1,145568
H	-2.905788	-0.236184	-0.790887
O	2,131387	-2.872512	-0.357997
H	2.273331	-3.778974	-0.085037
H	1,181801	-2.707931	-0.278447
O	-3.255975	-1.935212	0,124199
H	-2.324790	-2,189539	0,169142
H	-3.716252	-2.667962	-0.285343
H	2.905552	0.236389	0.791384
O	2.335930	-0.460002	1,145853
H	2.592141	-1.284945	0.713014

30

ω B97X\6-311++G(2d,2p)\
 State=1-A\HF=-765.2039963\ -764.958272\
 1_6_7

C	0.893860	-0.401820	-1.706040
C	0.224800	-0.628009	-0.392436
C	-0.224295	0.628486	0.393117
C	-0.893820	0.401907	1.706447
O	0.023387	-1.722959	0.084584
O	-0.022672	1.723583	-0.083418
O	2.665994	2.494012	-0.382515
O	-2.666058	-2.496646	0.378035

C	-0.935954	-0.291633	1.708350	O	2.642751	0,175701	1,113705
H	-1.843279	0.285090	1.521710	O	-2.644406	-0,174404	-1,113205
H	-0.278266	0.328801	2.318471	H	1.090243	-1.354011	-2,188968
H	-1,190119	-1.215470	2.218962	H	0.262064	0.235129	-2.325535
H	-1.621763	2.471526	0.490596	H	1.836175	0,123793	-1.542211
H	-2.897066	3.348193	0.469425	H	-1.835824	-0,124141	1.542269
O	-2.588845	2.442320	0.491903	H	-0.261936	-0.234745	2.326130
H	-2.827218	1.050308	-0.693661	H	-1.090941	1.353992	2,189273
O	-2.627598	0.215360	-1,150658	H	1.710615	2.483170	-0.528514
H	-3.037537	0.269774	-2.014352	H	3.073300	2.785632	-1,198078
H	-3.061548	-1.488426	-0.270237	H	2.857140	0.992589	0.630496
O	-3.081931	-2.348922	0,167693	H	3.048686	0.258107	1.977235
H	-2,171774	-2.650652	0,131265	H	-1.710448	-2.486565	0.522442
H	1.621714	-2.471589	-0.490465	H	-3.072195	-2.784384	1,195579
O	2.588806	-2.442640	-0.491915	H	-2.856144	-0.991043	-0.628316
H	2.896812	-3.348560	-0.468422	H	-3.050544	-0.260337	-1.976325
H	2.827437	-1.050165	0.692823	O	3.027707	-2.410219	-0,159110
O	2.627659	-0.215254	1,149862	H	2,122889	-2.720111	-0.081276
H	3.037800	-0.269575	2.013470	H	3.022514	-1.552470	0.285115
H	3.061542	1.488794	0.269610	O	-3.027205	2.410564	0,161410
O	3.081765	2.349490	-0,167929	H	-2,122745	2.721281	0.082798
H	2,171558	2.651051	-0,131291	H	-3.022108	1.553676	-0.284536

Annexe 5 : Complexe $C_4H_6O_2 : (H_2O)_8$

36
 $\omega B97X/6-311++G(2d,2p)\backslash$
 State=1-A\HF=-918,1228369\ -917.823650\
 I_8_0

C	-0.544031	1.555878	-1.074195
C	-0.532759	0.559027	0.034724
O	-1.296268	0.577323	0.977896
C	0.532302	-0.559719	-0.033820
C	0.543331	-1.556529	1.075121
O	1.296116	-0.577770	-0.976739
O	-3.539564	2.172536	0.402076
O	-4.344830	-0.269002	-0.787498
O	3.539757	-2.171677	-0.399916
O	4.346268	0.271148	0.786344
O	1.955034	1.421163	1.365253
O	-1.954525	-1.421504	-1.366275
H	-0.540273	1.032535	-2.029131
H	0.369345	2.151932	-1.027185
H	-1.414177	2.202489	-0.992513
H	0.542546	-1.032815	2.029894
H	-0.371500	-2.150484	1.030118
H	1.411963	-2.204996	0.992183
H	2.773677	-1.744616	-0.814480
H	4.010549	-2.635953	-1.092251
H	4.243374	-0.646590	0.489774
H	4.329576	0.789854	-0.030007
H	2.816322	0.948596	1.362321
H	1.913612	1.914098	2.185093
H	-2.773989	1.745394	0.817448
H	-4.012015	2.635408	1.094228
H	-4.241799	0.648460	-0.490102
H	-4.328969	-0.788320	0.028480
H	-2.815228	-0.947960	-1.363780
H	-1.912810	-1.913821	-2.186468
O	-3.046435	-1.876799	1.266052
H	-2.529024	-1.142080	1.610325
H	-2.617335	-2.075323	0.422924
O	3.045482	1.875692	-1.268275
H	2.529581	1.140495	-1.613754
H	2.615237	2.072867	-0.425433

36
 $\omega B97X/6-311++G(2d,2p)\backslash$
 State=1-A\HF=-918,1221866\ -917.823769\
 I_8_2

C	1,102721	-0.328386	1.593463
C	0.498076	-0.535583	0.246028
O	0.745887	-1.471110	-0.483299
C	-0.498114	0.535837	-0.246315
O	-0.745663	1.471551	0.482850
C	-1,102885	0.328538	-1.593658
O	-3,161616	2.643744	-0,170110
O	-4,165441	0,151054	0.614095
O	-2,105279	-1.438206	1.337768
O	3,160515	-2.644240	0,171206
O	4,165250	-0,151643	-0.613351
O	2,106052	1.438365	-1.338411

36
 $\omega B97X/6-311++G(2d,2p)\backslash$
 State=1-A\HF=-918,1224886\ -917.824346\
 I_8_1

C	-0.221328	1.656391	-1.039297
C	0.314805	0.328794	-0.624547
C	-0.314437	-0.330133	0.624464
C	0.221835	-1.657609	1.039363
O	1.212633	-0.240691	-1.207961
O	-1.212438	0.239185	1.207789
O	-3.040261	2.303276	0.559436
O	3.041633	-2.303310	-0.558986
O	4,189354	-0,174476	0.914844
O	-4,190164	0,176166	-0.914709
O	-3.402213	-1.810057	1.039166
O	-1.945429	-1.256782	-1.444261
O	1.944461	1.257079	1.443520
O	3.401845	1.811335	-1.038790
H	-3.476918	2.708033	1.309305
H	0.320951	2.017997	-1.908817
H	-1.284112	1.569276	-1.267441
H	-2.359338	1.714871	0.918010
H	-0,126427	2.361472	-0.213198
H	1.284512	-1.570131	1.267933
H	2.360135	-1.715772	-0.917888
H	3.478152	-2.708657	-1.308612
H	0,127643	-2.362750	0.213239
H	3.957526	-1.018173	0.495956
H	2.738712	0.678837	1.438029
H	4.321704	0.434118	0,173576
H	1.901493	1.655649	2.313178
H	-3.956837	1.019349	-0.495564
H	-4.322679	-0.432577	-0,173599
H	-2.739285	-0.678096	-1.439080
H	-1.903485	-1.656972	-2.313224
H	-2.837409	-1.209907	1.536112
H	-0.320740	-2.019405	1.908609
H	2.836992	1.211611	-1.536168
H	-2.872477	-2.028347	0.261610
H	2.871262	2.031110	-0.262228

36
 $\omega B97X/6-311++G(2d,2p)\backslash$
 State=1-A\HF=-918,1221866\ -917.823769\
 I_8_2

C	1,102721	-0.328386	1.593463
C	0.498076	-0.535583	0.246028
O	0.745887	-1.471110	-0.483299
C	-0.498114	0.535837	-0.246315
O	-0.745663	1.471551	0.482850
C	-1,102885	0.328538	-1.593658
O	-3,161616	2.643744	-0,170110
O	-4,165441	0,151054	0.614095
O	-2,105279	-1.438206	1.337768
O	3,160515	-2.644240	0,171206
O	4,165250	-0,151643	-0.613351
O	2,106052	1.438365	-1.338411

O 3.432194 2.089555 1.028603
O -3.431791 -2.089539 -1.028889
H -1.723814 1,180486 -1.861160
H -0.305517 0,182725 -2.321788
H -1.703438 -0.584463 -1.588317
H 1.722565 -1,180947 1.861521
H 0.305471 -0,181119 2.321414
H 1.704483 0.583840 1.587754
H -2.250764 2.427256 0.097261
H -3.404688 3.440522 0.301397
H -3.946841 1.046792 0.305057
H -4.286449 -0.396030 -0,171526
H -2.821392 -0.768019 1.280254
H -2,169598 -1.832661 2.207619
H -2.898071 -2.212789 -0.227716
H -3.720638 -2.957846 -1.308109
H 2.249967 -2.427009 -0.096733
H 3.404411 -3.439361 -0.302679
H 3.946280 -1.047084 -0.303735
H 4.286536 0.395893 0,171898
H 2.821751 0.767791 -1.280426
H 2,171002 1.832628 -2.208301
H 2.898593 2.212783 0.227352
H 3.720490 2.957934 1.308165

36

ωB97X\6-311++G(2d,2p)\
State=1-A\HF=-918,1216108\ -917.825208\
1_8_3

C -0.831432 -0.850039 -1.563083
C -0.582669 -0.485386 -0,138426
O -1.224116 -0.905335 0.800829
C 0.582595 0.485139 0,136780
O 1.224016 0.905134 -0.802454
C 0.831470 0.849730 1.561455
O 1.641216 -2.076241 0,195389
O -1.641483 2.075124 -0,197330
O 3.517816 2.307844 -0.265919
O 5.461189 0.430767 0,187408
O 4.378485 -2.061812 -0,174278
O -3.518290 -2.307249 0.263198
O -5.461660 -0.429267 -0,186905
O -4.377327 2.061527 0,182070
H 1.684496 1.520500 1.633743
H -0.064870 1.329321 1.954827
H 1.005107 -0.059057 2,136056
H -1.684659 -1.520542 -1.635477
H 0.064828 -1.329950 -1.956255
H -1.004665 0.058793 -2,137732
H 2.684690 1.855471 -0.505641
H 3.674778 2.961226 -0.947660
H 4.795912 1,128163 0.022913
H 5.835777 0.618575 1.047914
H 4.780379 -1,181847 -0.032364
H 4.717443 -2.370734 -1.014266
H 1.487020 -2.788146 0.816223
H 2.604018 -2.070549 0.036271
H -2.685083 -1.855214 0.503258
H -3.674794 -2.961871 0.943853
H -4.796591 -1,127069 -0.023349

