



HAL
open science

Modélisation de complexes et agrégats moléculaires en matrice cryogénique

Christophe Iftner

► **To cite this version:**

Christophe Iftner. Modélisation de complexes et agrégats moléculaires en matrice cryogénique. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2015. Français. NNT : 2015TOU30160 . tel-01356797

HAL Id: tel-01356797

<https://theses.hal.science/tel-01356797>

Submitted on 26 Aug 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.



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par : *l'Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)*

Présentée et soutenue le *20 octobre 2015* par :

Christophe IFTNER

**Modélisation de complexes et agrégats moléculaires en matrice
cryogénique.**

JURY

VALÉRIE VALLET	Directrice de Recherche	Rapporteur
PASCAL LARREGARAY	Chargé de Recherche	Rapporteur
CLAUDINE CRÉPIN-GILBERT	Directrice de Recherche	Examinateur
CÉLINE TOUBIN	Maître de Conférences	Examinateur
CHRISTOF MEIER	Professeur	Examinateur
FERNAND SPIEGELMAN	Directeur de Recherche	Directeur de thèse
AUDE SIMON	Chargée de Recherche	Co-Directrice de thèse

École doctorale et spécialité :

Ecole Doctorale Sciences de la Matière- SDM : Physicochimie théorique - COP 01

Unité de Recherche :

IRSAMC-LCPQ-MAD (UMR 5626)

Directeur(s) de Thèse :

Aude SIMON et Fernand SPIEGELMAN

Table des matières

1	Introduction	5
1.1	Les études en matrices cryogéniques d'un point de vue expérimental	7
1.2	Détermination de la surface d'énergie potentielle de la matrice	10
1.2.1	Généralités sur la modélisation	10
1.2.2	La matrice	11
1.2.3	Impuretés dans une matrice	13
1.2.4	Construction théorique des systèmes	15
1.3	Plan du manuscrit	17
2	Modélisation de la structure électronique	19
2.1	Calculs basés sur la fonction d'onde	21
2.2	Calculs DFT	30
2.3	SCC-DFTB : Origines et équations	34
2.4	Champs de forces	40
2.5	Méthodes QM/MM	41
2.6	SCC-DFTB/FF	42
2.7	Paramétrisation de l'Hamiltonien de perturbation	46
2.8	Polarisation et autocoherence	51
3	Outils pour la simulation	53
3.1	Dynamique moléculaire et Spectroscopie infrarouge	53

3.1.1	Spectres harmoniques	53
3.1.2	Dynamique Moléculaire	55
3.1.3	Simulation de spectres infrarouges	59
3.2	Exploration des surfaces et optimisations globales	60
3.2.1	Exploration des surfaces	60
3.2.2	Optimisation globale	64
4	Solvatation dans des agrégats libres	69
4.1	Étude du système $C_6H_6-Ar_n$ ($n=1-30$) et paramétrage	69
4.1.1	Précision sur les bases et méthodes utilisées	69
4.1.2	Distances d'équilibre et énergies de liaison $C-Ar$, C^+-Ar et $H-Ar$	70
4.1.3	Potentiels d'ionisation verticaux et adiabatiques	74
4.1.4	Tests sur les systèmes C_6H_6 et C_6H_6-Ar	76
4.1.5	Étude d'agrégats de petite taille de $C_6H_6-Ar_n$ ($n=1-8$)	77
4.1.6	Étude d'agrégats de grande taille ($n=13-30$)	83
4.1.7	Étude des potentiels d'ionisation et des structures cationiques	87
4.2	Etude des agrégats H_2O-Ar_n ($n=1-13$)	94
5	Espèces piégées en matrice d'argon	101
5.1	Agrégats d'eau $(H_2O)_n$ ($n=1-6$) en matrice	104
5.1.1	Analyse énergétique	104
5.1.2	Cas d'une molécule d'eau isolée dans une matrice d'argon	108
5.1.3	Les petits agrégats : dimère, trimère et tétramère en matrice d'argon	111
5.1.4	Étude des isomères de l'hexamère	118
5.1.5	Résultats énergétiques pour l'hexamère	123

5.1.6	Simulation de spectres infrarouges à 10 K	124
5.1.7	Autres systèmes étudiés	141
5.2	Étude de systèmes mixtes PAH/Eau en matrice d'argon	143
5.2.1	Étude du système $[C_6H_6/H_2O]Ar_n$ en matrice d'argon .	143
5.2.2	Étude du système $(C_{24}H_{12})(H_2O)_{1-2}$ en matrice d'argon	152
6	Conclusion et remerciements	169
	Bibliographie	173

Chapitre 1

Introduction

Les polycycles aromatiques hydrogénés (PAH) et leurs dérivés sont des composés dont l'étude est essentiellement motivée par leur intérêt atmosphérique et astrophysique. Les PAH, considérés comme des polluants toxiques, mutagènes et cancérigènes^[1,2,3,4,5], sont principalement issus de l'activité humaine, comme la combustion d'énergie fossile, mais aussi de la combustion de la biomasse^[6]. Dans l'atmosphère, les PAH peuvent subir des dégradations photochimiques et des recombinaisons avec d'autres espèces gazeuses (NO_x , SO_x ,...), augmentant ainsi leur toxicité, mais aussi servir de support de germination pour les gouttelettes d'eau. D'un point de vue astrophysique, les PAH sont reconnus comme étant la source des bandes infrarouges aromatiques^[7,8,9] (AIB), bandes d'émissions observées entre 3 et 14 μm dans des régions où ces molécules sont excitées par des photons ultraviolets issus d'étoiles. Les PAH sont aussi de possibles candidats pour les bandes interstellaires diffuses^[7,10,11], qui sont des bandes d'absorption dans le domaine visible/proche infrarouge observées dans la courbe d'extinction de notre galaxie. Cependant, aucune molécule PAH spécifique n'a été identifiée.

Les composés isolés en matrices cryogéniques, censées reproduire les condi-

tions du milieu interstellaire, ont fait l'objet de nombreuses études expérimentales. Du point de vue de la théorie, les études d'impuretés au sein de matrices de gaz rare sont susceptibles d'apporter des données difficilement accessibles par l'expérience (structure, stabilité,...). Cependant, en raison de la taille des systèmes, elles ont souvent été réduites à quelques atomes avec des méthodes quantiques, ou ont été effectuées avec des méthodes de type champ de force.

En conséquence, l'étude de composés en matrice reste un domaine où il est souhaitable de développer des méthodes permettant de décrire correctement les effets de l'environnement sur les propriétés du composé isolé.

L'objectif de cette thèse est de montrer les possibilités d'un formalisme hybride quantique-classique efficace, développé au sein du laboratoire, pour décrire :

- (i) les interactions entre la matrice d'argon et l'impureté (agrégat d'eau, complexe polycycle aromatique/eau),
- (ii) les effets de la matrice sur l'impureté, et vice-versa, d'un point de vue énergétique et structural,
- (iii) d'effectuer des simulations de spectres infrarouges à température finie, qui pourront être comparés aux spectres expérimentaux obtenus en environnement cryogénique par l'équipe de J. Mascetti (ISM, Bordeaux) dans le cadre d'une collaboration (ANR PARCS no 13-BS08-0005).

1.1 Les études en matrices cryogéniques d'un point de vue expérimental

Cette introduction n'a pas pour but de faire un état des lieux exhaustif, mais de donner les éléments nécessaires à la compréhension des études effectuées.

Les matrices cryogéniques modernes ont été développées autour des années 1950, et particulièrement à la suite des expériences de Pimentel et al.^[12], qui furent parmi les premiers à utiliser des gaz inertes comme environnements hôtes pour isoler des espèces. Cette technique, utilisée dans un grand nombre d'applications, implique le piégeage d'une espèce à étudier dans un environnement non-réactif.

La formation de ces matrices ainsi que le piégeage passent en général par une codéposition de l'espèce à étudier sous forme gazeuse avec le gaz de la matrice, sur une fenêtre froide d'un cryostat permettant la condensation. Pour former les espèces en phase gazeuse, on peut utiliser des techniques de chauffage par four, des techniques de décharges, des techniques d'ablation laser... On peut noter que l'utilisation de gaz rares est avantageuse car ces derniers sont optiquement transparents en spectroscopie infrarouge et électronique et ne réagissent pas avec les impuretés étudiées. Cependant les matrices cryogéniques peuvent aussi être formées d'espèces moléculaires, comme les matrices de parahydrogène^[13] ou de méthane^[14,15].

L'utilisation de matrices cryogéniques permet de pouvoir étudier des espèces réactives qui auraient autrement un temps de vie trop court pour être analysées

en phase gazeuse, cela devient possible en matrice. On peut citer l'exemple de la détection des radicaux issus du cyanoacétylène dans les expériences de Khriachtchev^[16], ou dans les expériences de Kolos et al.^[17], qui synthétisent, à partir du cyanoacétylène, un radical d'hydrogène qui est ensuite recombinaé. Les matrices cryogéniques permettent aussi d'étudier de très petits systèmes faiblement liés et avec peu d'influence de l'environnement, par exemple des agrégats d'eau en matrice d'argon dans les expériences de Nelander^[18,19,20]. Une autre possibilité apportée par les matrices cryogéniques est de pouvoir recréer un environnement froid, comparable à celui du milieu interstellaire. Une des applications est l'étude de complexes de polycycles aromatiques hydrogénés (PAH) isolés^[21,22], avec d'autres atomes/molécules, comme de l'eau^[22,23] ou du fer^[24].

L'utilisation de matrices cryogéniques ne se limite pas au piégeage et à l'étude des propriétés de petits composés piégés. On recourt aussi à ces dernières pour étudier la réactivité sur des systèmes ciblés, comme dans les travaux de Crépin et al.^[25], ou de Couturier et al.^[26], où sont synthétisées des chaînes carbonées de plus en plus longues, détectées ensuite par phosphorescence. Les matrices n'ont cependant pas un effet complètement négligeable sur les complexes piégés car elles peuvent exercer un effet de confinement sur le système étudié, ce qui peut engendrer de nouveaux produits réactionnels lors de photodissociations par exemple^[27,28].

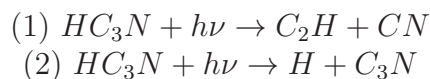


FIGURE 1.1 – Exemples de différents chemins réactionnels en matrice (1), comparés à la phase gazeuse (2)^[27]

Cet effet de confinement peut aussi provoquer l'amplification de l'émission stimulée, comme cela a été montré dans les travaux sur les phthalocyanines et les porphyrines de Dozova et al^[29]. Le réseau cristallin de la matrice joue aussi un rôle sur le complexe piégé, en modifiant sa symétrie, comme nous le verrons dans nos travaux sur l'hexamère d'eau^[30].

Enfin, le couplage des modes vibrationnels des complexes avec les phonons de la matrice peuvent influencer la dynamique du système étudié et donc, modifier la position des bandes infrarouges (IR)^[18,19,20,23]

Ainsi, même si la perturbation engendrée n'est pas négligeable, les matrices sont un outil adapté à l'étude d'agrégats et de complexes piégés.

1.2 Détermination de la surface d'énergie potentielle de la matrice

1.2.1 Généralités sur la modélisation

L'objectif de cette thèse est de modéliser des complexes (PAH/eau) dans des agrégats d'atomes d'argon de taille finie (environ 1000 atomes), de déterminer des données géométriques, énergétiques et spectroscopiques (spectre IR à température finie) en dimensionnalité complète ($3N-6$ degrés de liberté).

Deux voies principales existent pour modéliser la matrice, mais la voie que nous avons suivie est celle des super-agrégats d'argon, ce qui permet d'avoir des conditions de pression à l'intérieur de l'agrégat qui ne soient pas fixées par un paramétrage. Cependant la pression n'est pas nécessairement bien rendue si le super-agrégat n'est pas assez grand, et il faut veiller, lors de l'optimisation, à minimiser les effets de bord pour éviter que la superstructure d'argon ne se sphérifie.

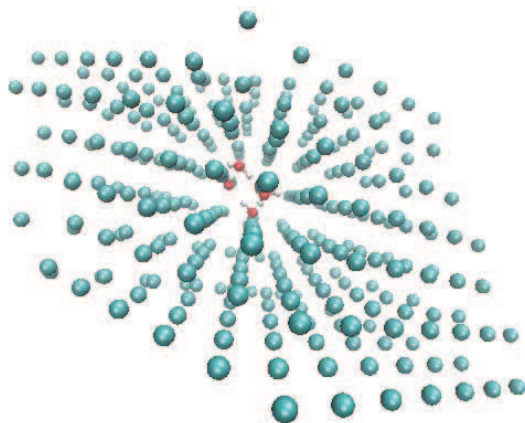


FIGURE 1.2 – Exemple de super-agrégat contenant un trimère d'eau (360 atomes d'argon).

L'autre voie serait de travailler en conditions périodiques (ce qui n'a pas été fait dans notre étude).

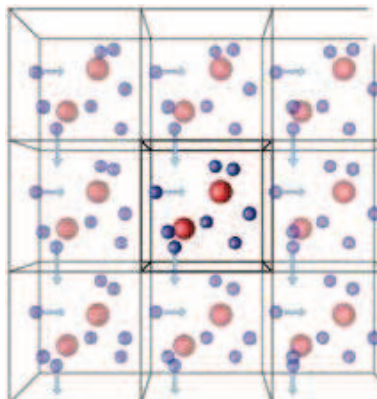


FIGURE 1.3 – Exemple de conditions périodiques

Dans le modèle périodique, on crée une maille que l'on reproduit à l'infini. Les bords de cette maille sont fixes, impliquant que la pression interne du système est fixée par les conditions périodiques. L'avantage de cette méthode est de ne pas avoir d'effets de bords et de traiter explicitement un système infini. Cependant, il est nécessaire d'avoir une taille de boîte suffisamment importante pour éviter qu'un atome n'interagisse avec lui même.

1.2.2 La matrice

Pour pouvoir déterminer la surface d'énergie potentielle (PES) il est nécessaire de résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps $\hat{H}\Psi = \hat{E}\Psi$. Cependant, certaines méthodes de chimie théorique ne sont pas adaptées à l'étude d'un système de grande taille, notamment celles qui regroupent les calculs fondés sur la fonction d'onde, de type post-Hartree-Fock ou Coupled-Cluster^[31].

Ces méthodes sont extrêmement précises mais très dépendantes de la base utilisée. Cette dernière doit être suffisamment étendue pour pouvoir prendre

en considération la dispersion et la polarisation. De ce fait, ces méthodes ne sont applicables que pour des systèmes de petite taille (2-30 atomes).

Une autre famille de méthodes est celle de la DFT (Density Functional Theory). Ce sont des méthodes de choix pour les systèmes contenant ~ 100 atomes^[32]. Cependant, pour décrire un super-agrégat d'argon, certains problèmes surviennent. Même avec des fonctionnelles adaptées, la dispersion n'est pas forcément bien décrite^[33]. De plus, pour obtenir des simulations ergodiques à température finie, il est nécessaire de faire de longues simulations de dynamique moléculaire (~ 0.1 ns), ce qui n'est actuellement pas réalisable en DFT (temps de calcul trop important)

L'étude d'agrégats et de matrices d'argon est de fait souvent effectuée avec un potentiel de Lennard-Jones^[34,35] :

$$V(R_{AB}) = \epsilon \left(\frac{\sigma^{12}}{R_{AB}^{12}} - \frac{\sigma^6}{R_{AB}^6} \right)$$

où $\epsilon = D_e$ (énergie de dissociation) et $R_e = \sigma^6 \sqrt{2}$ (distance d'équilibre).

D'autres potentiels empiriques atome-atome plus précis ont été proposés, par exemple le potentiel de paire d'Aziz^[36,37], qui est souvent utilisé pour les calculs concernant les gaz rares. Ce potentiel contient la dispersion et sera celui utilisé pour la partie FF de notre modèle SCC-DFTB/FF (Self Consistent Charge, Density Functional Tight Binding / Force Field).

Pour l'argon, qui est plus polarisable que le néon et l'hélium, et surtout lors de l'étude de transitions critiques comme les points de fusion^[38], on a parfois recours à des potentiels à trois corps.

$$V_{int}(N) = \sum_n V^{(n)}(N) = \sum_{i < j}^N V^{(2)}(r_{ij}) + \sum_{i < j < k}^N V^{(3)}(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk}) \dots$$

Un potentiel spécifique au terme à trois corps, a été par exemple celui développé par Axilrod et Teller^[39], et s'écrit de la manière suivante :

$$V_{AT}^3(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk}) = 3Z_{DDD} \frac{1 + 3\cos(\theta_i)\cos(\theta_j)\cos(\theta_k)}{r_{ij}^3 r_{ik}^3 r_{jk}^3}$$

où Z_{DDD} est le paramètre d'Axilrod-Teller, r_{ij} la distance entre les atomes i et j et θ_i l'angle entre les vecteur \vec{r}_{ij} et \vec{r}_{ik} . Cependant, le calcul des termes à trois corps devient vite très coûteux pour des calculs en matrice de grande taille. La polarisation fait aussi intervenir des termes à plusieurs corps.

Les champs de forces donnent des résultats satisfaisants sur les matrices de gaz rares. Nous sommes cependant intéressés par les propriétés et la chimie des espèces piégées en matrice.

1.2.3 Impuretés dans une matrice

L'étude de systèmes hétéroatomiques piégés dans de l'argon a fait l'objet de nombreuses recherches avec diverses méthodologies. Une première approche simple, développée dans la littérature^[40], est de modéliser la matrice d'argon

par une constante diélectrique effective insérée dans l'équation de Schrödinger de l'impureté tout en y rajoutant la polarisation. Cependant, cette approche "continue" ne permet pas de décrire la polarisation au niveau microscopique.

L'impureté, dans la majeure partie des cas, est également traitée avec une méthode de champ de force. Cependant il existe aussi des combinaisons de calculs quantiques pour traiter l'impureté avec un traitement champ de force pour la matrice. De ce fait, il faut faire le lien entre les méthodes QM (Quantum Mechanics) et MM (Molecular Mechanics), et prendre en compte l'influence des atomes d'argon sur la partie électronique de l'impureté.

Une autre approche, développée par Gross et Spiegelman^[41], consiste à modéliser les atomes d'argon par un pseudopotentiel à zéro électron^[41,42,43] dérivé de la formulation de Barthelat et Durand^[44,45]. Dans ce modèle, tous les électrons des atomes d'argon sont décrits par des pseudopotentiels polarisables^[46]. Grâce à cette méthode, les atomes d'argon sont pris en compte directement dans l'hamiltonien mais n'apportent pas de complexité électronique. Cette méthode est notamment utilisée par le groupe de Gervais et al.^[47,48] dans des études d'agrégats de sodium en matrices d'argon.

1.2.4 Construction théorique des systèmes

Dans notre étude, nous avons modélisé la matrice par un agrégat de taille finie, dans lequel nous avons inséré un agrégat/complexe, et tenté d’optimiser la structure du complexe dans la matrice, c’est-à-dire tenté d’obtenir un minimum d’énergie par rapport à l’ensemble des coordonnées. Nous avons tout d’abord étudié un réseau cristallin d’argon sans impureté pour nous assurer de la validité des différents paramètres concernant la matrice.

L’argon cristallise en dessous de 35 K dans une maille cubique face centrée (*cfc*). La maille élémentaire du réseau *cfc* comporte quatre atomes d’argon, et le paramètre de maille est de 5.23 Å. Chaque maille comporte quatre sites octaédriques, huit sites tétraédriques et trois plans principaux non-équivalents.

Le premier plan (Figure 1.4) dénoté [111], comporte les plus proches voisins. Les deux autres plans sont le plan diagonal [110] et le plan face centrée [100] (Figure 1.5).

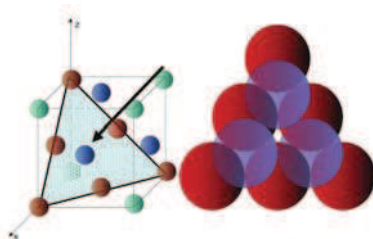


FIGURE 1.4 – Plan [111] de la maille *cfc*

L’optimisation de l’ensemble molécule/complexe piégé dans la matrice, soulève à la fois des questions conceptuelles et pratiques. En effet, d’un point de vue théorique, la solution la plus directe consiste à déterminer et optimiser la lacune, en même temps que la géométrie du complexe piégé. Ceci pose le problème de l’optimisation globale dans la méthode “super-agrégat”. On

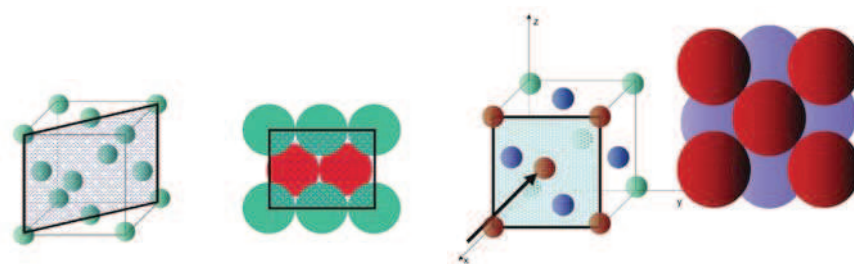


FIGURE 1.5 – Plan [110] (gauche) et [100] (droite) de la maille *cfc*

peut se demander cependant si le recours à l’optimisation directe est celui qui correspond le mieux aux géométries obtenues expérimentalement, résultant généralement d’un processus de codéposition.

Des travaux modélisent effectivement la codéposition^[49,50,51], par exemple, par un algorithme Monte-Carlo déposant aléatoirement des atomes ou des agrégats. Les positions de dépôts sont ensuite retenues ou non (dépendant du critère d’acceptation du code Monte-Carlo). L’étude théorique de Ryan et al.^[49], utilisant un champ de force, a mis en évidence le fait qu’un atome de sodium piégé tend à occuper des sites tétraédriques, en accord avec les hypothèses expérimentales. Les travaux de Crépin et al.^[50] font l’étude des sites d’insertion/substitution du naphthalène dans une matrice d’argon. L’étude théorique en champ de forces montre qu’il existe plusieurs positions d’insertion, mais que la plus stable est dans le plan [111]. Les résultats semblent cohérents avec les observations expérimentales.

L’article de Kyrychenko et al.^[51], utilisant un champ de forces, étudie le dépôt d’une porphyrine dans des matrices de xénon et d’argon. Il montre que la molécule se dépose dans le plan [111] du réseau cristallin de la matrice, ce qui semble correspondre avec les observations expérimentales.

1.3 Plan du manuscrit

Cette thèse présente le développement et les applications d’une nouvelle méthode hybride de type QM/MM, où la partie quantique est une dérivée de la DFT aux liaisons fortes (DFTB, Density Functional Tight Binding) et la partie MM est décrite par des potentiels pour l’argon développés par Aziz. Après avoir détaillé le principe de la méthode SCC-DFTB/FF ainsi que les outils théoriques utilisés (Partie 2 et 3), nous présenterons les résultats obtenus sur de petits systèmes (C_6H_6) Ar_n (n=1-30) (Partie 4.1) et (H_2O) Ar_n (n=1-13) (Partie 4.2), afin de valider le modèle. La seconde partie de cette thèse sera dédiée aux applications à des agrégats d’eau en “matrice“ d’argon (avec une modélisation super-agrégat de taille finie), où seront étudiés les effets de la matrice sur les données énergétiques, structurales et infrarouges à température finie, caractérisant des agrégats d’eau (Partie 5.1). La dernière partie de cette thèse sera consacrée à l’étude de complexes mixtes PAH/eau dans des structures de taille finie d’argon qui seront comparés aux résultats de J. Mascetti (Université Bordeaux 1). Tout comme dans la précédente partie, nous étudierons l’effet de la matrice d’argon sur les données énergétiques, structurales et sur les bandes IR à température finie obtenues à l’aide d’une simulation de dynamique moléculaire à T=10 K (Partie 5.2).

Chapitre 2

Modélisation de la structure électronique

Les calculs de structure électronique de molécules en phase gazeuse et en matrice sont possibles grâce à la chimie quantique. Cette discipline adapte les préceptes de la mécanique quantique à des systèmes moléculaires, afin d'en déterminer les propriétés structurales, optiques, thermochimiques, magnétiques, de réactivité,...

Il existe une multiplicité de méthodes (cf Figure 2.1), contenant plus ou moins d'approximations, ayant pour but de décrire les interactions entre atomes.

Les méthodes les plus précises, fondées sur la fonction d'onde, sont actuellement trop lourdes pour l'étude de systèmes de grandes tailles. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), très utilisée depuis les années 1990, ainsi que la Density Functional Tight Binding (DFTB) sont capables de traiter ces systèmes. Le traitement des aspects dynamiques, pour des méthodes de simulation de dynamique moléculaire ou Monte-Carlo engendre une difficulté supplémentaire : il faut être capable de propager les simulations sur des temps

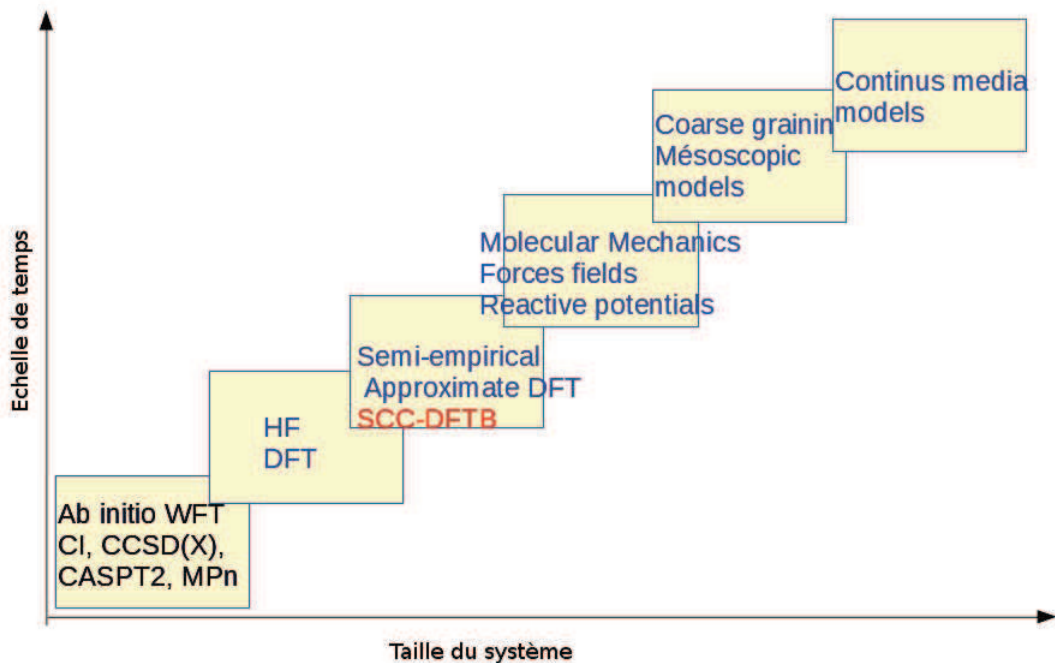


FIGURE 2.1 – Schéma d'ensemble des différentes méthodes

assez longs pour atteindre la convergence des propriétés dynamiques. L'utilisation de champs de force permet à la fois de traiter des système de grande taille mais aussi des trajectoires longues de dynamique moléculaire. Cependant, ils ne décrivent pas les effets quantiques électroniques, comme les fluctuations de charge. De ce fait, pour l'études de complexes en environnement matriciel, il est intéressant d'utiliser une méthode combinant le traitement quantique de l'impureté et les champs de force, permettant d'avoir des informations électroniques sur le système piégé, et de traiter efficacement la matrice non-réactive. Dans cette partie, nous allons rapidement décrire les différentes méthodes existantes et mettre en avant celles qui sont directement liées à la méthode SCC-DFTB/FF.

2.1 Calculs basés sur la fonction d'onde

Équation de Schrödinger et formalisme du problème à N électrons

On considère un système moléculaire de N noyaux I de position R_I et de masse Z_I , de n électrons i de positions r_i et de masse m_e , dont la fonction d'onde $\psi(\dots, R_I, \dots; \dots, r_i, \dots; t) = \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)$ permet la description quantique. Nous considérerons ici l'hamiltonien total indépendant du temps.

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} + \hat{T}_\mu$$

L'approximation de Born-Oppenheimer^[52] permet de découpler les mouvements des électrons de celui des noyaux, du fait de la grande différence d'inertie entre les deux particules ($\frac{m_e}{m_{proton/neutrons}} \approx \frac{1}{1836}$). Les coordonnées nucléaires peuvent être donc traitées comme paramètres, et les coordonnées électroniques r sont des variables de l'équation de Schrödinger, indépendante du temps et non relativiste.

$$\hat{H}_{el}\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E(\mathbf{R})\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$$

où $\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ est une fonction électronique dépendant paramétriquement des coordonnées nucléaires et \hat{H}_{el} l'opérateur hamiltonien électronique à n électrons et N noyaux qui s'écrit sous la forme :

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_i^n \nabla_i^2 - \sum_i^n \sum_I^N \frac{Z_I}{r_{iI}} + \sum_i^n \sum_{i<j}^n \frac{1}{r_{ij}}$$

Le premier terme est l'énergie cinétique des électrons, le second, l'inter-

action coulombienne électron/noyau et le dernier, l'interaction coulombienne électron/électron. La partie la plus délicate à traiter lors de calculs de structure électronique est l'interaction électron/électron.

Considérons dans un premier temps une fonction d'onde Ψ_0 négligeant le potentiel électron-électron. L'opérateur hamiltonien s'écrit alors comme la somme d'opérateurs monoélectroniques \hat{h}_i :

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_I^N \frac{Z_I}{r_{iI}}$$

On peut alors exprimer Ψ_0 comme étant un produit de fonctions monoélectroniques $\psi_a^0(i)$:

$$\Psi_0 = \psi_1^0(1)\psi_2^0(2)\dots\psi_n^0(n)$$

Ce qui conduit à :

$$\hat{h}_i \psi_a^0(i) = \epsilon_a^0 \psi_a^0(i)$$

où ϵ_a^0 est l'énergie d'un électron dans l'orbitale a . Tous les électrons sont ici indépendants.

L'introduction du spin de l'électron dans la fonction d'onde se formalise par le concept de spin-orbitale ψ_a . Une spin-orbitale est le produit d'une orbitale par une fonction de spin. La fonction d'onde globale est anti-symétrique en vertu du principe d'exclusion de Pauli et s'exprime sous la forme d'un déterminant de Slater, usuellement symbolisé par :

$$\Psi_0 = |\psi_1\psi_2\dots\psi_n\rangle$$

L'usage du déterminant de Slater^[53] permet de prendre en compte le trou de Fermi, généré par la répulsion entre deux électrons de même spin.

De manière plus générale, la fonction d'onde poly-électronique Ψ peut être développée comme une combinaison linéaire de tous les déterminants Ψ_i que l'on peut engendrer :

$$\Psi = \sum_i c_i \Psi_i$$

Une base complète de fonctions multi-électroniques permet donc, en principe, de décrire de manière exacte une fonction d'onde poly-électronique. La résolution de l'équation de Schrödinger devient donc un problème d'algèbre linéaire, où l'on résout l'équation aux valeurs propres :

$$HC = EC$$

où H est la matrice représentant l'opérateur hamiltonien \hat{H} dans la base des déterminants, E_i les éléments de la matrice diagonale E représentant l'énergie électronique et les colonnes C_i de la matrice C les vecteurs propres correspondants.

Le développement par combinaison linéaire de déterminants pour résoudre l'équation aux valeurs propres définit l'interaction de configurations (CI).

Les équations de Hartree-Fock

La méthode Hartree-Fock^[54] (HF) a longtemps constitué la base de toutes les méthodes *ab initio* de type fonction d'onde. Les orbitales optimisées à ce niveau sont prises comme éléments de départ pour des calculs ultérieurs prenant explicitement en compte la corrélation électronique.

Dans le formalisme Hartree-Fock, seul le déterminant de l'état fondamental Ψ_0 est considéré.

L'énergie correspondante est :

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = \sum_a^n \langle \psi_a | \hat{h} | \psi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_a^n \sum_b^n \langle \psi_a \psi_b | | \psi_a \psi_b \rangle$$

où \hat{h} est l'opérateur mono-électronique.

En considérant des spin-orbitales orthogonales, la variation de l'énergie s'écrit sous la forme :

$$\delta E_0 = 2 \langle \delta \Psi_0 | \hat{H} | \delta \Psi_0 \rangle$$

où $\delta \Psi_0$ est obtenu en modifiant les spin-orbitales, tout en maintenant leur orthogonalité. Par application du principe de minimisation de l'énergie, on obtient les équations d'Hartree-Fock :

$$\hat{f} \psi_a = \epsilon_a \psi_a, \forall a$$

où les ensembles $\{\epsilon_a\}$ et $\{\psi_a\}$ sont respectivement les valeurs propres, et les vecteurs propres de l'opérateur de Fock. Ce dernier s'exprime pour l'électron i

de la manière suivante :

$$\hat{f}(i) = \hat{h}(i) + \sum_b^n (\hat{J}_b(i) - \hat{K}_b(i))$$

où $J_b(i)$ est l'opérateur de Coulomb représentant le potentiel répulsif généré par l'électron b sur l'électron i ,

$$J_b(i) = \int (\psi_b^*(j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_b(j) dr_j) \psi_a(i)$$

et $K_b(i)$ est l'opérateur d'échange dont l'action sur la spin-orbitale de l'électron i est :

$$K_b(i)\psi_a(i) = \int (\psi_b^*(j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_a(j) dr_j) \psi_b(i)$$

Les méthodes post Hartree-Fock prennent en compte la corrélation électronique après qu'un jeu d'orbitales a été optimisé au niveau SCF (Self Consistent Field).

Méthode MP_n

La méthode Møller-Plesset^[55] a pour objectif de traiter de manière perturbative la corrélation électronique en appliquant la méthode de Rayleigh-Schrödinger à un hamiltonien d'ordre zéro (Hartree-Fock). Elle s'écrit sous la forme :

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{V}$$

où \hat{H}^0 est l'opérateur hamiltonien non perturbé et \hat{V} est un opérateur de perturbation :

$$\hat{V} = \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i \sum_b^n (\hat{J}_b(i) - \hat{K}_b(i))$$

où $\hat{J}_b(i)$ est l'opérateur de Coulomb et $\hat{K}_b(i)$ l'opérateur d'échange. Considérons la fonction d'onde HF $\Psi_{(0)}^0 = \Psi_0$ fonction propre de \hat{H}^0 , les énergies aux ordres zéro et un s'écrivent :

$$E_0^0 = \sum_a \epsilon_a$$

$$E_0^1 = \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{V} | \Psi_0^{(0)} \rangle$$

$$E_0^1 = \frac{1}{2} \sum_{a,b} \langle \psi_a \psi_b | | \psi_a \psi_b \rangle - \sum_a \langle \psi_a | \sum_b^n (J_b - \hat{K}_b) | \psi_a \rangle$$

La correction d'ordre 1 est l'énergie HF. La correction de corrélation apparaît à l'ordre deux :

$$E_0^{(2)} = \sum_{a < b} \sum_{r < s} \frac{|\langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H} | \Psi_{rs}^{ab} \rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} = E_{corr}$$

Seules les interactions avec les déterminants doublement excités Ψ_{rs}^{ab} interviennent car le théorème de Brillouin stipule que les excitations simples n'interagissent pas directement avec le déterminant Hartree-Fock.

Cette méthode permet d'estimer perturbativement les effets de la corrélation électronique sur la fonction d'onde et l'énergie du système considéré, et peut être étendue aux ordres supérieurs (MP3, MP4).

Méthodes multi-référentielles

Pour optimiser l'énergie de manière variationnelle au delà de la description HF, on utilise l'expression multiconfigurationnelle de la fonction CI. Ceci introduit une double dépendance : l'une envers les coefficients orbitaux atomiques, l'autre vis-à-vis des coefficients de l'expression multiconfigurationnelle. Ces coefficients sont les paramètres variationnels à optimiser. La méthode CASSCF^[56,57], cas particulier de MCSCF (Multi-Configurational Self Consistent Field) permet d'alléger cette optimisation en définissant l'espace des configurations comme Complete Active Space (CAS). La minimisation de l'énergie est obtenue en optimisant toutes les orbitales et les coefficients de l'espace actif. L'espace actif est déterminé en divisant le jeu d'orbitales SCF en trois parties : les orbitales de coeur, avec un nombre d'occupation fixé à deux, les orbitales virtuelles dont l'occupation est zéro, et les orbitales actives, dont l'occupation

est comprise entre zéro et deux. Le CAS correspond souvent à l'ensemble des orbitales de valence et définit la corrélation non-dynamique.