O 3.432194 2.089555 1.028603
O -3.431791 -2.089539 -1.028889
H -1.723814 1,180486 -1.861160
H -0.305517 0,182725 -2.321788
H -1.703438 -0.584463 -1.588317
H 1.722565 -1,180947 1.861521
H 0.305471 -0,181119 2.321414
H 1.704483 0.583840 1.587754
H -2.250764 2.427256 0.097261
H -3.404688 3.440522 0.301397
H -3.946841 1.046792 0.305057
H -4.286449 -0.396030 -0,171526
H -2.821392 -0.768019 1.280254
H -2,169598 -1.832661 2.207619
H -2.898071 -2.212789 -0.227716
H -3.720638 -2.957846 -1.308109
H 2.249967 -2.427009 -0.096733
H 3.404411 -3.439361 -0.302679
H 3.946280 -1.047084 -0.303735
H 4.286536 0.395893 0,171898
H 2.821751 0.767791 -1.280426
H 2,171002 1.832628 -2.208301
H 2.898593 2.212783 0.227352
H 3.720490 2.957934 1.308165

36

ωB97X\6-311++G(2d,2p)\
State=1-A\HF=-918,1196554\ -917.823056\
1_8_4

C -1,120066 -0.068266 -1.612898
C -0.551565 -0.456343 -0.292052
C 0.551647 0.456345 0.291949
C 1,120197 0.068248 1.612759
O -0.897999 -1.427352 0.347739
O 0.897946 1.427456 -0.347776
O -3.456462 -2.206709 -0.383246
O -4.202303 0.350526 0.335434
O 3.456452 2.206999 0.382584
O 4.202952 -0.349997 -0.336337
O 1.974933 -1.565439 -1.342425
O -1.974714 1.564943 1.343636
H 1.859609 0.797638 1.934013
H 0.305401 0.002307 2.334663
H 1.561986 -0.929197 1.542093
H -1.859099 -0.797923 -1.934414
H -0.305257 -0.001646 -2.334716
H -1.562403 0.928930 -1.541984
H 2.526105 2,152917 0,104018
H 3.817179 3.004846 -0.004676
H 4.055148 0.578553 -0.076711
H 4.542921 -0.796816 0.439822
H 2.802259 -1,129339 -1.051557
H 2,146244 -1.904316 -2.221450
H -3.817454 -3.004512 0.003860
H -2.526171 -2,152859 -0,104474
H -4.054804 -0.578079 0.075832
H -4.541149 0.797687 -0.441022
H -2.801966 1,129033 1.052272
H -2,146690 1.904512 2.222265
O -1.488609 3.248566 -0.919431

H -5.835856 -0.615436 -1.047934
H -4.780092 1,182443 0.037269
H -4.714127 2.367121 1.024129
H -2.603772 2.069952 -0.035167
H -1.488490 2.788260 -0.817035

36

ωB97X\6-311++G(2d,2p)\
State=1-A\HF=-918,1195197\ -917.822638\
I_8_5

H -0.947340 -1.308548 1.745574
H -1.616470 0.264866 2.263361
H 0,134130 -0.060091 2.372686
C -0.773645 -0.234980 1.792623
C -0.545980 0.330749 0.433408
O -1,140716 1.297446 -0.004183
C 0.545996 -0.331451 -0.434277
O 1,140540 -1.298199 0.003373
C 0.773773 0.234265 -1.793491
H 0.947682 1.307799 -1.746492
H 1.616540 -0.265708 -2.264194
H -0,134015 0.059488 -2.373565
H -1.606099 -2.455136 -0.492325
O -1.762741 -1.634211 -0.975380
H -2.703236 -1.416581 -0.859879
H -4.315327 0.086076 -0.125758
O -4.406908 -0.795269 -0.529507
H -4.970162 -0.677417 -1.294366
O -3.834312 1.691206 0.569892
H -2.865977 1.674599 0.487842
H -4.029452 1.917949 1.479110
H 1.605549 2.455263 0.491672
O 1.762781 1.634308 0.974502
H 2.703420 1.417391 0.858858
H -0,155915 -4.391330 0.741609
O -0.488834 -3.495227 0.789201
H 0.269311 -2.911507 0.653874
O 4.408063 0.797000 0.529846
H 4.967584 0.679035 1.297438
H 4.316347 -0.084755 0,127024
O 3.834930 -1.690134 -0.567414
H 2.866477 -1.674703 -0.486745
H 4.031710 -1.918840 -1.475787
O 0.487411 3.494667 -0.789683
H -0.268978 2.908391 -0.655227
H 0,151638 4.389568 -0.739465

36

ωB97X\6-311++G(2d,2p)\
State=1-A\HF=-918,1194609\ -917.821774\
I_8_7

H 4,122190 -1.224690 -0.938835
H -0.610130 1,191574 -2.456735
O 3.745249 -0.654394 -1.626734
H 1.065268 1.030801 -1.867004
H 2.796832 -0.760265 -1.483032
C 0.074541 0.574600 -1.880997
H 0,157468 -0.415957 -2.327505
O 1.417075 -0.977929 0.054225
O 4,106050 -1.459881 1.090090

H -0.570856 3.019908 -1.082323
H -1.676783 2.836573 -0.064036
O 1.487613 -3.249130 0.920088
H 1.676090 -2.836887 0.064873
H 0.569943 -3.020143 1.082977

36

ωB97X\6-311++G(2d,2p)\
State=1-A\HF=-918,1194702\ -917.821232\
I_8_6

H -0,173722 -2,154768 -1.064736
C 0.711118 -1.736651 -0.581458
H 0.795799 -2,169710 0.413936
H 1.594511 -1.975735 -1,167592
C 0.543396 -0.258173 -0.481564
O 1.201269 0.544148 -1,112492
C -0.543402 0.258767 0.482444
O -1.201680 -0.543572 1,112907
C -0.711036 1.737230 0.582503
H -0.797785 2,169945 -0.412887
H -1.593333 1.976297 1,170292
H 0,174668 2,155741 1.063808
O 3.007458 2.324362 0.335970
H 3.705913 1.831200 -0,108342
H 2.250326 2.200997 -0.246665
H 2.339992 0.951847 1.595001
O 1.868588 0,163132 1.900888
H 2.490197 -0.560086 1.735356
H 2.924335 0,152968 -1.524947
O 3.883557 0.054457 -1.379163
H 4.286607 -0.054060 -2.241165
H 3.959118 -1,193663 0.025060
H 4.547678 -1.985563 1.213454
O 3.723540 -1.731202 0.798054
O -1.867991 -0,163265 -1.900585
H -2.339634 -0.951932 -1.594952
H -2.489813 0.559924 -1.735743
O -3.006733 -2.324739 -0.336057
H -3.705510 -1.831949 0,108160
H -2.249683 -2.200812 0.246564
O -3.884140 -0.054870 1.378233
H -4.287652 0.053784 2.240001
H -2.924940 -0,152733 1.524543
O -3.723869 1.730731 -0.798976
H -3.959625 1,192974 -0.026180
H -4.547900 1.984840 -1.214731

36

ωB97X\6-311++G(2d,2p)\
State=1-A\HF=-918,1181302\ -917.822545\
I_8_8

H -1.593808 0.843374 -1.605377
H -0.398357 -0.264908 -2.287871
C -1,193646 -0,170629 -1.550441
H -1.993536 -0.880853 -1.746341
C -0.634850 -0.395634 -0,186182
O -1,116342 -1,143903 0.638135
C 0.635436 0.395778 0,187503
O 1,117049 1,144043 -0.636775
H 0.398751 0.266676 2.289159

C	-0.417588	0.442082	-0.479210
O	-1.418123	0.980380	-0.059133
C	0.416376	-0.439845	0.474187
C	-0.075808	-0.572473	1.875983
H	-1.066649	-1.028438	1.862082
H	-2.790943	0.760020	1.481273
H	-4.120187	1.222322	0.945234
O	-3.738318	0.652661	1.630924
H	-0.158468	0.418037	2.322663
H	-4.078904	-0.784647	0.647061
O	-4.181579	-1.388754	-0.119712
H	-2.485014	-1.941123	-0.560252
H	-4.893556	-1.992008	0.094523
H	-1.379577	-2.964638	-0.913689
O	-1.530115	-2.040720	-0.715259
H	4.309850	-0.526533	1.216687
H	4.083190	0.782098	-0.641017
O	4.183858	1.385828	0.126323
H	4.896789	1.988765	-0.085603
H	2.485764	1.940426	0.559094
O	1.530390	2.042252	0.709633
H	1.381772	2.965539	0.912381
H	3.142818	-1.485188	1.036782
H	0.608730	-1.189643	2.451681
O	-4.112994	1.457752	-1.084044
H	-3.149572	1.485974	-1.036395
H	-4.314732	0.523829	-1.209672

36

ω B97X\6-311++G(2d,2p)\

State=1-A\HF=-918,1167469\ -917.819676\

1_8_9

H	-1.809876	0.449696	-1.484974
H	-0.345109	-0.018654	-2.347824
C	-1.077670	-0.345455	-1.609425
H	-1.568087	-1.255303	-1.945985
C	-0.341448	-0.603287	-0.338616
O	-0.245194	-1.698227	0.178132
C	0.341911	0.604070	0.339185
O	0.246154	1.698850	-0.177967
H	0.345288	0.018732	2.348337
C	1.077746	0.346456	1.610262
H	1.567315	1.256601	1.947252
H	1.810727	-0.448008	1.485836
O	2.044038	-0.329212	-1.847043
H	2.460236	-1.111287	-1.449169
H	2.644226	0.404530	-1.685625
H	2.068634	-2.497468	0.279185
O	2.923122	-2.392054	-0.148348
H	3.404913	-1.724214	0.363084
O	4.240082	-0.085374	0.909317
H	3.909785	0.724256	0.489894
H	5.195638	-0.036904	0.876427
H	3.402091	2.979539	-0.692410
O	3.035166	2.120396	-0.481818
H	2.083652	2.250638	-0.341175
H	-2.071771	2.499217	-0.278534
O	-2.925655	2.391987	0.149693
H	-3.407077	1.724076	-0.361978
H	-2.460571	1.110863	1.449238