La corrélation dynamique peut inclure en général l'ensemble des déterminants interagissant à la fonction CI initiale (MR, CAS ou MCSCF), soit en utilisant des méthodes variationnelles de type Multi-Reference Configuration Interaction (MRCI), soit des méthode Multi-Reference Perturbation Theory (MRPT), combinant un traitement variationnel de l'espace des configurations primaires, et perturbatif pour les configurations générées.

Méthode Coupled Cluster

La théorie Coupled Cluster^[58] exprime la fonction d'onde par l'ansatz exponentiel :

$$\Psi = e^{\hat{T}}\Psi_0 \text{ avec } \hat{\Omega} = e^{\hat{T}}$$

\hat{T} , l'opérateur cluster, se développe comme une somme des opérateurs clusters correspondants à chaque degré d'excitation :

$$\hat{T} = \sum_i^{\text{excitation}} \hat{T}_i$$

Ces opérateurs s'écrivent de la manière suivante :

$$\hat{T}_1 = \sum_{a,r} t_a^r \hat{a}_r^+ a_a$$

$$\hat{T}_2 = \sum_{a < b, r < s} t_{ab}^{rs} \hat{a}_r^+ \hat{a}_s^+ a_a a_b$$

$$\hat{T}_3 = \sum_{a < b < c, r < s < t} t_{abc}^{rst} \hat{a}_r^+ \hat{a}_s^+ \hat{a}_t^+ a_a a_b a_c$$

où $\hat{a}_r^+ a_a$ représente l'excitation d'un électron de l'orbitale a vers l'orbitale r , et t_a^r l'amplitude du cluster.

En ne considérant que les excitations simples et doubles, le développement de l'opérateur $e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2}$ en une série de Taylor permet d'obtenir la fonction d'onde suivante :

$$\Psi^{CCSD} = e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2} \Psi_0 = [1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2}(\hat{T}_1 + \hat{T}_2)^2 + \frac{1}{6}(\hat{T}_1 + \hat{T}_2)^3 + \dots] \Psi_0$$

et on obtient :

$$(\hat{H} - E_0) e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2} \Psi_0 = E_{corr} e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2} \Psi_0$$

où E_0 est l'énergie HF

sur $\Psi_0, \Psi_a^r, \Psi_{ab}^{rs}, \dots$ en considérant le caractère bi-électronique de \hat{H} . L'énergie de corrélation devient :

$$E_{corr} = \langle \Psi_0 | \hat{H} - E_0 | (1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2) \Psi_0 \rangle$$

Les méthodes CC sont utilisées pour traiter des molécules dans leur état

fondamental. CCSD ne considère que les excitations simples et doubles, CCSD-T ou CCSD[T] considèrent également les excitations triples calculées perturbativement. Malgré une excellente précision, ces méthodes ont un coût numérique élevé, qui limite leur application à des tailles de molécules d'une dizaine d'atomes dans une grande base.

2.2 Calculs DFT

La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode très utilisée aujourd'hui. Ses équations ont été mises en place en 1965 par Kohn et Hohenberg. Cette méthode est la plus répandue aujourd'hui, car elle permet de traiter les systèmes de grande taille.

La DFT utilise la densité totale comme propriété fondamentale, contrairement aux méthodes HF et post-HF qui traitent directement la fonction d'onde électronique à n -corps. L'avantage est que le calcul de la fonction d'onde à n -corps est une fonction de $3n$ variables (les coordonnées de tous les électrons du système), alors que la densité électronique n'a besoin que de trois variables spatiales, ce qui accélère grandement le temps de calcul. Hohenberg et Kohn^[59] ont mis en évidence, *via* deux théorèmes, que l'état fondamental d'un système électronique pouvait être décrit par sa densité.

Le premier théorème met en évidence le lien entre densité électronique d'une particule $\rho(r)$ de l'état fondamental et le potentiel extérieur aux électrons $V(r)$. Cela signifie que toutes les propriétés du système peuvent être déterminées si l'on connaît la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie d'un système électronique devient fonctionnelle de la densité :

$$E_0 = E[\rho_0] = F[\rho_0] + \int \rho_0 V(r) dr$$

$F[\rho_0]$ est une fonctionnelle universelle pour tous les systèmes électroniques.

Le second théorème énonce le principe variationnel : la densité électronique exacte de l'état fondamental dans un potentiel V est la densité minimisant la valeur de la fonctionnelle E :

$$E_0 = \min E[\rho]$$

La mise en oeuvre pratique de ces théorèmes a été apportée par Kohn et Sham. L'énergie de Kohn-Sham^[60] (KS) correspond à celle d'un système fictif de n électrons indépendants qui possèdent la même densité $\rho(r)$ que le système réel, plongée dans un potentiel effectif. L'énergie Hohenberg et Kohn est d'abord décomposée comme suit :

$$E[\rho] = T^*[\rho] + \int V(r)\rho(r)d^3r + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{XC}[\rho]$$

$T^*[\rho]$ est l'énergie cinétique d'un système d'électrons indépendants. Le second terme représente l'interaction électron/noyaux exercée par le potentiel

$V(r)$. Le troisième terme est l'interaction coulombienne entre les distributions de charges $\rho(r)$ et $\rho(r')$. Enfin $E_{XC}[\rho]$ correspond au terme d'échange-corrélation prenant en compte les interactions non classiques des électrons ainsi que la différence d'énergie cinétique entre le système fictif et le système réel.

On applique le principe variationnel à l'énergie :

$$\frac{\delta T^*[\rho]}{\delta \rho} + V(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + V_{XC}[\rho] = \mu$$

où μ est un multiplicateur de Lagrange, assurant la conservation du nombre d'électrons et permettant de trouver les points stationnaires ; $V_{XC}[\rho]$ représente le potentiel d'échange corrélation et s'exprime comme la dérivée fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation :

$$V_{XC}[\rho] = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho}$$

L'expression est identique à celle d'électrons indépendants soumis au potentiel externe de Kohn-Sham V_{KS} :

$$\frac{\delta T^*}{\delta \rho} + V_{KS}(r) = \mu$$

avec :

$$V_{KS} = V(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + V_{XC}[\rho]$$

La densité électronique totale est donnée par :

$$\rho(r) = \sum_i^n |\psi_i(r)|^2$$

les ψ_i sont les n orbitales de Kohn-Sham, associées aux énergies ϵ_i obtenues en résolvant l'équation aux valeurs propres suivante :

$$[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{KS}(r)]\psi_i = \epsilon_i \psi_i$$

où $-\frac{1}{2} \nabla_i^2$ est l'opérateur d'énergie cinétique. Les orbitales de Kohn-Sham n'ont pas la signification physique des orbitales HF, car le système est fictif. On obtient donc, en intégrant l'interaction entre les noyaux, une énergie totale qui s'exprime sous la forme :

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^n n_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr dr' + E_{XC}[\rho] + \frac{1}{2} \sum_{I,J}^N \frac{Z_I Z_J}{R_I - R_J}$$

Le problème majeur de la DFT se situe au niveau de la nature de E_{XC} et de V_{XC} . Bien que la formulation soit exacte, la fonctionnelle d'échange/corrélation n'est pas connue. Ceci engendre donc une variété d'approximations telles que les LDA^[61,62] (Local Density Approximation), GGA^[63,64,65] (Généralised Gradient Approximation), ou encore des fonctionnelles hybrides, combinant DFT et HF, comme B3LYP^[66]. Cette variété d'approximations implique que chaque fonctionnelle doit être testée pour les systèmes étudiés.

2.3 SCC-DFTB : Origines et équations

Le formalisme DFTB^[67,68,69,70,71], ou Density Functional Tight Binding, correspond à une approximation de la DFT aux liaisons fortes. Cette méthode se caractérise par le fait que :

- seuls les électrons de valence dans une base minimale sont considérés,
- les orbitales moléculaires sont développées dans l'approximation LCAO (combinaisons linéaires d'orbitales atomiques),
- on se limite aux intégrales à deux centres.

La formulation de la DFTB repose sur un développement de Taylor autour de la densité initiale. En DFTB, la densité électronique est exprimée comme une somme des densités électroniques des atomes isolés de référence $\rho^0(r)$ et un terme de fluctuation de densité $\delta\rho(r)$:

$$\rho(r) = \rho^0(r) + \delta\rho(r)$$

Il existe plusieurs types de développements DFTB, selon l'ordre auquel on limite la série de Taylor. La première version, aussi appelée 'Zeroth Order DFTB' est un équivalent de la méthode de Hückel. La DFTB au second ordre, aussi appelée SCC-DFTB, rajoute un terme d'auto-cohérence sur les charges atomiques. Il existe aussi une version d'ordre trois^[72], très récente, améliorant les termes de fluctuations de charge, mais que nous n'avons pas utilisée dans cette thèse. En restreignant le développement au second ordre, l'énergie se met sous la forme :

$$\begin{aligned}
E_{SCC-DFTB}[\rho^0 + \delta\rho] = & \underbrace{E[\rho^0(r)] + \int \frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta\rho(r)} \delta\rho(r) dr}_{\text{Ordre 1}} \\
& + \underbrace{\frac{1}{2} \int \frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta\rho(r)\delta\rho(r')} \delta\rho(r)\delta\rho(r') dr dr'}_{\text{Ordre 2}} \\
& + \vartheta(\delta\rho)^3
\end{aligned}$$

qui s'exprime encore :

$$E_{SCC-DFTB} = V_{Rep}^A + \underbrace{\sum_i^{occ} n_i \langle \Psi_i | h_A^0 | \Psi_i \rangle}_{\text{Ordre 1}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{ab} \gamma_{ab}(R_{ab}) \delta q_a \delta q_b}_{\text{Ordre 2}} + V_{disp}^A$$

$$\text{Avec } h_A^0 = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext} + V_H(\rho_0) + V_{XC}(\rho_0)$$

où $V_H(\rho_0) = \int \frac{\rho_0(r')}{r-r'} dr'$

Un terme de dispersion peut être rajouté pour traiter les agrégats moléculaires^[73,74].

L'ensemble des termes seront développés dans la partie suivante.

a) Potentiel répulsif V_{Rep}^A

La DFTB ne prend en compte que les électrons de valence. De manière équivalente à des calculs pseudo-potentiels en DFT, la densité électronique de cœur est considérée comme gelée. Un potentiel répulsif doit donc prendre en compte les interactions cœur-cœur et s'écrit sous la forme :

$$V_{rep} = V_{noyaux} - \underbrace{\frac{1}{2} \int \int \frac{\rho^0(r)\rho^0(r')}{|r-r'|} dr dr' - \int V_{xc}[\rho^0]\rho^0(r) dr + E_{xc}[\rho^0]}_{\text{Répulsion électronique avec échange-corrélation}}$$

Le potentiel répulsif total est paramétré comme un terme de paire :

$$V_{rep} = \frac{1}{2} \sum_a \sum_{b \neq a} V_{rep}(R_{ab})$$

La fonction $V_{rep}(R)$ est déterminée en reproduisant l'énergie totale d'un calcul DFT de référence pour chaque paire :

$$V_{rep}(R_{ab}) = E_{DFT}(R_{ab}) - \underbrace{E_{DFTB}^{(1)}(R_{ab}) - E_{DFTB}^{(2)}(R_{ab})}_{E_{DFTB} \text{ Sans Répulsion}}$$

Le terme $V_{rep}(R_{ab})$ est analytiquement paramétré pour chaque paire à partir de calculs DFT sur les diatomiques.

b) Énergie de bande

Le principe même de la DFTB repose sur l'utilisation d'orbitales moléculaires de valence et sur l'approximation de la combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) pour représenter les orbitales moléculaires :

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \psi_{\mu}$$

Les orbitales atomiques ne sont pas orthogonales entre elles. Le recouvrement est défini comme l'intégrale entre les orbitales :

$$S_{\mu\nu} = \langle \psi_{\mu} | \psi_{\nu} \rangle$$

L'énergie DFTB s'écrit alors sous la forme suivante :

$$E_{DFTB}[\rho^0, \delta\rho] = \sum_i^{occ} n_i \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{\mu i} c_{\nu i} H_{\mu\nu}^0$$

Où $H_{\mu\nu}^0$ est l'élément de la matrice hamiltonienne. Les termes $H_{\mu\nu}^0$ (intégrales de Slater-Koster), et $S_{\mu\nu}$ (recouvrement), sont précalculés à partir de calculs DFT et utilisés en paramètres.

c) Terme du second ordre $\frac{1}{2} \sum_{ab} \gamma_{ab}(R_{ab}) \delta q_a \delta q_b$

Le terme du second ordre est important car la somme de la densité électronique n'est pas composée seulement de densités électroniques atomiques mais subit des fluctuations. Ces fluctuations de charge sont obtenues en développant les charges atomiques, en général selon l'approche de Mulliken.

$$q_a = \sum_i n_i \sum_{\mu \in a} \sum_{\nu} \frac{1}{2} (c_{\mu i}^* c_{\nu i} + c_{\nu i}^* c_{\mu i}) S_{\mu\nu}$$

la fluctuation de charge est définie comme :

$$\Delta q_a = q_a - q_a^0$$

où q_a^0 est la charge de l'atome isolé.

La résolution de l'équation SCC-DFTB au second ordre s'effectue itérativement, pour un ensemble de fluctuations de charge, on résout l'équation aux valeurs propres pour trouver les coefficients $c_{\nu i}$, et donc les états propres :

$$\sum_{\nu}^M c_{\nu i} (H_{\mu\nu}^{SCC} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) = 0$$

À partir des orbitales, de nouvelles fluctuations de charges sont obtenues, et le calcul est renouvelé jusqu'à convergence.

d) Potentiel de dispersion V_{disp}^A

Lorsqu'on traite des matrices ou des agrégats moléculaires inertes, il faut tenir compte des forces de type Van der Waals incluses sous la forme d'interactions de paires atomiques^[73,74] :

$$V_{disp}^a = - \sum_a \sum_{b>a} f_{disp}(R_{ab}) \frac{C_{ab}^6}{R_{ab}^6}$$

$f_{disp}(R_{ab})$ est une fonction de coupure aux courtes distances.

e) Charges Atomiques

La méthode SCC-DFTB est basée sur les charges. À l'origine développée avec les charges de Mulliken, elle peut utiliser des charges alternatives. Une évolution vers une représentation où les charges électrostatiques sont mieux représentées a été nécessaire, telle que celle définie par les charges CM3^[75] (Class IV, charge model 3). Les charges CM3 ont la forme suivante :

$$q_a^{CM3} = q_a^{Mull} + \sum_{b \neq a} (D_{ab} \mathcal{B}_{ab} + C_{ab} \mathcal{B}_{ab}^2)$$

\mathcal{B}_{ab} est l'ordre de liaison de Mayer^[76] dépendant de la matrice densité; D_{ab} et C_{ab} sont des paramètres empiriques liés à la nature des atomes a et b. Dans notre modèle, nous avons fixé C_{ab} à 0. L'utilisation de ces charges s'est montrée indispensable pour les structures et l'énergétique des agrégats de PAH et d'eau, améliorant fortement le moment dipolaire, et ainsi les spectres IR.

2.4 Champs de forces

On appelle champs de forces plus spécifiquement les expressions analytiques directes de l'énergie potentielle. Les champs de force analytiques sont très utilisées en biologie, car leur coût de calcul est faible. Le problème majeur est que les données utilisées proviennent de données extérieures (expérimentales ou théoriques) et qu'elles ne sont pas nécessairement réadaptées lors de calculs. Il existe une multitude de type de champ de forces, pouvant par exemple décrire des systèmes π conjugués (REBO, REAXX^[77]). La méthode la plus simple est basée sur la séparation covalent non-covalent :

$$E = E_{covalent} + E_{noncovalent}$$

Ce qui implique un traitement différencié selon la distance. La plupart des champs de force ne prennent pas en compte la possible fluctuation des densités électroniques.

$$E_{covalent} = E_{liaison} + E_{angle} + E_{dihedre}$$

Les termes longues distances, ou non-covalents, sont en général des potentiels de paires.

$$E_{noncovalent} = E_{electrostatique} + E_{VDW}$$

La précision ne dépend que du paramétrage, qui n'est pas nécessairement transférable.

2.5 Méthodes QM/MM

Les méthodes QM/MM sont des méthodes hybrides, combinant calculs quantiques et calculs de mécanique moléculaire. Ces méthodes sont très uti-

lisées en biologie (pour l'étude de protéines), ou en chimie pour connaître les effets de solvants ou les effets de matrices. Les méthodes QM/MM sont des méthodes à trois zones. Tout d'abord, on définit la zone d'intérêt, où l'on utilisera une méthode de calcul très précise, cela peut être de la DFT (le plus souvent), ou des méthodes basées sur la fonction d'onde. Ensuite, le reste du système sera traité avec de la mécanique moléculaire, agissant comme un champ de forces sur la partie quantique. La dernière partie est la zone dite intermédiaire, proche de la zone étudiée où un raccordement doit être fait entre parties quantique et classique.

2.6 SCC-DFTB/FF

L'étude de composés dans des matrices ou environnements inertes de gaz rares reste impossible avec les méthodes quantiques. Nous avons proposé l'utilisation d'une méthode QM-MM, où QM=SCC-DFTB et MM=FF.

La première étape est de définir la partie quantique. Dans notre cas, il s'agira d'un système moléculaire : eau, PAH, ou d'un système mixte Eau/PAH (notés A). Ce système quantique sera traité avec la méthode SCC-DFTB décrite précédemment.