C	1,193996	0,170867	1.551851
H	1.592731	-0.843644	1.607464
H	1.994790	0.880182	1.747340
H	0.865913	-2.881097	-0.516207
O	1.341843	-2,181704	-0.965580
H	2.215812	-2,161305	-0.538279
O	3.693803	-1.976118	0.520342
H	4.254747	-2.704666	0.784954
H	4.295960	-1.240836	0.285280
O	5.305801	0,134450	-0,138156
H	5.711277	0.092812	-1.004645
H	4.750610	0.938627	-0,150231
O	3.613541	2.274852	-0.303086
H	3.570361	3.010830	0.306635
H	2.701777	1.945417	-0.415485
H	-0.865218	2.879198	0.512583
O	-1.342072	2,182464	0.965097
H	-2.216539	2,162384	0.538795
O	-3.694749	1.976603	-0.519631
H	-4.256159	2.706068	-0.780733
H	-4.296518	1.240519	-0.286166
O	-5.306510	-0,136140	0,133709
H	-5.716109	-0.095258	0.998283
H	-4.750076	-0.939442	0,148258
H	-3.569169	-3.010605	-0.305622
O	-3.612611	-2.274627	0.304088
H	-2.700882	-1.945115	0.416676

36

ω B97X\6-311++G(2d,2p)\

State=1-A\HF=-918,1152487\ -917.819465\

1_8_10

C	-1,149353	-0,183156	-1.583333
C	-0.599668	0.372311	-0.315282
O	-1.023874	1.361520	0.244095
C	0.599609	-0.371885	0.315053
C	1,149785	0,183886	1.582752
O	1.023291	-1.361568	-0.243906
O	-3.678993	2,117633	-0.084870
O	-4,109459	-0.583586	0.010176
O	3.678230	-2,117983	0.085702
O	4,110729	0.582508	-0.010511
O	1.934717	1.634198	-1.297886
O	-1.934907	-1.635232	1.298599
H	-1.460735	-1.219168	-1.433753
H	-0.354829	-0,196032	-2.330954
H	-1.989261	0.417142	-1.922478
H	1.458120	1.220888	1.433993
H	0.356116	0,193794	2.331385
H	1.991589	-0.414660	1.920276
H	2.711129	-2.040198	0.026821
H	3.862451	-2.770751	0.760784
H	4,133347	-0.390380	0.049545
H	5.016699	0.887585	-0.043336
H	2.770268	1.288508	-0.926889
H	2,104875	1.807062	-2.223973
H	-2.711872	2.039690	-0.026549
H	-3.863532	2.769289	-0.760936
H	-4,133194	0.389267	-0.049555
H	-5.015044	-0.889700	0.044137

O	-2.043587	0.328759	1.846234	H	-2.769964	-1.288961	0.926862
H	-2.643422	-0.405251	1.684704	H	-2,104252	-1.802434	2.225874
O	-4.240129	0.084725	-0.909798	O	1.029190	3.556080	0.652147
H	-5,195689	0.034991	-0.879004	H	0,175116	3,146875	0.807834
H	-3.909720	-0.725093	-0.490857	H	1.384370	3.062531	-0.099263
O	-3.034146	-2,121147	0.480692	O	-1.029197	-3.554813	-0.653146
H	-3.400764	-2.980342	0.691596	H	-0,176149	-3,143092	-0.807909
H	-2.082459	-2.250934	0.340795	H	-1.385299	-3.064239	0.099745

Annexe 6 : Complexe $C_4H_6O_2 : (H_2O)_{10}$

42
 ω B97X\6-311++G(2d,2p)\
 State=1-A\HF=-1071.0458985\ -1070.693150\
 l_10_0

C	-0.536315	-1.820697	0.518936
C	-0.514356	-0.529328	-0.228569
C	0.514803	0.529551	0.228550
O	1.251397	0.267351	1,155047
O	-1.250695	-0.267161	-1,155288
C	0.536615	1.821018	-0.518828
O	2.004332	-1.044754	-1.660870
O	3.990379	0.770074	-1.656416
O	-2.003704	1.044552	1.660758
O	-3.990947	-0.769544	1.657256
O	3.673716	1.842404	0.927324
O	-3.673029	-1.841796	-0.925937
O	-3,112074	1.967572	-0.740410
O	3,111465	-1.968300	0.740234
H	-0.668790	-1.618290	1.582033
H	0.425425	-2.322834	0.402404
H	-1.337447	-2.456435	0,150448
H	0.669724	1.618724	-1.581877
H	-0.425332	2.322844	-0.402782
H	1.337401	2.456946	-0,149898
H	2.883894	1.382734	1.241164
H	4.401268	1.226649	1.090957
H	3.769725	1.371069	-0.923249
H	4.737410	0.279407	-1.289428
H	2.711679	-0.367603	-1.778383
H	1.845948	-1.434153	-2.521327
H	-2.883685	-1.381836	-1.240560
H	-4.401218	-1.226992	-1.090474
H	-3.770817	-1.369040	0.922636
H	-4.739340	-0.279254	1.292776
H	-2.711596	0.368108	1.778603
H	-1.845127	1.434290	2.521031
H	-2.520332	1.430996	-1.278733
H	-2.762644	1.851855	0,159793
H	2.520370	-1.431623	1.279178
H	2.761351	-1.852113	-0,159685
O	-5.385512	0.454471	-0.549058
H	-6,188257	0.853092	-0.885046
H	-4.663882	1,103587	-0.683092
O	5.384485	-0.455396	0.547371
H	6,188060	-0.854290	0.881039
H	4.663222	-1,104883	0.681861

42
 ω B97X\6-311++G(2d,2p)\
 State=1-A\HF=-1071.0357381\ -1070.686362\
 l_10_2

H	1.709157	-1,133595	1.899516
C	1.210233	-0.242541	1.527154
H	1.949061	0.525536	1.298668
H	0.531587	0,153318	2.282682
C	0.404402	-0.574465	0.318308
O	0.337926	-1.682752	-0,176772

42
 ω B97X\6-311++G(2d,2p)\
 State=1-A\HF=-1071.0411279\ -1070.691503\
 l_10_1

C	-1.435806	-0,194317	1.331538
C	-0.773043	-0.018627	0.006532
O	-1.358387	0.066376	-1.052897
C	0.772902	0.018512	-0.006640
O	1.358218	-0.066369	1.052807
C	1.435528	0,194446	-1.331671
O	3.859470	1.302739	0.713971
O	2.317923	3.256264	-0.378225
O	-0.223795	2.799423	0.564680
O	-3.859437	-1.303104	-0.714061
O	-2.317855	-3.255973	0.378769
O	0.223957	-2.799500	-0.564120
O	-2.754419	2.661160	-0.703654
O	2.754692	-2.660967	0.703630
H	2.446571	-0.205600	-1.309272
H	0.840889	-0.260562	-2,119270
H	1.491897	1.267987	-1.536027
H	-2.446746	0.206008	1.309002
H	-0.841078	0.260565	2,119148
H	-1.492551	-1.267827	1.535948
H	3,108955	0.819569	1.085115
H	4.307419	0.626318	0,180325
H	2.978940	2.615734	-0.034487
H	2.755669	4,105232	-0.434049
H	0.653263	3.062295	0.220633
H	-0,180505	2.939177	1.511335
H	-4.307399	-0.626680	-0,180396
H	-3,109051	-0.819881	-1.085391
H	-2.978903	-2.615486	0.034937
H	-2.755585	-4,105012	0.433840
H	-0.653073	-3.062332	-0.219919
H	0,180040	-2.939180	-1.510775
H	2.490238	-1.991303	1.340482
H	1.926837	-2.872526	0.241950
H	-1.926853	2.872872	-0.241560
H	-2.489530	1.991244	-1.340052
O	4.568889	-1.079752	-0.652852
H	3.988748	-1.737599	-0.219988
H	5.429174	-1.491045	-0.734475
O	-4.568918	1.079644	0.652130
H	-3.988450	1.737282	0.219350
H	-5.429116	1.491127	0.733613

42
 ω B97X\6-311++G(2d,2p)\
 State=1-A\HF=-1071.0284836\ -1070.680650\
 l_10_3

C	1.240952	-0.213854	1.508034
C	0.577411	-0.470948	0,197202
O	0.883117	-1.364417	-0.564666
C	-0.577068	0.470734	-0,197567
O	-0.882732	1.364263	0.564249
C	-1.240666	0.213602	-1.508353

C -0.404210 0.574223 -0.317899
 O -0.337527 1.682539 0.177064
 C -1.210130 0.242332 -1.526705
 H -1.709411 1.133307 -1.898776
 H -1.948615 -0.526120 -1.298425
 H -0.531354 -0.153000 -2.282409
 H -1.524622 -2.808787 -0.256268
 O -2.347648 -2.971414 0.215122
 H -3.043057 -2.555782 -0.317203
 O -4.253431 -1.289769 -1.039363
 H -5.106023 -1.500447 -1.418997
 O -4.224066 0.936269 0.656039
 H -3.765297 1.747513 0.352642
 H -4.876892 1.216083 1.298461
 H -2.771878 3.660773 -0.801023
 O -2.710620 3.079690 -0.043066
 H -1.796829 2.741178 -0.020801
 H 1.524462 2.809319 0.255337
 H 3.042941 2.556026 0.316544
 O 2.347624 2.971648 -0.215894
 O 4.253219 1.289842 1.038726
 H 5.105655 1.500333 1.418809
 H 4.379491 0.504330 0.480392
 O 4.223849 -0.936187 -0.656380
 H 4.876605 -1.216202 -1.298790
 H 3.765313 -1.747354 -0.352508
 H 2.772113 -3.660750 0.802122
 O 2.710708 -3.079727 0.044135
 H 1.796858 -2.741379 0.021885
 H -2.151183 -1.500295 1.384475
 O -1.949076 -0.606050 1.707248
 H -2.738478 -0.084714 1.516725
 H 2.151190 1.500510 -1.385000
 O 1.948888 0.606197 -1.707501
 H 2.738239 0.084800 -1.516954
 H -4.379575 -0.504185 -0.481114

42

ω B97X\6-311++G(2d,2p)\
 State=1-A\HF=-1071.0279128\ -1070.679627\
 I_10_4

H 2.112417 0.521322 -1.094895
 C 1.436394 -0.309614 -1.306512
 H 2.017414 -1.206989 -1.503975
 H 0.828531 -0.049153 -2.170394
 C 0.549521 -0.525686 -0.126264
 O 0.652310 -1.461822 0.640886
 C -0.549521 0.526261 0.126698
 O -0.652603 1.462371 -0.640415
 H -2.112153 -0.521215 1.095213
 C -1.436411 0.309928 1.306936
 H -2.017704 1.207121 1.504376
 H -0.828603 0.049542 2.170872
 H -2.189050 2.430047 -0.496735
 O -3.079277 2.786928 -0.327174
 H -3.240842 3.453743 -0.994660
 H -4.288935 1.567641 0.088647
 H -5.180412 1.092546 1.259486
 O -4.889603 0.853739 0.379350
 H -4.330750 -0.761122 0.023484