La partie classique, constituée des atomes d'argon (notés Rg), sera traitée par un potentiel additif par paires. Nous utiliserons le potentiel d'Aziz. La distance Ar-Ar d'équilibre est de 3.757 Å et l'énergie de liaison de 99.58 cm⁻¹. Le potentiel d'Aziz^[78] s'écrit sous la forme :

$$V(r) = \epsilon V^*(x)$$

où $x = r/r_e$.

$$V^*(x) = A^* \exp(-\alpha x + \beta x^2) - \left(\frac{C_6}{x^6} + \frac{C_8}{x^8} + \frac{C_{10}}{x^{10}} \right) F(x)$$

Avec :

$$F(x) = \exp\left[-\left(\frac{D}{x} - 1\right)^2\right] \text{ pour } x < D \text{ (D=1.28 et } x = r/r_e)$$

$$F(x) = 1 \text{ pour } x \geq D$$

Une étape cruciale est l'interaction de la partie quantique avec la partie champ de forces. Un des éléments de cette interaction est la polarisation. Seuls les atomes d'argon sont considérés comme étant des centres polarisables, car ils possèdent une polarisabilité importante (11.07 a_0^3). Au contraire, seuls les atomes du système actif induisent le champ de polarisation, car ils sont affectés par une fluctuation de charge. L'énergie de polarisation est prise sous la forme :

$$V_{pol} = \frac{1}{2} \sum_{a,b} \gamma_{a,b}^{pol} \Delta q_a \Delta q_b$$

avec :

$$\gamma_{a,b}^{pol} = - \sum_{c \in Rg} \alpha_c f_{pol}(R_{ac}) f_{pol}(R_{bc}) \frac{\mathbf{R}_{ac}}{R_{ac}^3} \frac{\mathbf{R}_{bc}}{R_{bc}^3}$$

$f_{pol}(R_{ac})$ est une fonction de coupure du champ électrique induit par Δq_a sur l'atome de gaz rare noté c .

Un autre paramètre à prendre en compte est l'effet des atomes de gaz rare sur la densité électronique du système actif. Pour cela, on utilise une méthode perturbative en ajoutant des termes extradiagonaux dans les blocs diagonaux de la matrice hamiltonienne.

Ces termes sont de la forme :

$$W^{A/Rg} = \sum_{a \in A} \sum_{c \in Rg} (u_{core}^{ac} + u_{disp}^{ac} + \hat{w}^{ac})$$

avec deux termes scalaires : u_{core}^{ac} , interaction des électrons de coeur entre a et c , et u_{disp}^{ac} , potentiel de dispersion entre a et c . Ces deux termes sont des contributions isotropes. \hat{w}^{ac} est un terme matriciel qui décrit les interactions avec les électrons de valence. Il permet de décrire les perturbations engendrées par les atomes de gaz rare. On présume que la perturbation par les atomes de gaz rare ne fournit pas directement de contribution interatomique dans le calcul de l'hamiltonien SCC-DFTB, et que cette perturbation n'interfère pas avec les intégrales Slater-Koster. Les éléments de matrice w^{ac} dans la base des orbitales atomiques $\{\psi_\mu\}$ s'écrivent :

$$w_{a\mu,b\nu}^{ac} = \langle \psi_{a\mu} | w^{ac} | \psi_{b\nu} \rangle \delta_{ab}$$

Pour chaque paire, on définit les orbitales atomiques réorientées dans un repère propre dirigé selon l'axe de la paire, *via* des matrices de transformations unitaires $T_{\lambda\mu}^{ac}$, ce qui nous permet d'exprimer les éléments de matrices sous la forme :

$$w_{a\mu,b\nu}^{ac} = \sum_{\lambda\kappa} T_{\lambda\mu}^{ac} T_{\kappa\nu}^{ac} \langle \chi_{a\lambda} | w^{ac} | \chi_{a\kappa} \rangle$$

Dans la base orientée, les éléments de matrice induits par un gaz rare sont des termes diagonaux, et la perturbation s'écrit sous la forme :

$$w_{a\mu,b\nu}^{ac} = \sum_{\lambda} T_{\lambda\mu}^{ac} T_{\lambda\nu}^{ac} u_{\lambda}(R_{ac})$$

les termes u_{λ} sont paramétrés sur des calculs de paires atomiques CCSD-T.

Au final, l'expression de l'énergie totale SCC-DFTB/FF s'exprime sous la forme :

$$E^{SCC-DFTB/FF(A-Rg)} = V_{rep}^A + V_{disp}^A + \sum_i^{occ} n_i \langle \psi_i | h_o^A + W^{A/Rg} | \psi_i \rangle$$

$$+\frac{1}{2} \sum_{ab} (\gamma_{ab} + \gamma_{ab}^{pol}) \Delta q_a \Delta q_b + V^{RgRg}$$

2.7 Paramétrisation de l'Hamiltonien de perturbation

La SCC-DFTB/FF repose sur un ensemble de paramètres calibrés sur des calculs CCSD-T de paires d'atomes A-Rg. Dans l'approche utilisée, les énergies des états électroniques s'expriment :

$$E_n(R) = u_{core}(R) + u_{disp}(R) + \sum_{\lambda} u_{\lambda n}(R)$$

$E_n(R)$ est l'énergie des états dans l'approximation monoélectronique utilisée en DFTB. Le terme u_{core} , contient les interactions des orbitales de cœur de l'atome actif avec le gaz rare.

Il est nécessaire d'étudier plusieurs états électroniques. Pour le couple H-Ar on prend en compte l'état ($^1\Sigma^+$).

$$E_{HAr(^1\Sigma^+)}(r) = u_{core}^{HAr}(r) + u_{disp}^{HAr}(r)$$

Pour le carbone, nous avons 3 fonctions paramétriques à déterminer. Pour cela nous prenons en compte les 3 états électroniques suivants :

$$CAr \ ^3\Sigma^- (1s)^2(2s)^2\sigma^0\pi^1\pi^1, CAr \ ^3\Pi (1s)^2(2s)^2\sigma^1\pi^1\pi^0$$

et $C^+Ar \ ^2\Pi (1s)^2(2s)^2\sigma^0\pi^1\pi^0$, dont les énergies modèles s'expriment de la forme :

$$E_{CAr(^3\Sigma^-)}(r) = u_{core}^{CAr}(r) + u_{disp}^{CAr}(r) + 2u_{\pi}^{CAr}(r)$$

$$E_{CAr(^3\Pi)}(r) = u_{core}^{CAr}(r) + u_{disp}^{CAr}(r) + u_{\pi}^{CAr}(r) + u_{\sigma}^{CAr}(r)$$

$$E_{C^+Ar(^2\Pi)}(r) = u_{core}^{CAr}(r) + u_{disp}^{CAr}(r) + u_{\pi}^{CAr}(r) + u_{pol}^{CAr}(r)$$

De même, pour l'oxygène, les énergies des états $OAr\ ^3\Pi\ (1s)^2(2s)^2\sigma^1\pi^2\pi^1$, $OAr\ ^3\Sigma^-\ (1s)^2(2s)^2\sigma^2\pi^1\pi^1$ et $O^-Ar\ ^2\Sigma^+\ (1s)^2(2s)^2\sigma^1\pi^2\pi^2$, s'expriment :

$$\begin{aligned} E_{3\Pi}^{OAr} &= u_{core}^{OAr} + u_{disp}^{OAr} + 3u_{\pi}^{OAr} + u_{\sigma}^{OAr} \\ E_{3\Sigma^-}^{OAr} &= u_{core}^{OAr} + u_{disp}^{OAr} + 2u_{\pi}^{OAr} + 2u_{\sigma}^{OAr} \\ E_{2\Sigma^+}^{O^-Ar} &= u_{core}^{OAr} + u_{disp}^{OAr} + 4u_{\pi}^{OAr} + u_{\sigma}^{OAr} + u_{pol}^{O^-Ar} \end{aligned}$$

Nous avons associé une expression analytique à chacune des fonctions :

$$\begin{aligned} u_{core}^{ac}(r) &= a_{core}r^{\gamma}exp(-b_{core}r - c_{core}r^2) \\ u_{disp}^{ac}(r) &= -f_{disp}(r)\left(\frac{C_6}{r^6} + \frac{C_8}{r^8} + \frac{C_{10}}{r^{10}}\right) \\ u_{\sigma,\pi}^{ac}(r) &= a_{\sigma,\pi}exp(-b_{\sigma,\pi}r - c_{\sigma,\pi}r^2) \end{aligned}$$

ainsi que la contribution de la polarisation pour les paires chargées :

$$u_{pol}^{ac}(r) = -\frac{1}{2}f_{pol}(r)\frac{\alpha}{r^4}$$

L'ensemble des fonctions et des paramètres sont déterminés à partir d'un ensemble d'états de basse énergie, (incorporant des états chargés) et des valeurs énergétiques CCSD-T avec des bases aug-cc-pV6Z pour H, O et C, un pseudopotentiel relativiste^[79,80] et une base aug-cc-pV5Z pour l'argon. Les calculs prennent en compte les erreurs de superposition de base.

Les calculs ont été réalisés avec MOLPRO. Les distances d'équilibre ainsi que les énergies de dissociation ont été comparées avec des résultats antérieurs. Nous avons d'abord extrait les paramètres de u_{disp}^{ac} à partir des courbes CCSD-T à longue portée. La fonction de coupure de la partie polarisation $f_{pol}(R)$ a été ensuite ajustée, avec une valeur de la polarisabilité égale à $11.07\ a_0^3$

pour l'argon. L'étape suivante a été le calcul de l'ensemble des paramètres orbitaux.

L'ensemble des paramètres se trouve dans la Table 2.1. Les courbes de potentiel CCSD-T et SCC-DFTB/FF sont présentées dans la Figure 2.2.

Clairement, les potentiels modèles pour certains systèmes chargés ne reproduisent pas les calculs de référence aux courtes distances. Ceci tient à des processus de transfert de charge non négligeables vers l'argon. Cependant les distances en dessous desquelles les divergences apparaissent ne sont pas atteintes dans les exemples que nous traitons par la suite.

TABLE 2.1 – Paramètres (en unités atomiques) déterminés à partir des calculs CCSD-T pour les systèmes $H - Ar$, $C - Ar$ et $O - Ar$. Les dernières lignes présentent les données de référence (R_e en bohr), D_e (en cm^{-1}) obtenues par des calculs CCSD-T (this work). D'autres calculs CCSD-T sont présentés (other work) : $a^{[81]}$, $b^{[82]}$, $c^{[83]}$, $d^{[84]}$: calculs RCCSD-T avec une base AV6Z/bf33221^[85]

Parameter	Systems		
	$H - Ar$	$O - Ar$	$C - Ar$
γ	7.42629	0.0	0.0
a_{core}	0.0670658	10.0	18.8438
b_{core}	3.04211	2.10	1.73514
c_{core}	0	0.0	0.00865811
C_6	24.4279	35.0	26.03
C_8	100.404	863.169	3907.0
C_{10}	1000.01	0.0	0.0
R_{disp}	8.8207	8.7	11.3492
R_{pol}	4.8	9.0	3.5
a_π		0.0	0.0
b_π		0.0	0.0
c_π		0.0	0.0
a_σ		58.0	1.83363
b_σ		1.9	0.529475
c_σ		0.0	0.100803
R_e (this work)	6.8 ($^2\Sigma^+$)	6.34 ($^3\Pi$), 7.0 ($^3\Sigma^-$), 5.60 ($^2\Sigma^+$)	5.9 ($^3\Sigma^-$), 7.4 ($^3\Pi$), 3.7 ($CAr^+ \ ^2\Pi$)
R_e (other work)	6.8 ^a , 6.9 ^b ($^2\Sigma^+$)	6.327 ^c ($^3\Pi$), 7.147 ($^3\Sigma^-$), 5.620 ^e ($^2\Sigma^+$)	6.1 ^d ($^3\Sigma^-$), 7.7 ^d ($^3\Pi$)
D_e (this work)	32 ($^2\Sigma^+$)	87.8 ($^3\Pi$), 49.2 ($^3\Sigma^-$), 859 ($^2\Sigma^+$)	197 ($^3\Sigma^-$), 60 ($^3\Pi$), 7857 ($CAr^+ \ ^2\Pi$)
D_e (other work)	33 ^a , 31 ^b ($^2\Sigma^+$)	87.8 ^c ($^3\Pi$), 49.2 ^c ($^3\Sigma^-$), 852 ^e ($^2\Sigma^+$)	150 ^d ($^3\Sigma^-$), 48 ^d ($^3\Pi$)

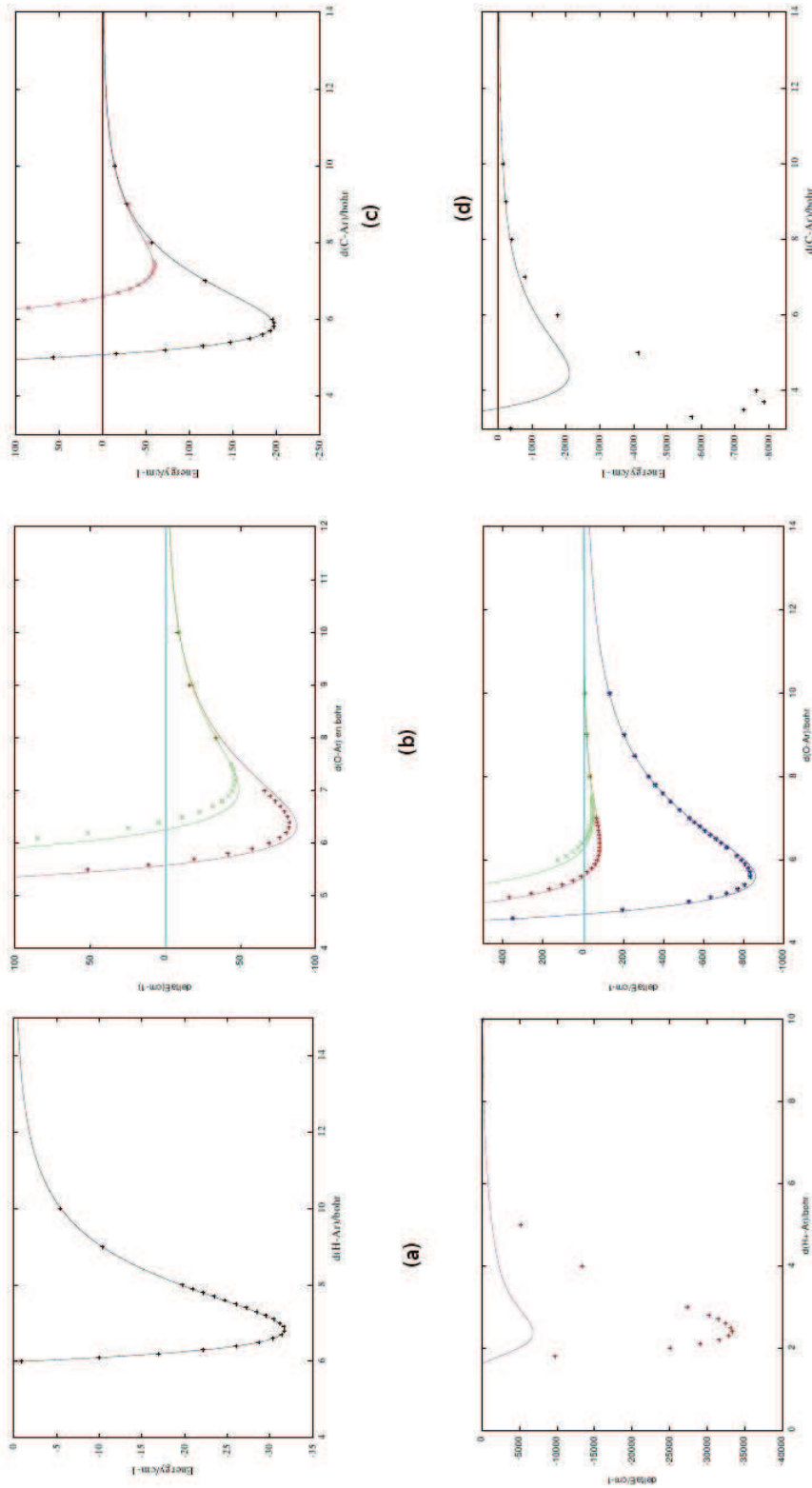


FIGURE 2.2 – Courbes d'énergie potentielle CCSD-T en fonction des distances interatomiques pour les états de HAr ²Σ⁺ ((a) : courbe noire), H⁺Ar ¹Σ⁺ ((a) : courbe rouge), les états ³Σ⁻ ((b) : courbe verte) et ³Π ((b) : courbe rouge) du système OAr ainsi que l'état ²Σ⁺ ((b) : courbe bleue) de OAr⁻, ainsi que les états ³Σ⁻ ((c) : courbe noire) et ³Π ((c) : courbe rouge) du système CAr ainsi que l'état ²Π ((d) : courbe noire) de C⁺Ar. Points : résultats CCSD-T; Lignes : modèle paramétré

2.8 Polarisation et autocohérence

Une première version de la méthode SCC-DFTB/FF, la polarisation était calculée comme une perturbation au calcul SCC-DFTB, s'exprimant de la forme :

$$V_{ac}^{pol} = -\frac{\alpha_c}{2} \sum_{c \in Rg} \left(\sum_{a \in A} \Delta q_a f_{pol}(R_{ac}) \right) \frac{\mathbf{R}_{ac}}{R_{ac}^3}$$

Cependant, la polarisation dépend elle-même des charges et il est préférable d'introduire son effet de manière autocohérente afin de calculer plus facilement les gradients associés pour la dynamique moléculaire et les optimisations de géométries. Nous avons d'abord utilisé un gradient numérique. Cette méthode était la plus facile à implémenter, cependant elle demandait un temps de calcul trop lourd pour les grands systèmes.

Le calcul de gradients analytiques du terme de polarisation a été implémenté par Mathias Rapacioli. Les forces s'expriment pour les atomes du système actif :

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{a \in A} = & - \sum_i^{occ} n_i \sum_{a, \mu \in I_a} \sum_{b, \nu \in I_b} c_{a\mu}^i c_{b\nu}^i \left[\frac{\partial h_{a\mu, b\nu}^0}{\partial \mathbf{R}_a} + \frac{\partial W_{a\mu, b\nu}^{ARg}}{\partial \mathbf{R}_a} - \left(\epsilon_i - \frac{H_{a\mu, b\nu}^{coul}}{S_{a\mu, b\nu}} - \frac{V_{a\mu, b\nu}^{pol}}{S_{a\mu, b\nu}} \right) \frac{\partial S_{a\mu, b\nu}}{\partial \mathbf{R}_a} \right] \\ & - \Delta q_a \sum_{\xi \in A} \left(\frac{\gamma_{\alpha\xi}}{\partial \mathbf{R}_a} + \frac{\gamma_{\alpha\xi}^{pol}}{\partial \mathbf{R}_a} \right) \Delta q_\xi - \frac{\partial V_{rep}^A}{\partial \mathbf{R}_a} - \frac{\partial V_{disp}^A}{\partial \mathbf{R}_a} \end{aligned} \quad (2.1)$$

où $h^0 = H_{DFTB}^{(1)}$ et $H^{coul} = H_{DFTB}^{(2)}$

Et pour les atomes de gaz rares :

$$\mathbf{F}_{a \in C} = - \sum_i^{occ} n_i \sum_{a, \mu \in I_a} \sum_{b, \nu \in I_b} c_{a\mu}^i c_{b\nu}^i \frac{\partial W_{a\mu, b\nu}^{ARg}}{\partial \mathbf{R}_a} - \frac{1}{2} \sum_{ab} \frac{\partial \gamma_{ab}^{pol}}{\partial \mathbf{R}_a} \Delta q_a \Delta q_b - \frac{\partial V^{RgRg}}{\partial \mathbf{R}_a}$$

avec :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \gamma_{ab}^{pol}}{\partial \mathbf{R}_{c \in Rg}} &= -\alpha_c \left(\frac{\partial f_{pol}(R_{ac})}{\partial \mathbf{R}_c} * f_{pol}(R_{bc}) + \frac{\partial f_{pol}(R_{bc})}{\partial (\mathbf{R}_c)} * f_{pol}(R_{ac}) \right) \frac{\mathbf{R}_{ac} \mathbf{R}_{bc}}{R_{ac}^3 R_{bc}^3} \\ &\quad - \alpha_c \left(\frac{\partial (\mathbf{R}_{ac}/R_{ac}^3)}{\partial \mathbf{R}_c} \frac{\mathbf{R}_{bc}}{R_{bc}^3} + \frac{\partial (\mathbf{R}_{bc}/R_{bc}^3)}{\partial \mathbf{R}_c} \frac{\mathbf{R}_{ac}}{R_{ac}^3} \right) f_{pol}(R_{ac}) f_{pol}(R_{bc}) \end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned} \frac{\partial \gamma_{ab}^{pol}}{\partial \mathbf{R}_{a \in A}} &= - \sum_{c \in Rg} \alpha_c \left(\frac{\partial f_{pol}(R_{ac})}{\partial \mathbf{R}_a} f_{pol}(R_{bc}) \right) \frac{\mathbf{R}_{ac} \mathbf{R}_{bc}}{R_{ac}^3 R_{bc}^3} \\ &\quad - \sum_{c \in Rg} \alpha_c \left(\frac{\partial (\mathbf{R}_{ac}/R_{ac}^3)}{\partial \mathbf{R}_a} \frac{\mathbf{R}_{bc}}{R_{bc}^3} \right) f_{pol}(R_{ac}) f_{pol}(R_{bc}) \end{aligned}$$

Chapitre 3

Outils pour la simulation

3.1 Dynamique moléculaire et Spectroscopie infrarouge

3.1.1 Spectres harmoniques

L'approximation harmonique repose sur le développement de l'énergie du système au second ordre en fonction des déplacements atomiques normalisés par les masses, q_{ik} .

$$V = V_{eq} + \sum_{ik} \left(\frac{\delta V_{eq}}{\delta q_{ik}} \right)_{eq} \delta q_{ik} + \frac{1}{2} \sum_{ik} \sum_{jl} \left(\frac{\delta^2 V}{\delta q_{ik} \delta q_{jl}} \right)_{eq} \delta q_{ik} \delta q_{jl}$$

(i et j = 1-N ; k et l = 1-3) où N est le nombre d'atomes.

Le déplacement pondéré par les masses q_{ik} s'exprime sous la forme :

$$q_{ik} = M_i^{1/2} (x_{ik} - x_{ik}^{eq})$$

M étant la masse de l'atome, x_{ik} l'une des trois coordonnées cartésiennes de l'atome i. Les dérivées premières de l'énergie potentielle permettent de déterminer les forces (nulles à l'équilibre). Les dérivées secondes représentent les fréquences diagonales et les couplages.

$$f_{ijkl} = \frac{\delta^2 V}{\delta q_{ik} \delta q_{jl}}$$

La matrice carrée [f], de dimension 3N, est la matrice hessienne pondérée en masse. Les équations du mouvement s'écrivent sous la forme :

$$\delta^2 q_{ik} / \delta t^2 = \sum_{j,l} f_{ijkl} q_{jk} \quad (i \text{ et } j = 1- 3N)$$

Ce système peut être résolu sous la forme d'une équation matricielle aux valeurs propres. La solution représente les 3N-6 modes de vibration internes et 6 modes de translation-rotation. Les vecteurs propres de la matrice [f] forment une base orthogonale dans l'espace des déplacements, les fréquences propres des modes normaux sont les racines carrées des valeurs propres associées.

3.1.2 Dynamique Moléculaire

Dans cette partie, nous allons décrire les principes fondamentaux de la dynamique moléculaire (MD), et expliquer comment obtenir les spectres IR à partir de simulation MD et, enfin, montrer en quoi l'utilisation de cette méthode est primordiale pour l'étude d'agrégats en matrices inertes.

La technique de dynamique moléculaire, consiste à simuler l'évolution d'un système de particules, d'atomes et de molécules au cours du temps. La dynamique permet de suivre l'évolution des interactions, comme les changements de conformation, et, si la simulation est assez longue, de tirer les différentes propriétés statistiques et thermodynamiques, comme le spectre IR.

La dynamique moléculaire classique repose essentiellement sur les lois de mécanique newtonienne. Aussi connues sous le nom de "principe fondamental de la dynamique", la formulation générale de l'équation est la suivante :

$$\ddot{x}_{ik} = \frac{1}{m_i} F_{ik}$$

\ddot{x}_{ik} est l'accélération de l'atome i suivant la direction k , F_{ik} la force sur l'atome i dans la direction k , calculée directement à partir de l'énergie.

$$F_{ik} = -\frac{\delta E}{\delta x_{ik}}$$

En intégrant les accélérations, on obtient les vitesses, notées

$$\dot{x}_{ik}(t) = \ddot{x}_{ik} \cdot \Delta t + \dot{x}_{ik_0}(t)$$

Les positions de x peuvent être déterminées *via* un développement de Taylor au temps $(t + \Delta t)$:

$$x_{ik}(t + \Delta t) = x_{ik}(t) + \dot{x}_{ik}(t) \cdot \Delta t + \frac{1}{2} \ddot{x}_{ik}(t) \cdot \Delta t^2 + \vartheta(\Delta t^3)$$

De même, au temps $(t - \Delta t)$ nous avons :

$$x_{ik}(t - \Delta t) = x_{ik}(t) - \dot{x}_{ik}(t) \cdot \Delta t + \frac{1}{2} \ddot{x}_{ik}(t) \cdot \Delta t^2 + \vartheta(\Delta t^3)$$

Pour ne pas avoir à calculer la vitesse et le terme $\frac{\Delta t^3}{3!}$, et, avoir une propagation des particules ne dépendant que de la position et de l'énergie calculée, on peut utiliser :

$$x_{ik}(t + \Delta t) + x_{ik}(t - \Delta t) = 2 \cdot x_{ik}(t) + \ddot{x}_{ik}(t) \cdot \Delta t^2 + \vartheta(\Delta t^3)$$

soit :

$$x_{ik}(t + \Delta t) \approx 2.x(t) - x(t - \Delta t) + \ddot{x}(t).\Delta t^2$$

Cette formule, aussi appelée algorithme de **Verlet** est souvent implémentée en dynamique moléculaire. Cependant, dans le code deMon-Nano, nous utilisons l'algorithme de Verlet aux vitesses, petite variation de l'algorithme précédent où l'on calcule explicitement les vitesses, et qui s'écrit sous la forme :

$$\dot{x}_{ik}(t + \Delta t) = \dot{x}_{ik}(t + \Delta t/2) + \frac{\ddot{x}_{ik}(t + \Delta t)\Delta t}{2}$$

en supposant que l'accélération ne dépend que de $x(t + \Delta t)$.

Il ne faut pas oublier que lors d'une simulation de MD, on part, le plus souvent d'une seule structure à un temps t_0 . Pour que la relation précédente soit valide, il faut un point situé à $t - \Delta t$. Au lieu de cela, on peut définir la une vitesse initiale pour calculer le premier point.

Caractéristiques principales des simulations

a) Température

Les calculs de MD ont été réalisés dans l'ensemble micro-canonique NVE. Ceci implique que tout au long de la simulation, la température n'est pas constante.

La température T_0 imposée en début de simulation n'est en fait que la

température cinétique initiale indiquant la quantité d'énergie ajoutée au système. La température moyenne T de la simulation est définie comme étant la moyenne sur le temps de l'énergie cinétique au cours de la trajectoire considérée.

$$\langle T \rangle = 2 \frac{\langle E_k \rangle}{(3N - 6)k_b}$$

b) Pas de temps

En dynamique, le pas de temps est un élément clef. Le choix du pas de temps doit être suffisamment court pour les observables que l'on veut déterminer. Par exemple, si nous sommes intéressés par les vibrations O-H de l'hydrogène, un pas de temps de 0.1 fs est adapté, car les fréquences maximales théoriques se situent à 4000 cm^{-1} , ce qui implique, une période de vibration de 8 fs. Pour avoir plus de détails sur la vibration, un pas de temps plus court est donc obligatoire. Si par contre, on est intéressé par le mouvement d'atomes plus lourds pour un réarrangement de surface, comme pour les atomes d'argon, il faut réadapter le pas de temps. Les atomes d'argon ont une fréquence comprise entre 10 et 20 cm^{-1} , ce qui implique une durée de vibration de 2 ps; un pas de temps autour de 10 fs est donc plus adapté. Nous avons donc utilisé, pour l'optimisation, un pas de temps de 10 fs et, pour l'obtention de spectres IR, un pas de temps de 0.1 fs

c) Thermalisation

Lors d'un calcul de moyennes temporelles, les premiers pas de temps sont souvent non significatifs. Il faut que l'énergie cinétique initialement apportée se répartisse convenablement entre les modes, ce qui prendra plus de temps avec l'augmentation de la taille du système. Cette étape, aussi appelée thermalisation, ne correspond pas à un système équilibré pour une température moyenne donnée. C'est pour cela que lors du calcul du spectre IR, les premiers points sont retirés de la simulation. Le temps d'équilibration dépend de la taille du système et de la température.

3.1.3 Simulation de spectres infrarouges

Pour une molécule diatomique, la détermination des modes vibrationnels dépend principalement de deux paramètres. Le premier est la masse réduite des deux atomes impliqués dans la vibration. Les atomes les plus lourds mettront plus de temps à se déplacer et génèreront donc des modes de fréquence plus faible. Le second paramètre est la nature de la liaison chimique. Plus la liaison chimique est forte, plus elle génèrera des modes d'énergie élevée. Il est également important de connaître les paramètres jouant sur l'intensité des bandes, en particulier : la variation du moment dipolaire et ses variations.

Nous utilisons un algorithme pour calculer le spectre IR. L'intensité d'une bande de spectre IR dépend de la variation temporelle du moment dipolaire. Nous utilisons, pour calculer le spectre, la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation du moment dipolaire.

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \mu(0) \cdot \mu(t) \rangle e^{-i\omega t}$$

$\mu(t)$ est l'opérateur de moment dipolaire, ω la fréquence de l'oscillateur et $\langle \mu(0) \cdot \mu(t) \rangle$ la fonction d'autocorrélation. Cependant, l'opérateur $\hat{\mu}(t)$, ne respecte pas le principe de 'detailed balance', à savoir :

$$I(\omega) = e^{\beta\hbar\omega} I(-\omega)$$

Cependant, lors du calcul d'intensité avec un moment dipolaire, il faut rajouter un facteur de correction quantique $D(\omega) = \beta\hbar\omega / (1 - e^{-\beta\hbar\omega})$ ^[86]. Ce qui donne l'expression suivante de l'intensité :

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi^2\omega}{3\hbar c} (1 - e^{-\beta\hbar\omega}) D(\omega) I(\omega)_{cl} \propto \omega^2$$

3.2 Exploration des surfaces et optimisations globales

3.2.1 Exploration des surfaces

Quand on commence à traiter un système quelconque, la première étape est de repérer les structures d'équilibre. Bien que, pour un système de grande

taille, on ne puisse jamais être sûr d'avoir obtenu un minimum absolu, il existe des méthodes globales pour explorer la surface d'énergie potentielle. Au cours de cette thèse, nous avons principalement utilisé une méthode combinant une exploration de surface d'énergie potentielle (Monte-Carlo Parallel Tempering) à une optimisation locale (gradient analytique)

a) Méthode Monte-Carlo

Les méthodes Monte-Carlo sont des méthodes d'exploration de la surface d'énergie potentielle consistant à effectuer un ensemble de déplacements aléatoires, pouvant être acceptés ou non par l'algorithme, pour reproduire au mieux la distribution des probabilités accessibles. la version développée en 1940 par N. Metropolis, la méthode permet d'explorer à partir d'une statistique stochastique de Boltzman.

De manière synthétique, la méthode Monte-Carlo/Metropolis peut être résumée par le schéma suivant :

A partir d'une structure notée P_t avec une énergie de E_t , on effectue un déplacement aléatoire de l'ensemble des atomes. La nouvelle configuration est notée P_{t+1} avec une énergie E_{t+1} . On calcule ensuite la probabilité d'acceptation de cette nouvelle configuration grâce au critère suivant :

$$p(t \rightarrow t + 1) = \begin{cases} 1 & \text{si } E_{t+1} \leq E_t \\ \exp[-\beta(E_{t+1} - E_t)] & \text{si } E_{t+1} > E_t \end{cases}$$

avec $\beta = \frac{1}{k_b T}$.

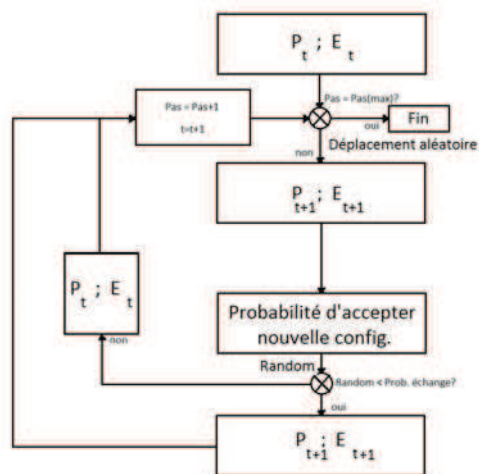


FIGURE 3.1 – Schéma de l’approche Monte-Carlo/Metropolis

La méthode Monte-Carlo est une méthode de choix pour effectuer des moyennes statistiques. Le principe de réversibilité est respecté, et par rapport à une méthode de MD à énergie constante, il est en principe possible de franchir des barrières (simulations NVT), ce qui améliore l’ergodicité.

b) Méthode Monte-Carlo Parallel Tempering

Le principe de la méthode Monte-Carlo Parallel Tempering (MCPT) ou Monte-Carlo d’Echange (EMC) est identique à celui du Monte-Carlo classique, hormis que l’on rajoute une possibilité d’échange entre des températures différentes tous les X pas ($X=100-1000$).

La probabilité d’acceptation d’une structure dépend d’une exponentielle d’argument $-\beta$, dépendant de l’inverse de la température. Ceci implique que plus la température sera élevée, plus la probabilité d’acceptation sera large, ce qui permet d’explorer une plus grande partie de la surface d’énergie potentielle. Le problème est que si l’on reste à une température élevée, on ne peut étudier en détail une portion de surface basse en énergie. Dans un problème d’optimi-

sation, l'échange de configurations permet de mieux franchir les barrières.

De manière régulière dans le code, un entier est tiré aléatoirement pour déterminer un échange entre structures à deux températures différentes. Ensuite, comme dans la méthode Monte-Carlo classique, il faut que cet échange soit accepté, ou non. La formule pour la probabilité est la suivante :

$$p(X^{T_1} \leftrightarrow X^{T_2}) = \exp(-(\beta_{T_2} - \beta_{T_1})(E_{T_2} - E_{T_1}))$$

L'échange effectué, les coordonnées des deux structures obtenues aux températures sont échangées et réinjectées dans les cycles de Monte-Carlo correspondants, les échanges améliorant fortement l'ergodicité.

Ceci nous permet d'explorer la surface de la manière suivante (Figure 3.2) :

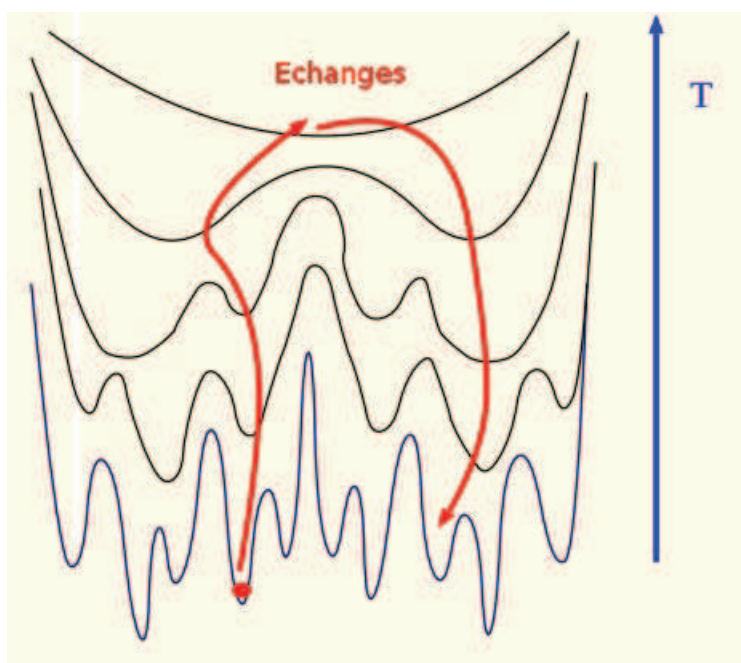


FIGURE 3.2 – Exploration de la surface d'énergie potentielle par un algorithme MCPT

3.2.2 Optimisation globale

a) Optimisation locale

Une des méthodes pour l'optimisation locale est le calcul de gradient. Cette méthode consiste à calculer, pour chaque pas d'optimisation, le gradient de l'énergie (analytique ou numérique) et d'effectuer un déplacement dans sa direction.