O -1.641700 -1.703512 1.259406
 O 1.641701 1.703803 -1.259900
 O -3.033966 2.940979 0.000200
 O -5.150015 1.263999 -0.202750
 O -4.499763 -1.162632 0.784283
 O 3.034336 -2.940992 -0.000195
 O 5.150195 -1.263819 0.202959
 O 4.499509 1.162847 -0.783691
 O 3.068995 2.763883 1.001325
 O -3.070080 -2.764077 -1.000880
 H -2.013552 0.958578 -1.685369
 H -0.485397 0.262241 -2.292174
 H -1.667526 -0.791194 -1.517440
 H 2.014002 -0.958683 1.684962
 H 0.485670 -0.262809 2.291824
 H 1.667572 0.791041 1.517288
 H -2.229663 2.426399 0.218178
 H -3.038764 3.697476 0.586290
 H -4.418005 1.908715 -0.101815
 H -5.412968 1.307269 -1.122224
 H -4.745412 -0.282685 0.422297
 H -5.172146 -1.385451 1.428250
 H -3.758366 -2.323068 -0.476975
 H -3.458594 -3.565430 -1.350298
 H -1.766427 -2.340775 0.545557
 H -2.529847 -1.347600 1.384254
 H 2.230012 -2.426463 -0.218167
 H 3.039369 -3.697473 -0.586284
 H 4.418294 -1.908662 0.101992
 H 5.413206 -1.307164 1.122415
 H 4.745229 0.282859 -0.421851
 H 5.171925 1.385968 -1.427509
 H 3.757517 2.323011 0.477616
 H 3.457266 3.565309 1.350851
 H 2.529847 1.347698 -1.384270
 H 1.766222 2.341079 -0.546017

42

ω B97X\6-311++G(2d,2p)\
 State=1-A\HF=-1071.0234105\ -1070.674592\
 I_10_5

C -0.021819 -1.929804 -0.412461
 C 0.364949 -0.644005 0.230891
 C -0.364769 0.644018 -0.230283
 O -1.203189 0.548793 -1.105467
 O 1.203772 -0.548618 1.105664
 C 0.021618 1.929685 0.413538
 O -2.156509 -0.041938 1.837851
 O -4.188715 1.486138 0.877196
 O 2.156143 0.040966 -1.838305
 O 4.188897 -1.486317 -0.877665
 O -2.860389 2.812157 -1.202109
 O 2.860929 -2.812022 1.201867
 O 3.528485 1.162655 0.355866
 O -3.528482 -1.162025 -0.357889
 H -0.228033 -1.781409 -1.469438
 H -0.937964 -2.309301 0.048519
 H 0.762070 -2.669904 -0.268931
 H 0.226809 1.781125 1.470694
 H 0.938332 2.309046 -0.046440

O	-3.957354	-1.627925	-0.238677	H	-0.761972	2.669960	0.269318
H	-4.687985	-2.132126	-0.598907	H	-2.259154	2.077559	-1.403844
H	-2.359426	-1.352363	-1.530629	H	-3.176639	3.158538	-2.036288
O	-1.428484	-1.549432	-1.691134	H	-3.853873	2.104043	0.206603
H	-1.316192	-2.381882	-1.210827	H	-4.484107	0.722744	0.367536
H	2.188955	-2.429375	0.497791	H	-2.833693	0.650708	1.680363
H	3.240200	-3.452751	0.997431	H	-2.150730	-0.219411	2.778739
O	3.079057	-2.786886	0.328898	H	2.259630	-2.077576	1.403962
H	4.288803	-1.568295	-0.088402	H	3.177566	-3.158497	2.035861
O	4.889282	-0.854446	-0.379616	H	3.854092	-2.103682	-0.206534
H	5.179471	-1.093280	-1.259946	H	4.484715	-0.722680	-0.368626
O	3.957599	1.627386	0.238148	H	2.833453	-0.651574	-1.680874
H	4.331022	0.760535	-0.023818	H	2.149623	0.217847	-2.779298
H	4.688238	2.131874	0.597954	H	2.920030	0.767657	0.990565
H	2.359837	1.352640	1.529574	H	3.077451	1.025503	-0.493531
O	1.428915	1.549647	1.690409	H	-2.919134	-0.766636	-0.991495
H	1.316595	2.382369	1.210604	H	-3.078138	-1.026246	0.492077
H	2.515887	2.823982	-0.562444	O	2.712456	3.853343	0.515157
O	1.701037	3.342974	-0.552184	H	3.371936	4.544051	0.459646
H	1.039536	2.798996	-0.990592	H	3.199227	3.015509	0.530676
O	-1.700792	-3.343196	0.550802	O	-2.713219	-3.852899	-0.513089
H	-1.039731	-2.799564	0.990319	H	-3.372978	-4.543562	-0.460442
H	-2.515717	-2.824270	0.560991	H	-3.199854	-3.015039	-0.531538

Annexe 7 : Complexe $C_4H_6O_2 : (H_2O)_{12}$

48
 $\omega B97X/6-311++G(2d,2p)\backslash$
 State=1-A\HF=-1223.9643006\ -1223.560277\
 l_12_0

C	-0.838392	-1.738819	0.384999
C	-0.605384	-0.411203	-0.251399
O	-1.291668	0.051429	-1,138384
C	0.605062	0.411475	0.254330
C	0.838022	1.739129	-0.381963
O	1.291409	-0.051392	1,141132
O	-1.839076	1,129705	1.798923
O	-4.205716	-0,123014	1.737688
O	-2.624915	2.570045	-0.448288
O	-5.066798	1.417063	-0.522256
O	-3.954111	-0.890823	-1.790708
O	1.838818	-1,128478	-1.797341
O	4.206641	0,122824	-1.741460
O	2.625283	-2.570438	0.448196
O	5.066931	-1.416375	0.519562
O	3.954251	0.890965	1.790430
H	-0.737828	-1.649644	1.465548
H	-0.065515	-2.431303	0.042597
H	-1.820527	-2,126769	0,125736
H	0.737681	1.649920	-1.462546
H	0.064966	2.431496	-0.039757
H	1.820134	2,127087	-0,122668
H	3.024686	0.633222	1.710850
H	4.453413	0,107963	1.512737
H	4.225540	1.037476	-1.410158
H	4.701582	-0.390593	-1.086450
H	2.680167	-0.614385	-1.858363
H	1.627590	-1.412561	-2.687188
H	-3.024768	-0.632889	-1.708741
H	-4.454292	-0,108025	-1.514314
H	-4.224921	-1.038005	1.407377
H	-4.700669	0.390005	1.082365
H	-2.680186	0.614938	1.857919
H	-1.628613	1.411270	2.689753
H	-2,123182	2.019773	-1.059740
H	-2.338272	2.249035	0.425969
H	2,124583	-2.023206	1.063115
H	2.336775	-2.245846	-0.424198
H	-5.807448	1.987398	-0.728391
H	-4.255120	1.971799	-0.537421
H	5.807572	-1.986230	0.727071
H	4.255334	-1.971201	0.535576
O	-4,167695	-2.548062	0.345593
H	-4.843829	-3.224040	0.307811
H	-4,182744	-2.075348	-0.513383
O	4,167445	2.546359	-0.347854
H	4.843214	3.222703	-0.310057
H	4,182426	2.074023	0.511290

48
 $\omega B97X/6-311++G(2d,2p)\backslash$
 State=1-A\HF=-1223.9511815\ -1223.548359\
 l_12_0

48
 $\omega B97X/6-311++G(2d,2p)\backslash$
 State=1-A\HF=-1223.9546059\ -1223.551540\
 l_12_1

C	0,174923	0.739004	1.814897
C	0.502224	0.432746	0.394250
O	1.506408	0.820063	-0,165871
C	-0.502330	-0.434129	-0.395185
C	-0,175148	-0.739956	-1.815993
O	-1.506335	-0.821890	0,164936
O	4.033348	-2.290411	0,108468
O	5.474884	-0.387912	1.277409
O	3.520199	-0.310547	-1.872158
O	5.573254	1.286213	-1.042657
O	3.816993	1.868608	1,192272
O	-4.032947	2.290440	-0,110617
O	-5.476481	0.387472	-1.276556
O	-3.517504	0.313135	1.871752
O	-5.572584	-1.283489	1.045809
O	-3.819307	-1.869404	-1,190376
H	0.042038	-0,197242	2.356437
H	-0.765097	1.289919	1.859010
H	0.974919	1.323904	2.261828
H	-0.043622	0,196486	-2.357527
H	0.765476	-1.289762	-1.860591
H	-0.974715	-1.325685	-2.262609
H	-2.983139	-1.612105	-0.777461
H	-4.403673	-2.067769	-0.446938
H	-4.838585	-0.299658	-1.541334
H	-5.919652	-0.033939	-0.527616
H	-4.596599	1.649105	-0.614944
H	-4.532833	3,103612	-0.036116
H	2.981295	1.611638	0.778157
H	4.401965	2.068589	0.449748
H	4.836394	0.298731	1.542012
H	5.919015	0.034480	0.529591
H	4.596587	-1.649440	0.613717
H	4.532644	-3,104002	0.034611
H	2.736844	0.089467	-1.471310
H	3.682917	-1,110869	-1.348519
H	-2.734785	-0.087700	1.470458
H	-3.680697	1,112720	1.347105
H	6.094216	1.678782	-1.742844
H	4.874504	0.746604	-1.471226
H	-6.093055	-1.674693	1.747127
H	-4.872847	-0.744011	1.472892
O	-1.318037	2,158967	-0.747510
H	-2.270485	2.295758	-0.607016
H	-0.975750	2.977457	-1,106542
O	1.318287	-2,160094	0.746646
H	2.270743	-2.296091	0.605576
H	0.976541	-2.979482	1,104149

48
 $\omega B97X/6-311++G(2d,2p)\backslash$
 State=1-A\HF=-1223.9507473\ -1223.9507473\
 l_12_1