L'équation régissant le calcul est la suivante :

$$\mathbf{x}_{t+1} = \mathbf{x}_t - \alpha_t \nabla E(x)$$

Le coefficient α_t permet de calibrer le déplacement des atomes. Plus l'écart

énergétique entre deux pas sera important, plus le coefficient sera grand, et ce dernier diminuera plus on approchera du minimum. Le coefficient est dit adaptatif.

Il existe aussi une méthode dite de gradients conjugués, qui améliore significativement la convergence. C'est une méthode qui prend en compte de manière implicite la dérivée seconde de la fonction, mais sans la calculer. Elle utilise en réalité les points précédents pour se guider, de la même manière que l'on calcule une trajectoire. Les premiers points, n'ayant pas de prédécesseurs, sont calculés *via* des gradients simples. Puis, les équations suivantes entrent en jeu :

$$\mathbf{x}_{t+1} = \mathbf{x}_t + \alpha_t \mathbf{dk}_t$$

$$\mathbf{dk}_{t+1} = -\nabla E(x) + \beta_{t+1} \mathbf{dk}_t$$

Le calcul des coefficients α_t et β_{t+1} varie en fonction de l'utilisation. On peut utiliser l'approche de Fletcher-Reeves :

$$\beta_{t+1} = \frac{\nabla f(x_{t+1}^T) \nabla f(x_{t+1})}{\nabla f(x_t^T) \nabla f(x_t)}$$

L'avantage de la méthode des gradients est, en principe, une convergence rapide.

b) Méthode de type 'recuit simulé' (simulated annealing)

La méthode de recuit simulé consiste à lancer une simulation à une température donnée, puis de diminuer la température de simulation jusqu'à une température très basse, où l'on considère que la structure obtenue est celle de plus basse énergie. Cependant, il faut une température de départ élevée pour passer les principales barrières, et une diminution des température lente pour éviter de se retrouver bloqué dans un puits.

Il existe d'autres méthodes permettant d'optimiser les structures de manière globale, comme les Genetic Algorithms^[87] ou le Basin Hopping^[88].

c) Couplage Monte-Carlo Parallel Tempering (MCPT) ou dynamique moléculaire avec une optimisation locale

L'obtention d'une structure de basse énergie est difficile à obtenir avec une seule méthode. Pour y pallier, nous avons utilisé, dans l'ensemble de nos travaux, des techniques couplées. L'utilisation de MCPT ou de la dynamique moléculaire permet d'obtenir une trajectoire à basse température, permettant de franchir certaines barrières énergétiques. On effectue à la suite de cette trajectoire, tous les X pas de simulation, une optimisation locale par gradient, pour obtenir la structure et l'énergie à $T=0$ K. Ensuite, il suffit de comparer les énergies obtenues et de garder la (ou les) structure(s) de plus basse(s) énergie(s).

Cela peut se résumer par la Figure 3.3.

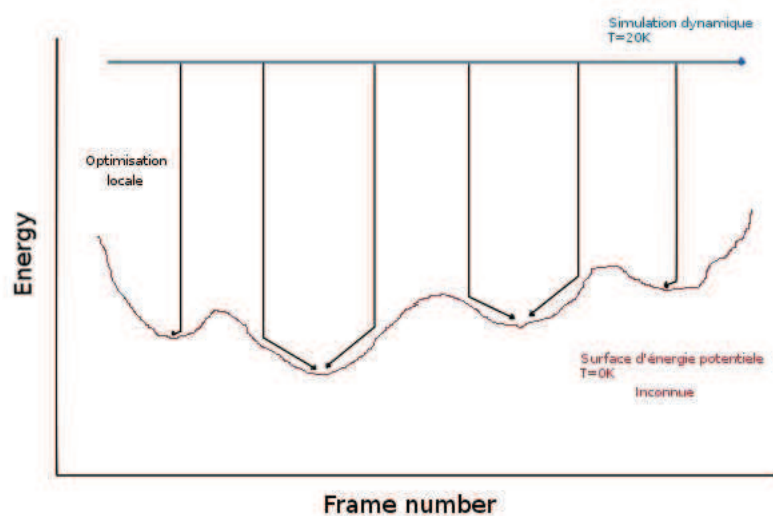


FIGURE 3.3 – Technique couplée MCPT/MD avec gradient

Chapitre 4

Solvatation dans des agrégats libres

4.1 Étude du système $C_6H_6-Ar_n$ ($n=1-30$) et paramétrage

Dans cette partie, nous allons présenter les premières études réalisées avec la méthode SCC-DFTB/FF, sur des systèmes $C_6H_6Ar_n$. L'intérêt de cette étude est de vérifier les paramètres sur le plus petit système aromatique avant d'entreprendre des recherches sur des composés plus complexes. De plus, ce système a fait l'objet d'études théoriques^[89,90,91,92,93,94] et expérimentales^[93,94] nous permettant de comparer nos résultats et de vérifier la validité de notre modèle.

4.1.1 Précision sur les bases et méthodes utilisées

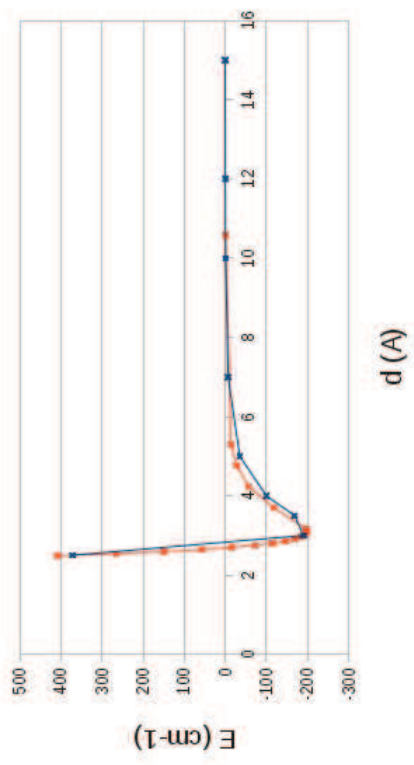
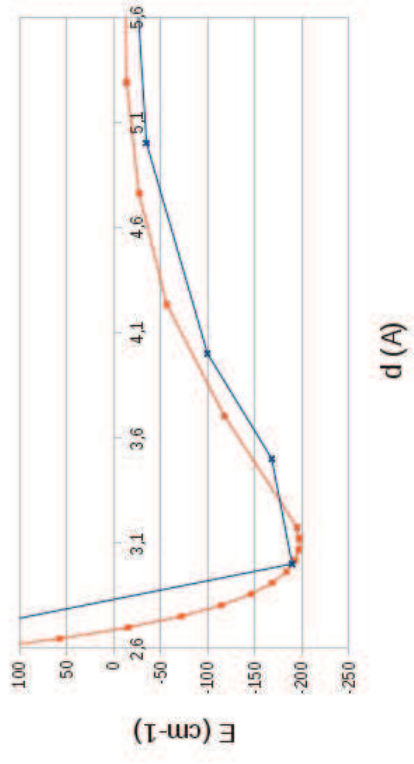
Dans cette section, se trouvent les précisions relatives aux calculs DFT et CCSD-T lors des calculs abordés dans ce chapitre.

Les fonctionnelles DFT utilisées sont B97D^[95] et M062X^[96] car elles contiennent la dispersion. Les bases d'orbitales atomiques utilisées pour effectuer les calculs DFT et CCSD-T sont, pour le carbone, l'hydrogène et l'oxygène, des bases triple dzeta avec diffusion et polarisation (6-311++g(d,p)). Pour l'argon, les électrons de valence sont décrits par une base sextuple dzeta avec polarisation associée à un pseudopotentiel pour décrire les électrons de coeur^[80].

4.1.2 Distances d'équilibre et énergies de liaison $C - Ar$, $C^+ - Ar$ et $H - Ar$

Avant de valider le jeu de paramètres sur le système C_6H_6Ar , nous réeffectuons des vérifications sur les diatomiques impliqués dans ces systèmes : C-Ar, C^+ -Ar et H-Ar.

Sur les figures 11 et 12 sont reportés les points calculés en CCSD-T et SCC-DFTB/FF pour les systèmes C-Ar (figure 11) et C^+ -Ar (figure 12). La figure 13 représente les courbes SCC-DFTB/FF des systèmes C-Ar et C^+ -Ar ainsi que le système fictif $C^{+0.167}$ -Ar.



71 FIGURE 4.1 – Courbe de dissociation $C - Ar$ — En rouge : résultats CCSD-T ; en bleu : SCC-DFTB/FF. La figure de droite représente un agrandissement du fond du puit.

On observe dans le cas de $C - Ar$ neutre que les courbes de potentiel CCSD-T et SCC-DFTB/FF sont similaires : même distance d'équilibre (3.12 Å en CCSD-T contre 3.14 Å en DFTB) et même énergie de dissociation (23.5 meV en DFTB et 22.8 meV en CCSD-T). Ceci prouve la bonne implémentation du paramétrage.

L'étude de la liaison $C^+ - Ar$ est plus problématique. La calibration ayant été faite sur la paire neutre, les coefficients orbitaux, plus contractés, sont mal représentés. En résulte donc une mauvaise énergie de liaison (0.20 eV en DFTB au lieu de 0.95 eV) ainsi qu'une distance d'équilibre plus importante qu'en CCSD-T (2.12 Å en CCSD-T comparé à 2.50 Å en DFTB) (cf Figure 4.2).

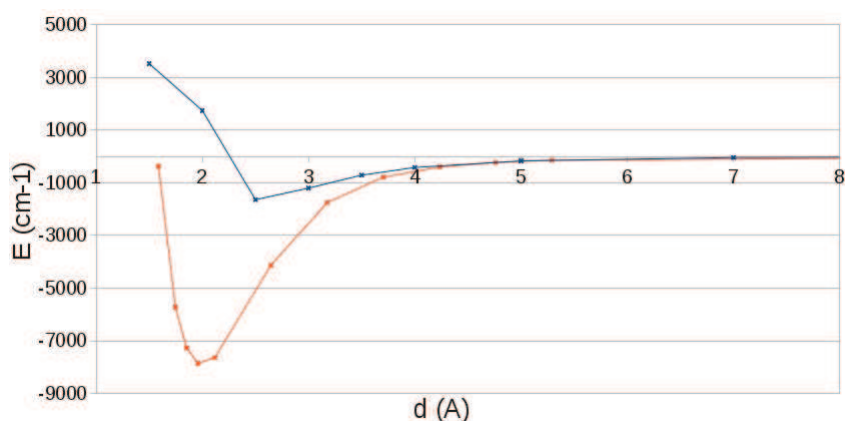


FIGURE 4.2 – Courbe de dissociation $C^+ - Ar$ — En Rouge : résultats CCSD-T ; en bleu : SCC-DFTB/FF

Cependant, l'ensemble des calculs sont effectués pour des systèmes où les charges sont délocalisées sur au moins 6 centres (dans le cas du benzène). Ce qui implique une charge virtuelle de 0.167 par carbone, et implique donc une courbe de dissociation fictive proche de celle du neutre, comme on le voit sur la Figure 4.3.

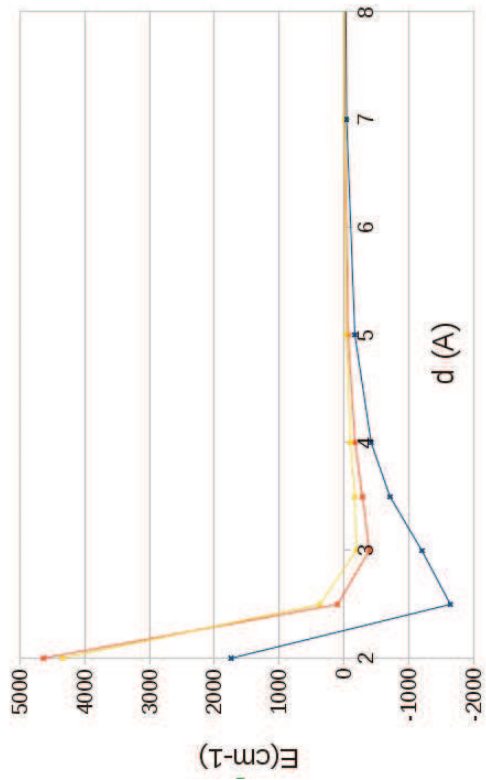
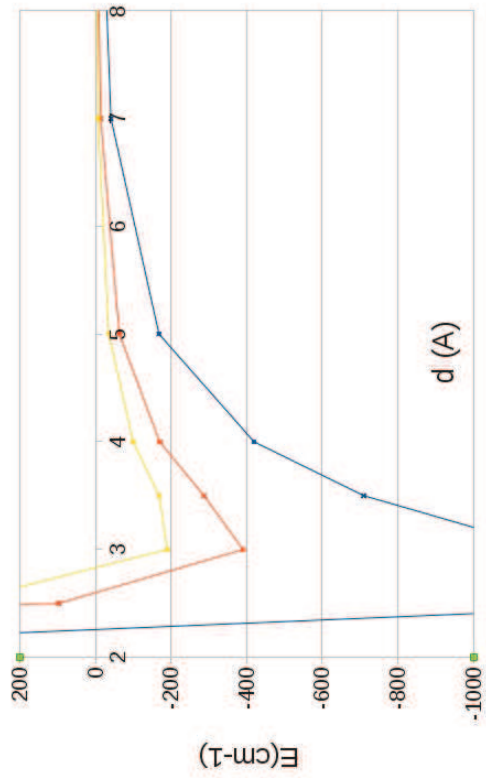


FIGURE 4.3 – Courbe de dissociation SCC-DFTB/FF $C - Ar$ (rouge), $C^+ - Ar$ (bleu) $C^* - Ar$ (jaune) charge fictive de 0.167

De plus, la distance d'équilibre du cation $C_6H_6^+ - Ar$ est bien plus grande que celle de $C^+ - Ar$ (3.51 Å au lieu de 2.50 Å), et, dans cette zone, l'écart entre les courbes CCSD-T et SCC-DFTB/FF est faible (0.7 meV). Ceci implique que malgré le désaccord à courte distance pour $C^+ - Ar$, le paramétrage devrait être capable de fournir des résultats corrects pour les systèmes $C_6H_6Ar^{0/+}$.

4.1.3 Potentiels d'ionisation verticaux et adiabatiques

Nous rappelons ici les différentes définitions du potentiel d'ionisation, qui correspond au coût énergétique du processus.



Le potentiel d'ionisation vertical correspond à l'ionisation de l'état fondamental du système neutre, noté A , vers l'état fondamental du cation, noté A^+ , sans relaxation géométrique. L'énergie du cation est calculée à la géométrie du neutre d'équilibre. Le potentiel d'ionisation correspond à la différence entre les deux énergies calculées (Figure 4.4).

Le potentiel d'ionisation adiabatique correspond à l'ionisation de l'état fondamental neutre, noté A , vers l'état fondamental du cation, A^+ , avec relaxation géométrique. Ou de manière plus simple, on réoptimise la géométrie du neutre, dans la conformation électronique du cation (Figure 4.5).

On peut corriger le potentiel d'ionisation adiabatique par la prise en compte

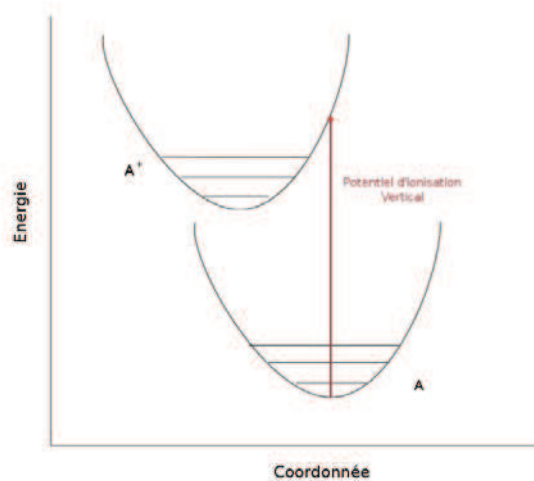


FIGURE 4.4 – Schéma de calcul du potentiel d'ionisation vertical

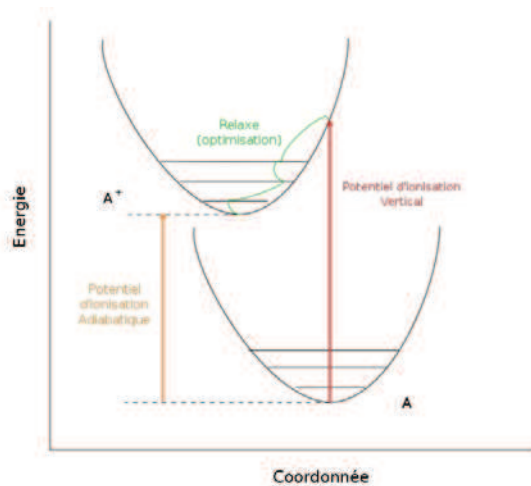


FIGURE 4.5 – Schéma de calcul du potentiel d'ionisation adiabatique

des niveaux vibrationnels zéro des états initiaux et finaux : correction Zero Point Energy (ZPE), effectuée le plus souvent dans l'approximation harmonique.

4.1.4 Tests sur les systèmes C_6H_6 et C_6H_6-Ar)

La première étape de cette étude a été de se concentrer sur les systèmes Benzène et Benzène-Argon. La méthode étant nouvelle, il faut vérifier sa validité en comparant les géométries et les énergies obtenues avec des données existantes, ainsi qu'avec des méthodes comme la DFT ou le CCSD-T.

En premier lieu, nous avons procédé à la vérification des propriétés géométriques et énergétiques du benzène, à la fois pour le système neutre et cationique, comme l'ensemble des agrégats traités dans ce chapitre. Ceci teste les paramètres standards de l'approche DFTB pour le carbone et l'hydrogène.