1_12_2

C	0.723293	-1.085310	1.474253
C	0.517314	0.081547	0.568079
O	1,111866	1,135173	0.668029
C	-0.517255	-0.082950	-0.568451
C	-0.723319	1.083880	-1.474652
O	-1,111639	-1,136656	-0.668454
O	2,112497	-0.844563	-1.578590
O	4,163794	-1.216385	0.303580
O	2.866760	1.835859	-1.593982
O	5.208795	1.397137	-0.242652
O	3.595144	0.813842	2.078708
O	-2,112047	0.844878	1.578557
O	-4,163585	1.217533	-0.303752
O	-2.867910	-1.835160	1.594261
O	-5.209911	-1.395557	0.243556
O	-3.595823	-0.814392	-2.077455
H	1.016645	-1.957354	0.884442
H	-0.215601	-1.327457	1.973588
H	1.485681	-0.853463	2.214101
H	-1.015875	1.956228	-0.884920
H	0.215410	1.325342	-1.974644
H	-1.486236	0.852168	-2.213994
H	-2.732911	-1,113052	-1.756823
H	-4.242808	-1.297473	-1.545235
H	-3.902723	0.683551	-1.080685
H	-4.867276	0.684844	0.087967
H	-2.820911	0.969244	0.920673
H	-1.915861	1.741053	1.867311
H	2.731947	1,111256	1.757676
H	4.241615	1.297493	1.546403
H	3.903101	-0.683264	1.081198
H	4.867628	-0.683408	-0.087578
H	2.821191	-0.968269	-0.920354
H	1.917463	-1.740998	-1.867348
H	2.224727	1.982552	-0.889152
H	2.637336	0.954561	-1.927141
H	-2.226728	-1.984165	0.889167
H	-2.636468	-0.953849	1.925992
H	5.938204	1.954459	-0.514198
H	4.442062	1.640709	-0.803042
H	-5.940124	-1.951475	0.515826
H	-4.443520	-1.639393	0.804299
O	2.606792	-3.437350	-0.409105
H	2.861318	-4.356624	-0.333191
H	3.345479	-2.916672	-0.062167
O	-2.604740	3.437774	0.407792
H	-2.859553	4.356886	0.330929
H	-3.343349	2.916499	0.061577

48

ωB97X\6-311++G(2d,2p)\
State=1-A\HF=-1223.9497421\ -1223.548678\

1_12_4

C	-1.397726	-0.353534	-1.340402
C	-0.771120	-0.061304	-0.021716
C	0.771310	0.061389	0.021785
C	1.397484	0.353969	1.340640
O	-1.393981	0,113540	1.008831
O	1.394325	-0,113182	-1.008676

1_12_3

C	-0.546810	0.574793	1.800171
C	0.494892	0.504343	0.312483
O	1,168479	1,197417	-0.425930
C	-0.494203	-0.504920	-0.312928
C	-0.546108	-0.575530	-1.800602
O	-1,167770	-1,197907	0.425556
O	1.958717	-1.832555	0.004335
O	4.016791	-1.021859	1.600416
O	3,101899	-0.435090	-2.066702
O	5.379278	0,166361	-0.679872
O	3.677258	1.749150	0.987230
O	-1.957895	1.831381	-0.004904
O	-4.016566	1.022640	-1.600947
O	-3,102640	0.434626	2.065840
O	-5.381177	-0,165019	0.679743
O	-3.677764	-1.747261	-0.986238
H	0.672574	-0.426410	2.210676
H	-0.405461	0.963019	2,167677
H	1.359568	1.223127	2,118383
H	-0.670514	0.425669	-2.211483
H	0.405721	-0.965175	-2,167807
H	-1.359639	-1.222958	-2,118691
H	-2.895962	-1.708048	-0.422412
H	-4.413728	-1.504685	-0.405504
H	-3.805216	0.079694	-1.692884
H	-4.749281	1.003772	-0.972793
H	-2.662171	1.703920	-0.673525
H	-1.532723	2.689289	-0,151004
H	2.895608	1.709086	0.423250
H	4.413379	1.506139	0.406893
H	3.804490	-0.079421	1.694783
H	4.748262	-1.000648	0.970811
H	2.662592	-1.704404	0.673219
H	1.533468	-2.690294	0,151248
H	2.523992	0.329750	-1.990898
H	2.717414	-1.078216	-1.440825
H	-2.526438	-0.331919	1.994892
H	-2.715108	1.074735	1.438698
H	6,185038	0.222393	-1,193423
H	4.656412	-0.060704	-1.301660
H	-6,186435	-0.222369	1,193935
H	-4.657974	0.061914	1.301146
O	0.061865	-3.847434	0.402743
H	-0.651956	-3.201278	0.431184
H	-0.252182	-4.574255	-0,136087
O	-0.061323	3.847154	-0.401431
H	0.652230	3.200742	-0.430659
H	0.252490	4.572581	0,139402

48

ωB97X\6-311++G(2d,2p)\
State=1-A\HF=-1223.9448172\ -1223.9448172\

1_12_5

C	-1.320160	0,154477	1.448708
C	-0.528543	0.509125	0.237097
C	0.529034	-0.507794	-0.236913
C	1.320589	-0,153233	-1.448580
O	-0.656821	1.548254	-0.380618
O	0.657260	-1.546913	0.380823

O	4.023979	-1.037786	-0.268913	O	2.718141	-3.222684	-0.348838
O	2.666407	-2.685990	1.472764	O	5.030425	-1.869664	0.079055
O	0,150821	-2.788615	0.263829	O	4.508877	0.620666	0.962032
O	-2.496979	-2.774372	1,139146	O	1.719843	1.227325	1.610871
O	-4.458244	-1.653706	-0.448375	O	3.889927	2.320930	-1,145208
O	-4.023530	1.037230	0.268116	O	1.528314	3.474123	-0,133662
O	-2.667020	2.684584	-1.474728	H	1.994028	-0.967563	-1.706148
O	-0,151841	2.789601	-0.264756	H	0.623539	0.032262	-2.265940
O	2.497077	2.775051	-1,137209	H	1.889392	0.761273	-1.275186
O	4.457988	1.652514	0.450034	H	-1.992773	0.969262	1.706977
H	2.454467	0.574460	1.224004	H	-0.623239	-0.032442	2.265838
H	0.891482	1,181889	1.833380	H	-1.889946	-0.759305	1.274600
H	1.280089	-0.529876	1.972943	H	1.946604	-2.688515	-0.081085
H	-2.453173	-0.580814	-1.222570	H	2.520155	-4,128041	-0,109222
H	-0.887360	-1,176041	-1.837515	H	4.223309	-2.414882	-0.024055
H	-1.287610	0.533833	-1.969226	H	5.483330	-1.918286	-0.763170
H	3.222076	-0.717067	-0.702306	H	4.702525	-0.293560	0.653519
H	4.434971	-0.216250	0.046124	H	5,102014	0.791942	1.694323
H	3.259171	-2,134174	0.921917	H	4.230075	1.777288	-0.412714
H	3,182421	-3.440301	1.756464	H	4.645588	2.751390	-1.544252
H	0.977928	-2.880156	0.769291	H	0.837378	2.979179	-0.585481
H	0.402612	-2.948276	-0.658226	H	2.351885	3.238877	-0.588922
H	-4.434167	0.215249	-0.046206	H	1.691570	2,110297	1.207505
H	-3.221492	0.717252	0.701822	H	2.636655	0.939021	1.516263
H	-3.259660	2,133058	-0.923413	O	-2.719893	3.222071	0.347459
H	-3,183474	3.438057	-1.759845	H	-1.947690	2.688613	0.080191
H	-0.978742	2.880532	-0.770629	H	-2.523312	4,127349	0,106374
H	-0.404148	2.949517	0.657112	O	-5.031559	1.867813	-0.079994
H	2.392331	2.078838	-1.788787	H	-4.224458	2.413088	0.023017
H	1.593960	2.921392	-0.801436	H	-5.484443	1.916523	0.762237
H	-1.594367	-2.920497	0.801900	O	-4.509089	-0.622571	-0.962263
H	-2.391488	-2.077463	1.789863	H	-4.703286	0.291617	-0.653977
H	3.790030	2,146436	-0.065840	H	-5,102229	-0.794468	-1.694407
H	5.218691	2.227392	0.528790	O	-3.889429	-2.321190	1,146037
H	-3.790631	-2,147500	0.068093	H	-4.229783	-1.778248	0.413114
H	-5.219088	-2.228364	-0.527307	H	-4.645078	-2.750599	1.546231
O	-1.017130	2.564240	2.426856	O	-1.719399	-1.226779	-1.610777
H	-1.783137	2.986229	2.817816	H	-2.636434	-0.939074	-1.516603
H	-1.273717	1.653263	2.235272	H	-1.690686	-2,109478	-1.206897
O	1.018382	-2.563673	-2.427153	O	-1.526855	-3.472989	0,134946
H	1.784993	-2.986356	-2.816195	H	-0.837066	-2.976935	0.587325
H	1.275308	-1.652867	-2.235262	H	-2.351065	-3.239173	0.589777