D'un point de vue géométrique, les distances C-C et les distances C-H sont bien représentées. On peut aussi comparer les valeurs obtenues en DFTB de 1.40 Å et de 1.40 Å avec celles obtenues en DFT. Nous étudions ces deux états, neutre et cationique, pour avoir des valeurs de potentiel d'ionisation (verticaux et adiabatiques) que l'on peut comparer à d'autres méthodes ainsi qu'à l'expérience, pour les potentiels adiabatiques.

La valeur du potentiel d'ionisation vertical obtenue en DFTB est de 9.45 eV comparé à 9.11 eV en DFT, 9.14 en CCSD-T et à une valeur expérimentale de 9.24 eV. Cette erreur sera systématique pour tous les systèmes $C_6H_6Ar_n$.

Pour le système C_6H_6Ar deux structures de basse énergie ont été obtenues : l'une avec l'argon apical, l'autre avec l'argon dans le plan du cycle (Figure 4.6)

En SCC-DFTB/FF, on obtient une différence énergétique de 380 cm^{-1} en faveur de l'isomère apical (a_1). Ceci est attendu, car l'interaction C-Ar est environ quatre fois plus grande que l'interaction H-Ar. De ce fait, l'argon aura tendance à préférer la proximité avec le maximum d'atomes de carbone, et

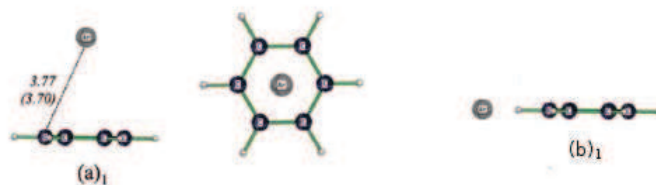


FIGURE 4.6 – Géométries optimisées de $[C_6H_6Ar]$ en SCC-DFTB/FF. Les distances sont reportées en Å.

dans ce cas, 6 atomes. L'isomère le plus stable présente une distance argon-centre de masse du benzène de 3.57 Å, comparable avec celle obtenue par le groupe de Koch et al.^[89] de 3.52 Å. Pour le cation, nous obtenons une valeur de 3.52 Å, qui est très proche de celle obtenue par Van der Avoird et al.^[90] de 3.51 Å.

4.1.5 Étude d'agrégats de petite taille de $C_6H_6 - Ar_n$ (n=1-8)

Dans cette partie, nous allons étudier les agrégats de petite taille, dans la gamme n=1-8. Cette gamme est très intéressante à étudier car avec un nombre faible d'atomes d'argon, le nombre d'isomères reste encore réduit.

D'un point de vue purement structural, nous avons tout d'abord utilisé une simulation de Monte-Carlo Parallel Tempering, pour explorer la surface d'énergie potentielle et générer des configurations de basse énergie. Ensuite, nous avons appliqué une procédure d'optimisation par gradient sur ces structures pour déterminer leurs géométries d'équilibre ainsi que leurs énergies. Les géométries sont reportées sur la Figure 4.7, les données énergétiques dans la Table 4.1.

Les résultats obtenus en SCC-DFTB/FF ont été comparés à des résultats

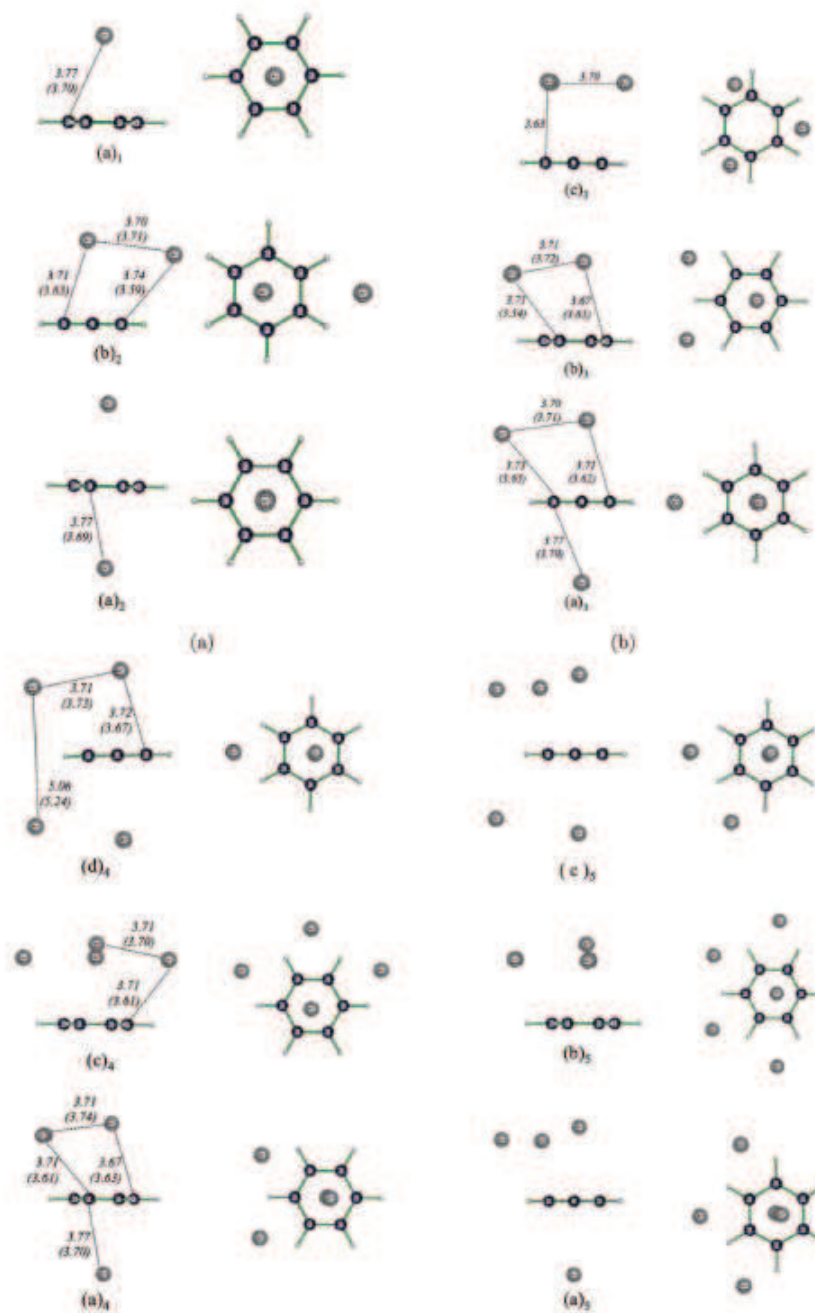


FIGURE 4.7 – Isomères du système $[C_6H_6Ar_n]$ ($n=1-5$) optimisés en SCC-DFTB/FF. Sont précisées pour certains isomères les valeurs des distances interatomiques (en Å) pour la forme neutre, la valeur entre parenthèse étant la valeur pour la forme cationique.

DFT et CCSD-T simple point (l'optimisation en CCSD-T étant trop coûteuse), en prenant pour géométries initiales, celles obtenues en DFT, DFTB et MP2,

ainsi qu'à des résultats théoriques de la littérature^[91,92,93], obtenus par méthodes de champs de force.

Le premier constat est que les énergies finales obtenues en SCC-DFTB/FF se situent entre celles obtenues en DFT et celles obtenues en CCSD-T. Les structures des minima étaient globalement similaires, les écarts énergétiques entre les isomères sont du même ordre. Pour $C_6H_6Ar_2$, deux isomères ont été déterminés, le premier, noté $(a)_2$, le plus bas en énergie, constitué de deux atomes d'argon de chaque côté du plan formé par le cycle benzénique. Il existe un second isomère, noté $(b)_2$, où les deux atomes d'argons sont du même côté du plan. En SCC-DFTB/FF, l'écart énergétique entre les deux isomères est de 133 cm^{-1} . Cette valeur est située entre celle obtenue en DFT(B97D) (76 cm^{-1}) et celle obtenue en CCSD-T (206 cm^{-1}). Elle peut aussi être comparée à celle obtenue par des champs de force^[91], de 99 cm^{-1} .

Avec trois atomes d'argon, la structure minimale obtenue $(a)_3$ est de la forme 2—1 ; c'est à dire, deux atomes d'un côté du plan et un atome de l'autre côté. L'autre isomère $(b)_3$ que l'on trouve est de type 3—0, où tous les atomes d'argon sont du même côté du plan. En SCC-DFTB/FF, l'écart énergétique entre ces deux isomères est de $+35\text{ cm}^{-1}$, en DFT il est de $+13\text{ cm}^{-1}$, et en CCSD-T//DFT de $+100\text{ cm}^{-1}$.

De même pour les tailles allant jusqu'à $n=6$ (inclus), les géométries minimales obtenues en SCC-DFTB/FF, sont toujours des géométries où les atomes d'argon se situaient des deux côtés du benzène. L'écart énergétique entre les structures à deux faces occupées et celles à une face occupée reste toujours du même ordre de grandeur, entre 35 et 43 cm^{-1} . Schmidt et al.^[93], en champ de forces, ont trouvé eux aussi que les deux types de structures étaient en compétition, à la différence que, dans leur calculs, les formes minimales sont celles à une face.

Avec la structure $n=7$, le premier minimum regroupe les atomes d'argon sur une face. Ceci vient du fait que dans cette structure $(a)_7$, nous formons un cercle fermé d'argon au dessus du benzène, où chaque atome latéral possède 4 voisins, et où l'atome central possède 6 voisins. Le plus proche isomère $(b)_7$, $6-1$, se situe 48 cm^{-1} plus haut en énergie.

Le cas où il y a huit atomes d'argon est intéressant. La structure de plus basse énergie $(a)_8$ est de la forme $7-1$, avec une structure d'un côté similaire à celle du $(a)_7$. L'intérêt provient du second isomère, plus haut en énergie de 149 cm^{-1} où apparaît pour la première fois une structure "pontante" avec des atomes d'argon (dans ce cas, 2) situés dans le plan du benzène reliant les atomes situés de chaque côté du benzène. Il y a aussi un isomère noté $(d)_8$, plus haut de 158 cm^{-1} , où un atome d'argon remplit la seconde couche de solvation, d'où sa notation 7^1-0 .

Afin de mettre en évidence ces couches, nous traçons la distribution du nombre d'atomes d'argon en fonction de la plus courte distance C-Ar (Figure 4.8).

Ceci permet de mettre en évidence que la seconde couche se trouve autour de 6 \AA .

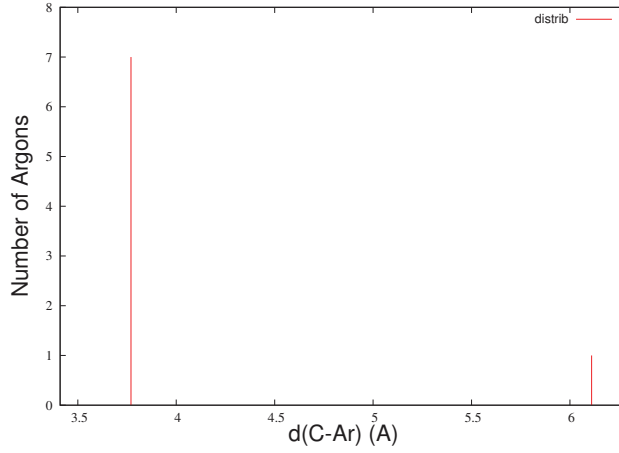


FIGURE 4.8 – Histogramme des plus courtes distances C-Ar de l’isomère 7^1-0 de $[C_6H_6Ar_n]$ ($n=8$)

TABLE 4.1 – Résultats énergétiques (en cm^{-1}) . ΔE : énergie d’ionisation, E_{cohes}/n : énergie de cohésion par atome d’argon. Références : a ^[92], b : champ de force^[91], c : champ de force^[93]

n	Isomer		ΔE		CCSD-T	Litt.	E_{cohes}/n		
			DFTB	DFT			DFTB	DFT	CCSD-T
1	(a) ₁		0.0		493	332	482	352 ^c	
2	(a) ₂	1 1	0.0	0 ^a , +47 ^c	494	339	515	347 ^c	
	(b) ₂	2 0	+133	+99 ^a , 0 ^c				331 ^c	
3	(a) ₃	2 1	0.0	+19 ^b , +54 ^c	451	317	455	341 ^c	
	(b) ₃	3 0	+35	0 ^b , 0 ^c				359 ^c	
	(c) ₃	3 _{sym} 0	+64	18 ^b , +5 ^c				358 ^c	
4	(a) ₄	3 1	0.0	+42 ^c	455	321	452	360 ^c	
	(b) ₄	3 _{sym} 1	+30	+32 ^b				371 ^c	
	(c) ₄	4 0	+39	0 ^b , 0 ^c					
	(d) ₄	2 2	+90	+107 ^b , +135 ^c				337 ^c	
5	(a) ₅	4 1	0.0	+30 ^b , +42 ^c	457	325	454	370 ^c	
	(b) ₅	5 0	+43	0 ^b , 0 ^c				379 ^c	
	(c) ₅	3 2	+86	+125 ^b , +127 ^c				353 ^c	
6	(a) ₆	5 1	0.0	+51 ^c	458	328		377 ^c	
	(b) ₆	6 0	+36	0 ^c				386 ^c	
	(c) ₆	4 2	+55	+131 ^c				364 ^c	
	(d) ₆	3 3	+71	+122 ^c				365 ^c	
7	(a) ₇	7 0	0.0	0 ^c	467			404 ^c	
	(b) ₇	6 1	+48	+139 ^c				384 ^c	
	(c) ₇	5 2	+138	+228 ^c				371 ^c	
	(d) ₇	4 3	+234	+242 ^c				373 ^c	
8	(a) ₈	7 1	0.0	0 ^c	453			401 ^c	
	(b) ₈	bridged	+149	+120 ^c				386 ^c	
	(c) ₈	4 4	+150	+158 ^c				381 ^c	
	(d) ₈	7 ¹ 0	+158	+10 ^c				400 ^c	
	(e) ₈	5 3	+163	+169 ^c				380 ^c	
	(f) ₈	6 2	+175	+177 ^c				379 ^c	

L’énergie de cohésion par atome d’argon est définie par l’expression suivante :

$$E_{cohes}/n = \frac{E_{cluster} - E_{Benzene} - nE_{Argon}}{n}$$

Les valeurs aux différents niveaux de calculs utilisés sont reportés dans la Table 4.1. En SCC-DFTB/FF, la valeur est proche de celle calculée en CCSD-T//DFT mais assez éloignée des résultats obtenus en DFT (autour de 150 cm^{-1} d'écart), partant de 493-494 cm^{-1} pour $n=1-2$ pour redescendre vers 460 cm^{-1} . Ceci est logique car les deux atomes centrés par rapport aux carbones interagissent plus avec le benzène qu'avec les autres atomes d'argon.

4.1.6 Étude d'agrégats de grande taille (n=13-30)

L'étude d'agrégats de plus grande taille est plus complexe. Tout d'abord, au niveau des géométries, il existe un très grand nombre d'isomères très proches en énergie, ne variant que très peu d'un point de vue structurel. Il est avantageux de les classer en familles. Ces familles ont été établies par Guillaume et al.^[94].

Pour mettre en image ces familles, nous allons prendre l'exemple du cas n=13 (Figure 4.9).

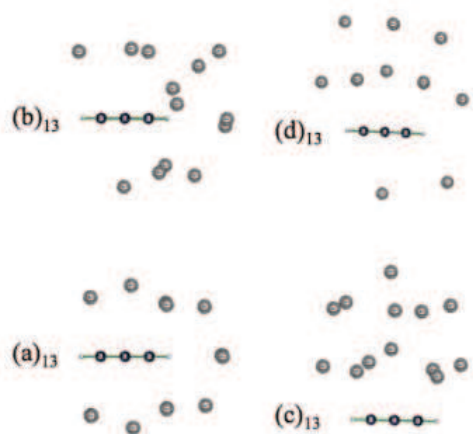


FIGURE 4.9 – Différents isomères du système $[C_6H_6Ar_n]$ (n=13) optimisés en SCC-DFTB/FF. $(a)_{13}$ fully wet - $(b)_{13}$ clamshell - $(c)_{13}$ one sided - $(d)_{13}$ two sided

Le cas du minimum, noté $(a)_{13}$, correspond à une structure où l'ensemble des atomes d'argon se trouvent à proximité du benzène. Il n'y a pas d'agrégat d'argon formé. On parle donc de molécule entièrement solvatée, ou "fully wet"

Vient ensuite l'agrégat $(b)_{13}$, plus haut de 47 cm^{-1} , où des atomes d'argon se trouvent à proximité du benzène, et forment un petit agrégat dans la partie latérale du benzène. Cette forme résulte du fait que les interactions Ar-Ar sont privilégiées en raison de la difficulté de former de nombreuses liaisons C-Ar,

prenant ainsi la forme d'une coquille, d'où le nom de "clamshell"

Les deux dernières familles sont comparables à celles obtenues aux petites tailles, à savoir des structures "one-sided", comme c'est le cas pour $(c)_{13}$ ($+133\text{cm}^{-1}$), et "two-sided" comme c'est le cas pour $(d)_{13}$ ($+161\text{cm}^{-1}$)

A présent nous traitons le cas de $n=20$, présenté dans la Figure 4.10.

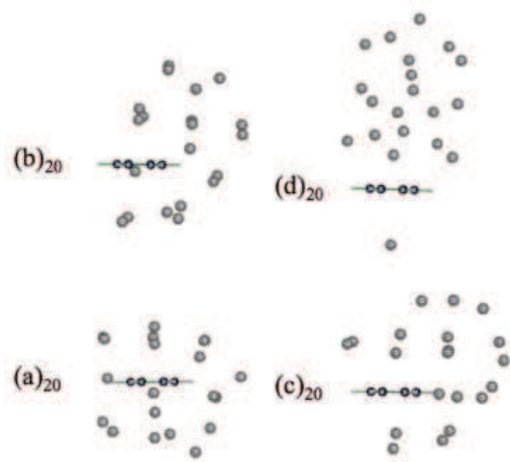


FIGURE 4.10 – Isomères du système $[C_6H_6Ar_n]$ ($n=20$) optimisés en SCC-DFTB/FF. $(a)_{20}$ fully wet - $(b)_{20}$ clamshell - $(c)_{20}$ less wet - $(d)_{20}$ one sided

Tout comme son homologue à 13 atomes d'argon, ici, la forme la plus solvatée est la plus stable $(a)_{20}$ suivie par une forme moins solvatée de type clamshell $(b)_{20}$ ($+277\text{ cm}^{-1}$), puis une autre forme encore moins solvatée que la précédente $(c)_{20}$ ($+431\text{cm}^{-1}$) et pour finir avec une structure de type "one-sided" $(d)_{20}$ ($+549\text{cm}^{-1}$)

Les cas des $n=27$ et $n=30$ présentés dans la Figure 4.11 sont plus complexes. Dans ces deux cas, les isomères les plus stables sont de forme clamshell. Une fois les positions proches des carbones occupées, et le lien entre les deux plans

fait, les atomes d'argon ont plusieurs possibilités :

- continuer à solvater le plan latéral du benzène, en négligeant les interactions Ar-Ar et C-Ar, car dans ce plan prédominent des interactions H-Ar, de faible intensité.