Bibliographie

- (1) Carcabal, P.; Jockusch, R. A.; Hunig, I.; Snoek, L. C.; Kroemer, R. T.; Davis, B. G.; Gamblin, D. P.; Compagnon, I.; Oomens, J.; Simons, J. P. Hydrogen Bonding and Cooperativity in Isolated and Hydrated Sugars: Mannose, Galactose, Glucose, and Lactose. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11414–11425.
- (2) Latimer, W. M.; Rodebush, W. H. Polarity and Ionization from the Standpoint of the Lewis Theory of Valence. *J. Am. Chem. Soc.* **1920**, *42*, 1419–1433.
- (3) Bernal, J. D.; Fowler, R. H. A Theory of Water and Ionic Solution, with Particular Reference to Hydrogen and Hydroxyl Ions. *J. Chem. Phys.* **1933**, *1*, 515–548.
- (4) The Hydrogen Bond: Pimentel, George, C.: Free Download & Streaming <https://archive.org/details/hydrogenbond031051mbp> (accessed Jul 7, 2015).
- (5) Bertie, J. E.; Millen, D. J. 79. Hydrogen Bonding in Gaseous Mixtures. Part I. Infrared Spectra of Ether–hydrogen Chloride Systems. *J. Chem. Soc. Resumed* **1965**, 497–503.
- (6) Arnold, J.; Millen, D. J. 80. Hydrogen Bonding in Gaseous Mixtures. Part II. Infrared Spectra of Ether–hydrogen Fluoride Systems. *J. Chem. Soc. Resumed* **1965**, 503–509.
- (7) Chalasinski, G.; Szczesniak, M. M. State of the Art and Challenges of the Ab Initio Theory of Intermolecular Interactions. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 4227–4252.
- (8) Jeffrey, G. A.; Saenger, W. *Hydrogen Bonding in Biological Structures*; Springer Science & Business Media, 2012.
- (9) Koch, U.; Popelier, P. Characterization of C-H-O Hydrogen-Bonds on the Basis of the Charge-Density. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9747–9754.
- (10) Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*; Clarendon Press, 1994.
- (11) Alikhani, M. E.; Fuster, F.; Silvi, B. What Can Tell the Topological Analysis of ELF on Hydrogen Bonding? *Struct. Chem.* **2005**, *16*, 203–210.
- (12) Arunan, E.; Desiraju, G. R.; Klein, R. A.; Sadlej, J.; Scheiner, S.; Alkorta, I.; Clary, D. C.; Crabtree, R. H.; Dannenberg, J. J.; Hobza, P.; *et al.* Definition of the Hydrogen Bond (IUPAC Recommendations 2011). *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*.
- (13) Daniel, J. S.; Solomon, S.; Sanders, R. W.; Portmann, R. W.; Miller, D. C.; Madsen, W. Implications for Water Monomer and Dimer Solar Absorption from Observations at Boulder, Colorado. *J. Geophys. Res.-Atmospheres* **1999**, *104*, 16785–16791.
- (14) Pfeilsticker, K.; Lotter, A.; Peters, C.; Bosch, H. Atmospheric Detection of Water Dimers via near-Infrared Absorption. *Science* **2003**, *300*, 2078–2080.
- (15) Vaida, V.; Headrick, J. E. Physicochemical Properties of Hydrated Complexes in the Earth's Atmosphere. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 5401–5412.
- (16) Vaida, V.; Kjaergaard, H. G.; Feierabend, K. J. Hydrated Complexes: Relevance to Atmospheric Chemistry and Climate. *Int. Rev. Phys. Chem.* **2003**, *22*, 203–219.
- (17) Vaida, V. Perspective: Water Cluster Mediated Atmospheric Chemistry. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 020901.
- (18) Murphy, D. M.; Thomson, D. S.; Mahoney, T. M. J. In Situ Measurements of Organics, Meteoritic Material, Mercury, and Other Elements in Aerosols at 5 to 19 Kilometers. *Science* **1998**, *282*, 1664–1669.
- (19) Tretyakov, M. Y.; Serov, E. A.; Koshelev, M. A.; Parshin, V. V.; Krupnov, A. F. Water Dimer Rotationally Resolved Millimeter-Wave Spectrum Observation at Room Temperature. *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *110*, 093001.
- (20) Bouteiller, Y.; Tremblay, B.; Perchard, J. P. The Vibrational Spectrum of the Water Dimer: Comparison between Anharmonic Ab Initio Calculations and Neon Matrix Infrared Data between 14,000 and 90cm⁻¹. *Chem. Phys.* **2011**, *386*, 29–40.

- (21) Tremblay, B.; Madebène, B.; Alikhani, M. E.; Perchard, J. P. The Vibrational Spectrum of the Water Trimer: Comparison between Anharmonic Ab Initio Calculations and Neon Matrix Infrared Data between 11,000 and 90cm⁻¹. *Chem. Phys.* **2010**, *378*, 27–36.
- (22) Dozova, N.; Krim, L.; Alikhani, M. E.; Lacombe, N. Vibrational Spectra and Structure of CH₃Cl: H₂O, CH₃Cl: HDO, and CH₃Cl: Complexes. IR Matrix Isolation and Ab Initio Calculations. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 10273–10279.
- (23) Cirtog, M. *Caractérisation des complexes hydratés d'intérêt atmosphérique par spectroscopie infrarouge en phase gazeuse*; 2011.
- (24) Klöpffer, W.; Wagner, B. O. *Atmospheric Degradation of Organic Substances: Persistence, Transport Potential, Spatial Range*; John Wiley & Sons, 2008.
- (25) Calvert, J.; Mellouki, A.; Orlando, J.; Pilling, M.; Wallington, T. *Mechanisms of Atmospheric Oxidation of the Oxygenates*; Oxford University Press, USA, 2011.
- (26) Li, Y. M.; Francisco, J. S. An Ab Initio Molecular Orbital Study of the Mechanism for the Gas-Phase Water-Mediated Decomposition and the Formation of Hydrates of Peroxyacetyl Nitrate (PAN). *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12144–12146.
- (27) Buszek, R. J.; Francisco, J. S.; Anglada, J. M. Water Effects on Atmospheric Reactions. *Int. Rev. Phys. Chem.* **2011**, *30*, 335–369.
- (28) Klotz, B.; Graedler, F.; Sorensen, S.; Barnes, I.; Becker, K. H. A Kinetic Study of the Atmospheric Photolysis of Alpha-Dicarbonyls. *Int. J. Chem. Kinet.* **2001**, *33*, 9–20.
- (29) Aloisio, S.; Francisco, J. S. The Role of Complexes of Water and Carbonyl Containing Molecules in the Atmosphere. *Phys. Chem. Earth Part C-Sol.-Terrestrial Planet. Sci.* **2000**, *25*, 245–253.
- (30) Mucha, M.; Mielke, Z. Complexes of Atmospheric A-Dicarbonyls with Water: FTIR Matrix Isolation and Theoretical Study. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 2398–2406.
- (31) Favero, L. B.; Caminati, W. Hydrated Complexes of Atmospheric Interest: Rotational Spectrum of Diacetyl–Water[†]. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 14308–14311.
- (32) Schrodinger, E. Quantisation as an eigen value problem. *Ann. Phys.* **1926**, *79*, 361–U8.
- (33) Born, M.; Oppenheimer, R. Quantum theory of molecules. *Ann. Phys.* **1927**, *84*, 0457–0484.
- (34) Hartree, D. R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field Part I Theory and Methods. *Proc. Camb. Philos. Soc.* **1928**, *24*, 89–110.
- (35) Fock, V. Approximation method for the solution of the quantum mechanical multibody problems. *Z. Phys.* **1930**, *61*, 126–148.
- (36) Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*; Courier Corporation, 1989.
- (37) Moller, C.; Plesset, M. S. Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 0618–0622.
- (38) Asselin, P.; Madebene, B.; Soulard, P.; Reinhardt, P.; Alikhani, M. E. Evidence of an Isomeric Pair in Furan ... HCl: Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Ab Initio Calculations. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 244301.
- (39) Cizek, J. On Correlation Problem in Atomic and Molecular Systems . Calculation of Wavefunction Components in Ursell-Type Expansion Using Quantum-Field Theoretical Methods. *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 4256 – &.
- (40) Bartlett, R. J. Coupled-Cluster Approach to Molecular Structure and Spectra: A Step toward Predictive Quantum Chemistry. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 1697–1708.
- (41) Garden, A. L.; Lane, J. R.; Kjaergaard, H. G. Counterpoise Corrected Geometries of Hydrated Complexes. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 144317.
- (42) Weimann, M.; Farnik, M.; Suhm, M. A. A First Glimpse at the Acidic Proton Vibrations in HCl-Water Clusters via Supersonic Jet FTIR Spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 3933–3937.

- (43) Adler, T. B.; Knizia, G.; Werner, H.-J. A Simple and Efficient CCSD(T)-F12 Approximation. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 221106.
- (44) De Lange, K. M.; Lane, J. R. Explicit Correlation and Intermolecular Interactions: Investigating Carbon Dioxide Complexes with the CCSD(T)-F12 Method. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 034301.
- (45) Marshall, M. S.; Sherrill, C. D. Dispersion-Weighted Explicitly Correlated Coupled-Cluster Theory [DW-CCSD(T^{**})-F12]. *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 3978–3982.
- (46) Thomas, L. H. The Calculation of Atomic Fields. *Proc. Camb. Philos. Soc.* **1927**, *23*, 542–548.
- (47) Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev. B* **1964**, *136*, B864 – +.
- (48) Hehre, W.; Stewart, R.; Pople, J. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods .i. Use of Gaussian Expansions. *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 2657 – &.
- (49) Dunning, T. H. Gaussian Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations. I. The Atoms Boron through Neon and Hydrogen. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
- (50) Jeziorski, B.; Moszynski, R.; Szalewicz, K. Perturbation-Theory Approach to Intermolecular Potential-Energy Surfaces. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1887–1930.
- (51) Moszynski, R.; Heijmen, T. G. A.; Jeziorski, B. Symmetry-Adapted Perturbation Theory for the Calculation of Hartree-Fock Interaction Energies. *Mol. Phys.* **1996**, *88*, 741–758.
- (52) Becke, A. D.; Edgecombe, K. E. A Simple Measure of Electron Localization in Atomic and Molecular Systems. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397.
- (53) Politzer, P.; Murray, J. S. The Fundamental Nature and Role of the Electrostatic Potential in Atoms and Molecules. *Theor. Chem. Acc. Theory Comput. Model. Theor. Chim. Acta* **2002**, *108*, 134–142.
- (54) FUSTER, F. *CARACTERISATION DES SITES REACTIFS A PARTIR DE L'ANALYSE TOPOLOGIQUE DE FONCTIONS LOCALES*; 1999.
- (55) Grabowski, S. J.; Sokalski, W. A.; Dyguda, E.; Leszczyński, J. Quantitative Classification of Covalent and Noncovalent H-Bonds. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 6444–6446.
- (56) Clark, T. Sigma-Holes. *Wiley Interdiscip. Rev.-Comput. Mol. Sci.* **2013**, *3*, 13–20.
- (57) Murray, J. S.; Lane, P.; Clark, T.; Riley, K. E.; Politzer, P. Sigma-Holes, Pi-Holes and Electrostatically-Driven Interactions. *J. Mol. Model.* **2012**, *18*, 541–548.
- (58) Philp, D.; Stoddart, J. F. Self-Assembly in Natural and Unnatural Systems. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1154–1196.
- (59) Desiraju, G. R. Crystal Engineering: From Molecule to Crystal. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9952–9967.
- (60) Hunter, C. A. Quantifying Intermolecular Interactions: Guidelines for the Molecular Recognition Toolbox. *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2004**, *43*, 5310–5324.
- (61) Hobza, P.; Müller-Dethlefs, K. *Non-Covalent Interactions: Theory and Experiment*; Royal Society of Chemistry, 2010.
- (62) Desiraju, G. R.; Steiner, T. *The Weak Hydrogen Bond: In Structural Chemistry and Biology*; Oxford University Press, 2001.
- (63) Grabowski, S. J. *Hydrogen Bonding New Insights*; Springer: Dordrecht, 2006.
- (64) Moore, T. S.; Winmill, T. F. CLXXVII.—The State of Amines in Aqueous Solution. *J. Chem. Soc. Trans.* **1912**, *101*, 1635–1676.
- (65) Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry*; Cornell University Press, 1960.
- (66) Chalasinski, G.; Szczesniak, M. Origins of Structure and Energetics of Van-Der-Waals Clusters from Ab-Initio Calculations. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1723–1765.

- (67) Grant Hill, J.; Legon, A. C. On the Directionality and Non-Linearity of Halogen and Hydrogen Bonds. *Phys Chem Chem Phys* **2015**, *17*, 858–867.
- (68) Silvi, B.; Wiczorek, R.; Latajka, Z.; Alikhani, M. E.; Dkhissi, A.; Bouteiller, Y. Critical Analysis of the Calculated Frequency Shifts of Hydrogen-Bonded Complexes. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 6671–6678.
- (69) Hennemann, M.; Murray, J. S.; Politzer, P.; Riley, K. E.; Clark, T. Polarization-Induced Σ -Holes and Hydrogen Bonding. *J. Mol. Model.* **2012**, *18*, 2461–2469.
- (70) Murray, J. S.; Concha, M. C.; Lane, P.; Hobza, P.; Politzer, P. Blue Shifts vs Red Shifts in Sigma-Hole Bonding. *J. Mol. Model.* **2008**, *14*, 699–704.
- (71) Grabowski, S. J. Sigma-Hole Bond Versus Hydrogen Bond: From Tetravalent to Pentavalent N, P, and As Atoms. *Chem.-Eur. J.* **2013**, *19*, 14600–14611.
- (72) Bader, R. F. W. A Bond Path: A Universal Indicator of Bonded Interactions. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 7314–7323.
- (73) Silvi, B.; Savin, A. Classification of Chemical-Bonds Based on Topological Analysis of Electron Localization Functions. *Nature* **1994**, *371*, 683–686.
- (74) Savin, A.; Silvi, B.; Colonna, F. Topological Analysis of the Electron Localization Function Applied to Delocalized Bonds. *Can. J. Chem.-Rev. Can. Chim.* **1996**, *74*, 1088–1096.
- (75) *Theoretical Aspects of Chemical Reactivity*; Elsevier, 2006.
- (76) Fuster, F.; Silvi, B. Does the Topological Approach Characterize the Hydrogen Bond? *Theor. Chem. Acc.* **2000**, *104*, 13–21.
- (77) Fuster, F.; Grabowski, S. J. Intramolecular Hydrogen Bonds: The QTAIM and ELF Characteristics. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 10078–10086.
- (78) Grabowski, S. J. Ab Initio Calculations on Conventional and Unconventional Hydrogen Bonds - Study of the Hydrogen Bond Strength. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 10739–10746.
- (79) Rozas, I. On the Nature of Hydrogen Bonds: An Overview on Computational Studies and a Word about Patterns. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 2782–2790.
- (80) Legon, A. C.; Millen, D. J. Determination of Properties of Hydrogen-Bonded Dimers by Rotational Spectroscopy and a Classification of Dimer Geometries. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1982**, *73*, 71–87.
- (81) Legon, A. C.; Millen, D. J. Angular Geometries and Other Properties of Hydrogen-Bonded Dimers: A Simple Electrostatic Interpretation of the Success of the Electron-Pair Model. *Chem. Soc. Rev.* **1987**, *16*, 467–498.
- (82) Valdes, H.; Rayon, V. M.; Sordo, J. A. On the Violation of Legon-Millen's Rules for Predicting Angular Geometries of Hydrogen-Bonded Dimers: An Ab Initio Study. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *309*, 265–273.
- (83) Fuster, F.; Silvi, B. Determination of Protonation Sites in Bases from Topological Rules. *Chem. Phys.* **2000**, *252*, 279–287.
- (84) Kumar, A.; Gadre, S. R.; Mohan, N.; Suresh, C. H. Lone Pairs: An Electrostatic Viewpoint. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 526–532.
- (85) Dargent, D.; Zins, E.-L.; Madebène, B.; Alikhani, M. E. Topological Insights into the 1/1 Diacetyl/water Complex Gained Using a New Methodological Approach. *J. Mol. Model.* **2015**, *21*.
- (86) Becke, A. Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic-Behavior. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- (87) Becke, A. D. Density-Functional Thermochemistry. IV. A New Dynamical Correlation Functional and Implications for Exact-Exchange Mixing. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 1040.

- (88) Heyd, J.; Scuseria, G. E.; Ernzerhof, M. Hybrid Functionals Based on a Screened Coulomb Potential. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 8207.
- (89) Izmaylov, A. F.; Scuseria, G. E.; Frisch, M. J. Efficient Evaluation of Short-Range Hartree-Fock Exchange in Large Molecules and Periodic Systems. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 104103.
- (90) Henderson, T. M.; Izmaylov, A. F.; Scalmani, G.; Scuseria, G. E. Can Short-Range Hybrids Describe Long-Range-Dependent Properties? *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 044108.
- (91) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. A New Local Density Functional for Main-Group Thermochemistry, Transition Metal Bonding, Thermochemical Kinetics, and Noncovalent Interactions. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 194101.
- (92) Peverati, R.; Truhlar, D. G. M11-L: A Local Density Functional That Provides Improved Accuracy for Electronic Structure Calculations in Chemistry and Physics. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 117–124.
- (93) Peverati, R.; Truhlar, D. G. An Improved and Broadly Accurate Local Approximation to the Exchange-Correlation Density Functional: The MN12-L Functional for Electronic Structure Calculations in Chemistry and Physics. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 13171–13174.
- (94) Handy, N. C.; Cohen, A. J. Left-Right Correlation Energy. *Mol. Phys.* **2001**, *99*, 403–412.
- (95) Hoe, W. M.; Cohen, A. J.; Handy, N. C. Assessment of a New Local Exchange Functional OPTX. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *341*, 319–328.
- (96) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- (97) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple (vol 77, Pg 3865, 1996). *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396–1396.
- (98) Ernzerhof, M.; Perdew, J. P. Generalized Gradient Approximation to the Angle- and System-Averaged Exchange Hole. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 3313.
- (99) Tao, J. M.; Perdew, J. P.; Staroverov, V. N.; Scuseria, G. E. Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta-Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401.
- (100) Becke, A.; Roussel, M. Exchange Holes in Inhomogeneous Systems - a Coordinate-Space Model. *Phys. Rev. A* **1989**, *39*, 3761–3767.
- (101) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. Hybrid Meta Density Functional Theory Methods for Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, and Noncovalent Interactions: The MPW1B95 and MPWB1K Models and Comparative Assessments for Hydrogen Bonding and van Der Waals Interactions. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 6908–6918.
- (102) Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. A New Hybrid Exchange–correlation Functional Using the Coulomb-Attenuating Method (CAM-B3LYP). *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51–57.
- (103) Iikura, H.; Tsuneda, T.; Yanai, T.; Hirao, K. A Long-Range Correction Scheme for Generalized-Gradient-Approximation Exchange Functionals. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 3540.
- (104) Peverati, R.; Truhlar, D. G. Improving the Accuracy of Hybrid Meta-GGA Density Functionals by Range Separation. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 2810–2817.
- (105) Peverati, R.; Truhlar, D. G. Screened-Exchange Density Functionals with Broad Accuracy for Chemistry and Solid-State Physics. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 16187.
- (106) Chai, J.-D.; Head-Gordon, M. Systematic Optimization of Long-Range Corrected Hybrid Density Functionals. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 084106.

- (107) Chai, J.-D.; Head-Gordon, M. Long-Range Corrected Hybrid Density Functionals with Damped Atom–atom Dispersion Corrections. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615.
- (108) Kendall, R.; Dunning, T.; Harrison, R. Electron-Affinities of the 1st-Row Atoms Revisited - Systematic Basis-Sets and Wave-Functions. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796–6806.
- (109) Frisch, M.; Pople, J.; Binkley, J. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods .25. Supplementary Functions for Gaussian-Basis Sets. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265–3269.
- (110) Noga, J.; Kedzuch, S.; Simunek, J.; Ten-no, S. Explicitly Correlated Coupled Cluster F12 Theory with Single and Double Excitations. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 174103.
- (111) Oliveira, B. G.; Pereira, F. S.; de Araujo, R. C. M. U.; Ramos, M. N. The Hydrogen Bond Strength: New Proposals to Evaluate the Intermolecular Interaction Using DFT Calculations and the AIM Theory. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *427*, 181–184.
- (112) Rohland, P. On several hydration reactions. *Berichte Dtsch. Chem. Ges.* **1900**, *33*, 2831–2833.
- (113) McDonald, S.; Ojamäe, L.; Singer, S. J. Graph Theoretical Generation and Analysis of Hydrogen-Bonded Structures with Applications to the Neutral and Protonated Water Cube and Dodecahedral Clusters. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 2824–2832.
- (114) Carbonniere, P.; Pouchan, C. Vibrational Treatment from a Variation-Perturbation Scheme: The VCI-P Method. Application to the Glycolaldehyde. In *AIP Conference Proceedings*; AIP Publishing, 2012; Vol. 1504, pp. 152–159.
- (115) Barbour, L. J.; Orr, G. W.; Atwood, J. L. An Intermolecular (H₂O)(10) Cluster in a Solid-State Supramolecular Complex. *Nature* **1998**, *393*, 671–673.
- (116) Murillo, J.; David, J.; Restrepo, A. Insights into the Structure and Stability of the Carbonic Acid Dimer. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 10963.
- (117) Lee, H. M.; Suh, S. B.; Lee, J. Y.; Tarakeshwar, P.; Kim, K. S. Structures, Energies, Vibrational Spectra, and Electronic Properties of Water Monomer to Decamer. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 9759.
- (118) Potapov, A.; Asselin, P. High-Resolution Jet Spectroscopy of Weakly Bound Binary Complexes Involving Water. *Int. Rev. Phys. Chem.* **2014**, *33*, 275–300.
- (119) Aviles-Moreno, J.-R. *Flexibilité Conformationnelle Dans Les Amines, Les Sucres et Leurs Complexes Hydratés Étudiée Par Spectroscopie À Impulsions Microondes et Calculs de Chimie Quantique*; 2006.
- (120) Feng, G.; Evangelisti, L.; Favero, L. B.; Grabow, J.-U.; Xia, Z.; Caminati, W. On the Weak O–H···halogen Hydrogen Bond: A Rotational Study of CH₃CHClF···H₂O. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 14092.
- (121) Aviles-Moreno, J.-R.; Demaison, J.; Huet, T. R. Conformational Flexibility in Hydrated Sugars: The Glycolaldehyde–Water Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10467–10473.
- (122) Legon, A. C.; Willoughby, L. C. Identification and Molecular Geometry of a Weakly Bound Dimer (H₂O, HCl in the Gas Phase by Rotational Spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *95*, 449–452.
- (123) Cooke, S. A.; Cotti, G.; Evans, C. M.; Holloway, J. H.; Kisiel, Z.; Legon, A. C.; Thumwood, J. M. A. Pre-Reactive Complexes in Mixtures of Water Vapour with Halogens: Characterisation of H₂O Center Dot Center Dot Center Dot ClF and H₂O Center Dot Center Dot Center Dot F-2 by a Combination of Rotational Spectroscopy and Ab Initio Calculations. *Chem.- Eur. J.* **2001**, *7*, 2295–2305.
- (124) Brown, G. G.; Dian, B. C.; Douglass, K. O.; Geyer, S. M.; Shipman, S. T.; Pate, B. H. A Broadband Fourier Transform Microwave Spectrometer Based on Chirped Pulse Excitation. *Rev. Sci. Instrum.* **2008**, *79*, 053103.

- (125) Thomas, J.; Serrato, A.; Lin, W.; Jäger, W.; Xu, Y. Perfluorobutyric Acid and Its Monohydrate: A Chirped Pulse and Cavity Based Fourier Transform Microwave Spectroscopic Study. *Chem. - Eur. J.* **2014**, *20*, 6148–6153.
- (126) Pérez, C.; Lobsiger, S.; Seifert, N. A.; Zaleski, D. P.; Temelso, B.; Shields, G. C.; Kisiel, Z.; Pate, B. H. Broadband Fourier Transform Rotational Spectroscopy for Structure Determination: The Water Heptamer. *Chem. Phys. Lett.* **2013**, *571*, 1–15.
- (127) Cefonkus, J.; Uvdal, P.; Nelander, B. Water Tetramer, Pentamer, and Hexamer in Inert Matrices. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 4842–4850.
- (128) Goubet, M. Dynamique Vibrationnelle Des Complexes À Liaison Hydrogène (CH₂)₂S-HF et (CH₂)₂S-DF Étudiée Par Spectroscopie Infrarouge À Transformée de Fourier et Calculs Ab-Initio, 2003.
- (129) Asselin, P.; Goubet, M.; Lewerenz, M.; Soulard, P.; Perchard, J. P. Rovibrational and Dynamical Properties of the Hydrogen Bonded Complex (CH₂)₂S-HF: A Combined Free Jet, Cell, and Neon Matrix-Fourier Transform Infrared Study. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 5241.
- (130) Cirtog, M.; Asselin, P.; Soulard, P.; Madebène, B.; Alikhani, M. E. Intermolecular Vibrations of (CH₂)₂O-HF and -DF Hydrogen Bonded Complexes Investigated by Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Ab Initio Calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 12299.
- (131) Moss, G. P. Basic Terminology of Stereochemistry. *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 2193–2222.
- (132) Moudens, A.; Georges, R.; Goubet, M.; Makarewicz, J.; Lokshantov, S. E.; Vigasin, A. A. Direct Absorption Spectroscopy of Water Clusters Formed in a Continuous Slit Nozzle Expansion. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 204312.
- (133) Cirtog, M.; Asselin, P.; Soulard, P.; Tremblay, B.; Madebène, B.; Alikhani, M. E.; Georges, R.; Moudens, A.; Goubet, M.; Huet, T. R.; *et al.* The (CH₂)₂O-H₂O Hydrogen Bonded Complex. Ab Initio Calculations and Fourier Transform Infrared Spectroscopy from Neon Matrix and a New Supersonic Jet Experiment Coupled to the Infrared AILES Beamline of Synchrotron SOLEIL. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 2523–2532.
- (134) Cirtog, M.; Alikhani, M. E.; Madebène, B.; Soulard, P.; Asselin, P.; Tremblay, B. Bonding Nature and Vibrational Signatures of Oxirane:(Water)_{n=1-3}. Assessment of the Performance of the Dispersion-Corrected DFT Methods Compared to the Ab Initio Results and Fourier Transform Infrared Experimental Data. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 6688–6701.
- (135) Brookes, M. D.; McKellar, A. R. W. Infrared Spectrum of the Water-carbon Monoxide Complex in the CO Stretching Region. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 5823–5829.
- (136) Weida, M. J.; Nesbitt, D. J. High Resolution Mid-Infrared Spectroscopy of ArH₂O: The ν₂ Bend Region of H₂O. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 3078.
- (137) Gimmler, G.; Havenith, M. High-Resolution IR Spectroscopy of the N₂O-H₂O and N₂O-D₂O van Der Waals Complexes. *J. Mol. Spectrosc.* **2002**, *216*, 315–321.
- (138) Glouaguen, E. Apport Des Systèmes Modèles Isolés Aux Enjeux Actuels de La Recherche Sur Les Protéines, 2013.
- (139) Seurre, N. Etude Par Spectroscopie de Double Résonance IR-UV de Complexes À Liaisons Hydrogènes Formés En Jet Supersonique: Application Aux Interactions Énantiosélectives, 2004.
- (140) Pribble, R.; Zwier, T. Size-Specific Infrared-Spectra of Benzene-(h₂o)(n) Clusters (n=1 Through 7) - Evidence for Noncyclic (h₂o)(n) Structures. *Science* **1994**, *265*, 75–79.

- (141) Tremblay, B. Etude Par Spectroscopie Infrarouge En Matrice de Gaz de La Réactivité D'atomes Métalliques Avec CO et de Complexes Faibles Molécules-Eau, 2013.
- (142) Matrix-Isolation Spectroscopy <http://www.bcp.fu-berlin.de/en/chemie/chemie/forschung/InorgChem/agriedel/Forschung/Matrixisolation/index.html> (accessed Jul 8, 2015).
- (143) Jacox, M. Comparison of the Electronic-Energy Levels of Diatomic-Molecules in the Gas-Phase and in Inert Solid Matrices. *J. Mol. Struct.* **1987**, *157*, 43–59.
- (144) Jacox, M. E. The Spectroscopy of Molecular Reaction Intermediates Trapped in the Solid Rare Gases. *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 108–115.
- (145) Toennies, J. P.; Vilesov, A. F. Superfluid Helium Droplets: A Uniquely Cold Nanomatrix for Molecules and Molecular Complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2622–2648.
- (146) Skvortsov, D.; Lee, S. J.; Choi, M. Y.; Vilesov, A. F. Hydrated HCl Clusters, HCl (H₂O) 1- 3, in Helium Nanodroplets: Studies of Free OH Vibrational Stretching Modes†. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 7360–7365.
- (147) Herman, M.; Georges, R.; Hepp, M.; Hurtmans, D. High Resolution Fourier Transform Spectroscopy of Jet-Cooled Molecules. *Int. Rev. Phys. Chem.* **2000**, *19*, 277–325.
- (148) Ashkenas, H.; Sherman, F. The Structure and Utilization of Supersonic Free Jets in Low Density Wind Tunnels. In; Leeuw, 1966.
- (149) Dupeyrat, G. Progress in Astronautics and Aeronautics. In; Sam Fisher: New York, 1980; p. 812.
- (150) Hollas, J. M. *Modern Spectroscopy*; Wiley: Chichester, 2004.
- (151) Campargue, R. Historical Account and Branching to Rarefied Gas Dynamics of Atomic and Molecular Beams : A Continuing and Fascinating Odyssey Commemorated by Nobel Prizes Awarded to 23 Laureates in Physics and Chemistry. In *Rarefied Gas Dynamics*; Capitelli, M., Ed.; Amer Inst Physics: Melville, 2005; Vol. 762, pp. 32–43.
- (152) Grain, C.; Shelkownikov, A.; Amy-Klein, A.; Butcher, R. J.; Chardonnet, C. High-Sensitivity Detection of Two-Photon Ramsey Fringes at 30 THz by Frequency-Comb Assisted Stimulated Emission. *Ieee J. Quantum Electron.* **2002**, *38*, 1406–1411.
- (153) Griffiths, P. R.; Haseth, J. A. D. *Fourier Transform Infrared Spectrometry*; John Wiley & Sons, 2007.
- (154) Danset, D. *Etude des premières étapes réactionnelles de l'oxydation du cobalt mono-et diatomique par l'oxygène moléculaire par isolation en matrice de gaz rare et spectroscopies d'absorption électronique et vibrationnelle*; 2004.
- (155) Gómez-Zavaglia, A.; Fausto, R. Matrix-Isolation and Solid State Low Temperature FT-IR Study of 2,3-Butanedione (diacetyl). *J. Mol. Struct.* **2003**, *661-662*, 195–208.

Résumé

La formation des liaisons non covalentes et plus particulièrement des liaisons hydrogène joue un rôle majeur dans de nombreux processus biologiques, atmosphériques et astrophysiques. Les complexes hydratés (1:n) entre une molécule de diacétyle ($C_4H_6O_2$) et une à plusieurs molécules d'eau (H_2O) ont été étudiés selon des approches théoriques et expérimentales dans le but de caractériser leur structure et leur spectre vibrationnel.

Sur le plan théorique les propriétés énergétiques, géométriques et vibrationnelles des complexes $C_4H_6O_2:(H_2O)_n$ ont été déterminées et une étude topologique spécifique a été réalisée sur le complexe 1:1 $C_4H_6O_2:H_2O$. A travers cette étude théorique, les premières étapes du mécanisme d'hydratation du diacétyle ont été mises en évidence et analysées en détail.

En s'appuyant sur les techniques spectroscopiques infrarouges d'isolation en matrice de néon et de jet supersonique, plusieurs modes de vibration des isomères du complexe 1:1 ont été identifiés et leurs fréquences déterminées. Enfin, un jeu de constantes de couplage anharmonique a été obtenu à partir de l'analyse des bandes harmoniques et de combinaison.

Mots clefs: liaison hydrogène, micro-solvatation, complexe diacétyle:eau, calculs ab initio, DFT, topologie, SAPT, spectroscopie IR, jet supersonique, isolation en matrice

Summary

The formation of non-covalent bonds and more particularly hydrogen bonds play a major role in several biological, atmospheric and astrophysical chemistry issues. The theoretical and experimental investigation of hydrated complexes (1:n) between a diacetyl molecule ($C_4H_6O_2$) and one or several water molecules (H_2O) have been studied to characterize their structure and their vibrational spectrum.

Energetical, geometrical and vibrational properties of $C_4H_6O_2:(H_2O)_n$ complexes have been determined from ab initio and DFT calculations. Moreover a topological analysis of the 1:1 $C_4H_6O_2:H_2O$ complex has been carried out. Such theoretical investigations enabled to evidence and analyze in detail the first steps of diacetyl hydration.

From neon matrix isolation and supersonic jet techniques coupled to infrared spectroscopy, several vibrational modes of 1:1 isomers have been detected and therefore their frequencies have been determined. Finally a set of anharmonic coupling constants have been derived from the spectral analysis of harmonic and combination bands.

Key words: hydrogen bond, micro-solvation, diacetyl:water complex, ab initio calculation, DFT, topology, SAPT, IR spectroscopy, molecular supersonic jet, matrix isolation