- former des agrégats en favorisant les interactions Ar-Ar.

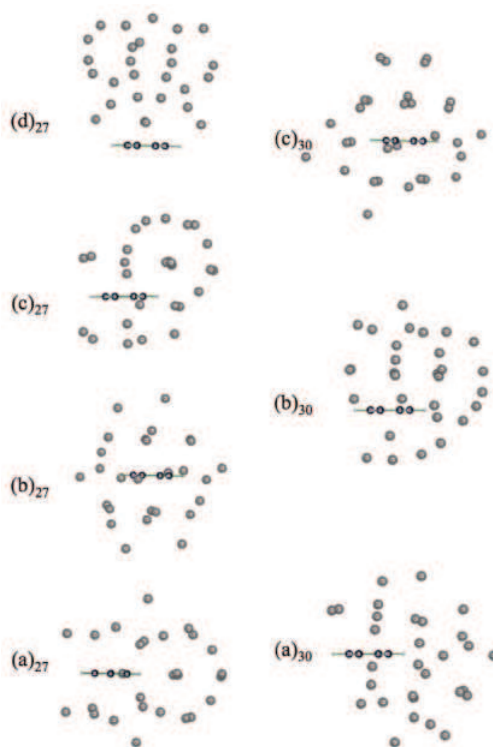


FIGURE 4.11 – Différents isomères du système $[C_6H_6Ar_n]$ ($n=27$ et 30) optimisés en SCC-DFTB/FF. a_{27} : clamshell - b_{27} : fully wet - c_{27} : less wet - d_{27} : one sided // a_{30} : clamshell - b_{30} : less wet - c_{30} : fully wet

Dans les cas de $n=27$ et 30 , ce sont les structures comportant des agrégats qui sont les plus stables. Ensuite, ceux-ci préfèrent se positionner latéralement. De cette manière ils ont une surface d'interaction avec les argons plus importante, et ceci permet, pour le cas de $n=30$, une solvatation plus homogène autour du benzène.

Des isomères moins stables existent aussi, comme c'est le cas pour le $(b)_{27}$ ($+137 \text{ cm}^{-1}$) et le $(c)_{30}$ ($+11 \text{ cm}^{-1}$). La très faible différence en énergie observée dans le cas de $n=30$ vient du fait qu'avec plus d'atomes d'argon, il est possible de créer des surfaces sans lacunes importantes. Ceci est particulièrement visible avec les histogrammes du $(a)_{30}$ et du $(c)_{30}$ (Figure 4.12).

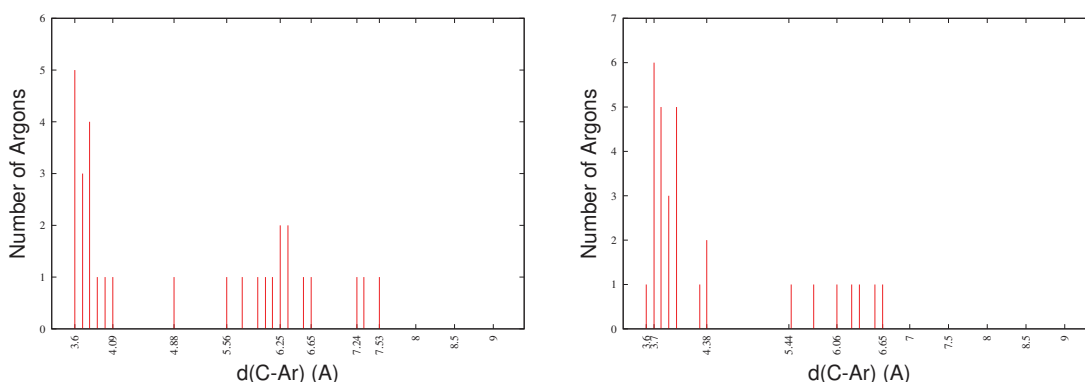


FIGURE 4.12 – Histogramme des plus courtes distances C-Ar des isomères $(a)_{30}$ (gauche) et $(c)_{30}$ (droite) de $[C_6H_6Ar_n]$ ($n=30$)

On voit très clairement que dans le cas de $(c)_{30}$, la majorité des atomes sont proches et/ou pontants, avec un très petit nombre d'atomes en seconde couche, ce qui est moins le cas pour $(a)_{30}$, où l'on retrouve des atomes dans la couche pontante en seconde couche ($\geq 7 \text{ \AA}$). On peut comparer cela aux structures bi-face des petites tailles qui deviennent monofaces dans le cas de $n=7$, car on arrive à trouver une forme où tous les atomes d'argon trouvent une interaction optimale.

4.1.7 Étude des potentiels d'ionisation et des structures cationiques

Cette partie de l'étude a été motivée par les travaux expérimentaux R2PI (Resonant two-photon ionization) de Schmidt et al.^[93] qui permettent de tester le modèle à la fois pour les neutres et les agrégats chargés positivement.

Contrairement aux structures neutres, la compétition entre interaction Ar-Ar et C-Ar est inhibée par la charge portée par le benzène. La polarisation étant un terme dépendant des charges, il est normal que dans un système cationique elle soit plus importante et, donc, aura pour conséquence directe de favoriser les structures solvatées.

De manière générale, les agrégats de petite taille n'auront pas de réorganisations majeures des atomes d'argon, ce qui donnera des géométries d'équilibre quasi identiques, comme on peut le voir dans la Table 4.2, avec un raccourcissement des distances C-Ar, réduites de 0.05-0.1 Å . Comme on peut le voir dans la Table 4.3, les structures n=13 et n=20, ont pour minima les structures les plus solvatées, où les atomes d'argon sont les plus proches du benzène et où l'énergie de polarisation est maximisée. Cependant, pour les agrégats neutres n=27 et 30, les minima étaient des structures de type "clamshell", qui ne couvraient pas la totalité de la surface du benzène. Pour les formes cationiques, on peut voir dans la table énergétique que les structures solvatées, à savoir $(b)_{27}$ et $(c)_{30}$ sont de loin les plus stables.

A l'état ionisé, le benzène se dissymétrise (effet Jahn-Teller), et passe d'une structure D_{6h} avec des distances C-C de 1.40 Å , à une géométrie D_{2h} où deux liaisons passent à 1.44 Å et deux autres à 1.39 Å .

En ce qui concerne l'énergie de cohésion par atome d'argon, celle-ci est

TABLE 4.2 – Résultats énergétiques et différence d'énergie potentielle avec le benzène seul (9.45eV) δIP (en cm^{-1}) pour un nombre d'atomes d'argon inférieur à 10. Références : ^a expérience R2PI^[93] et des ^a calculs de champ de force^[93]. Sauf si précisé, les résultats sont obtenus par des calculs SCC-DFTB/FF

n	Isomer	ΔE		E_{cohes}/n	DFTB/FF	$\delta IP_{vert.}$	DFT	$\delta IP_{adiab.}$	$\delta IP_{exp.}$	$\delta IP_{th.}$
		neutral	cation							
1	(a) ₁	0.0	665	-167	-172		-170	-132		
2	(a) ₂	1 1	0.0	667	-465	-345				
	(b) ₂	2 0	+89		-343		+200(-320*), -350	-289		
3	(a) ₃	2 1	0	638	-513	-561				
	(b) ₃	3 0	+27		-517		+50(-470), -550	-446(c)		
	(c) ₃	3 _{sym} 0			-497			-415(s)		
4	(a) ₄	3 1	0	640	-686	-743				
	(b) ₄	3 _{sym} 1			-668					
	(c) ₄	4 0	+39		-696		-115(-635)	[-615(c), -575(s)]		
	(d) ₄	2 2	+46		-697					
5	(a) ₅	4 1	0	642	-868	-925				
	(b) ₅	5 0	+1		-876		-210(-730)	[-768(c), -744(s)]		
	(c) ₅	3 2	+39		-876					
6	(a) ₆	5 1	0	648	-1042	-1141				
	(b) ₆	6 0	+35		-1054		-420(-940)	[-931(c), -911(s)]		
	(c) ₆	4 2	+58		-1046					
	(d) ₆	3 3	+43		-1062					
7	(a) ₇	7 0	0	655	-1231	-1319		-610(-1130)	-1092	
	(b) ₇	6 1	+49		-1227					
	(c) ₇	5 2	+37		-1236					
	(d) ₇	4 3	+132		-1236					
8	(a) ₈	7 1	0	659	-1405		-1497			
	(b) ₈	bridged	+76		-1415					
	(c) ₈	4 4	+103		-1429					
	(d) ₈	7 ¹ 0	+294		-1268					
	(e) ₈	5 3	+76		-1424					
	(f) ₈	6 2	+129		-1413					

globalement plus forte de 200 cm^{-1} dans le cation. Ce que l'on observe et qui n'était pas présent dans le cas du neutre, est une rupture après $n=20$. Ceci vient du fait qu'une fois la première couche de solvation remplie, les atomes d'argon de la seconde couche sont beaucoup moins affectés par la polarisation. Ce qui implique que pour un nombre d'atomes d'argon infini, les courbes du neutre et du cation finiraient par être parallèles.

TABLE 4.3 – Résultats énergétiques et différence d’énergie potentielle avec le benzène seul ΔIP (en cm^{-1}) pour un nombre d’atomes d’argon supérieur à 10 . Références : une expérience R2PI et des calculs de champ de force^[93]. Sauf si précisé, les résultats sont obtenus par des calculs SCC-DFTB/FF

n	Isomer	ΔE		E_{cohes}/n		$\delta IP_{vert.}$	$\delta IP_{adiab.}$
		neutral	cation	neutral	cation		
13	(a) ₁₃ " wet."	0	0	469	663	-2340	-2518
13	(b) ₁₃ "clamshell"	+47	+218			-2184	
13	(c) ₁₃ "non wet." (13 0)	+133	+1076			-1461	
13	(d) ₁₃ "non wet. 2" (11 2)	+161	+749			-1754	
20	(a) ₂₀ " wet."	0	0	485	666	-3378	-3630
20	(b) ₂₀ "partially wet."	+277	+942			-2629	
20	(c) ₂₀ "less wet."	+431	+1307			-2541	
20	(d) ₂₀ "non wet." (19 1)	+549	+2579			-1508	
27	(a) ₂₇ " partially wet."	0	+221	487		-3430	-4025
27	(b) ₂₇ "fully wet."	+137	0		637	-3963	
27	(c) ₂₇ "less wet."	+397	+894			-3250	
27	(d) ₂₇ "non wet." (27 0)	+423	+2385			-1883	
30	(a) ₃₀ " less wet."	0	+709	487		-3298	-4238
30	(b) ₃₀ "partially wet."	+8	+695			-3304	
30	(c) ₃₀ "fully wet."	+11	0		626	-4049	

Intéressons nous à présent aux potentiels d’ionisation. On définit δIP , vertical ou adiabatique, comme étant la différence entre le potentiel d’ionisation du benzène solvaté et du benzène isolé :

$$\delta IP = IP_{C_6H_6Ar_n} - IP_{C_6H_6}$$

La valeur calculée pour le potentiel d’ionisation vertical du benzène en SCC-DFTB/FF est de 9.45 eV, et de 9.40 eV pour l’adiabatique. Ces valeurs sont plus grandes que celles obtenues en CCSD-T//DFT (9.31 eV et 9.18 eV)

et qu'en DFT qui sont (9.11 eV et 8.91 eV). Cependant, l'erreur effectuée sur ce potentiel est systématique, dépendant peu du nombre d'atomes d'argon et est liée au paramétrage $(C - H)/(C - H)^+$ utilisé et à la densité électronique du benzène. Le fait de rajouter des atomes d'argon influence légèrement les orbitales mais rajoute surtout des contributions de l'énergie de polarisation qui stabilisent le système. De ce fait, on peut travailler sur les δIP_{vert} et les δIP_{adiab} de manière assez rigoureuse.

Nous comparons maintenant les résultats obtenus avec ceux tirés des expériences de Schmidt et al^[93] (Figure 4.13).

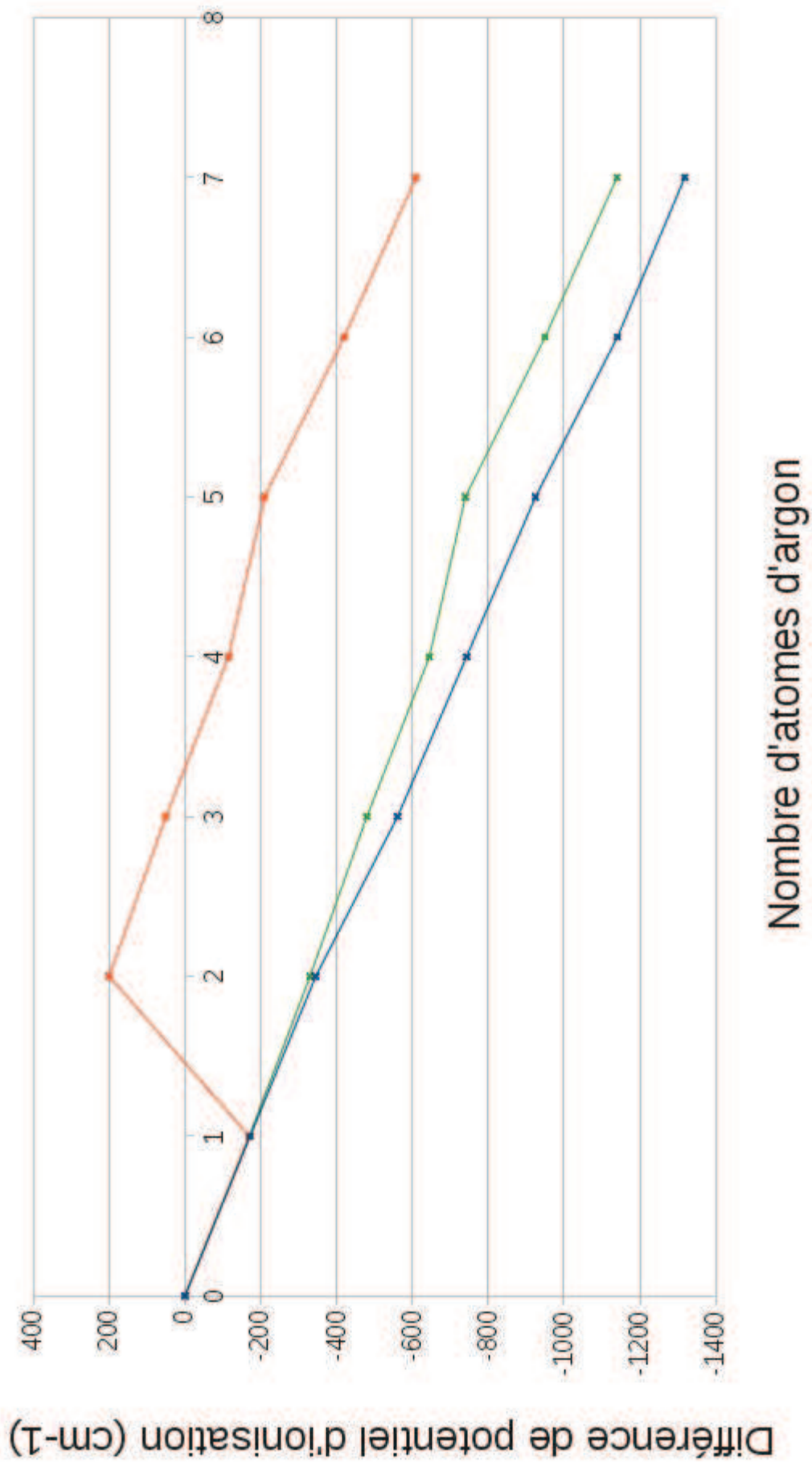


FIGURE 4.13 – Courbe représentant les différences entre le potentiel vertical de l'espèce $(C_6H_6)Ar_n$ en rapport avec celui du benzène (cm^{-1}). La courbe bleue représente les résultats SCC-DFTB/FF, la rouge représente les résultats expérimentaux de Schmidt et al.^[93] et la jaune les mêmes résultats expérimentaux décalés de $+530\text{ cm}^{-1}$.

De manière générale, les valeurs verticales calculées sont très proches de celles obtenues expérimentalement. C'est particulièrement le cas pour $n=1-3$ où nous nous trouvons dans un écart de l'ordre de 10 cm^{-1} . Ensuite, l'écart entre valeurs théorique et expérimentales augmente, mais cependant les deux courbes gardent la même tendance.

L'erreur peut provenir de plusieurs paramètres. Expérimentalement tout d'abord, la spectroscopie "Resonant two-photon ionization" utilisée est une spectroscopie en deux temps qui passe par un état de Rydberg avant d'atteindre le cation : un premier photon excite, puis un photon ionise. Ceci implique que la molécule a peut-être le temps de se relaxer dans un état de Rydberg, Dans ce cas, la structure peut avoir changé, ainsi que la valeur du potentiel d'ionisation.

Les valeurs brutes expérimentales ont été décalées par les auteurs. Le décalage est fixe, mais il se peut que cette valeur augmente avec le nombre d'atomes d'argon, car plus la taille augmente, plus la géométrie relaxée est différente et donc, plus l'estimation du PI est biaisée.

Au niveau théorique, on peut aussi supposer que nous n'obtenons pas le vrai minimum pour chaque structure. Également, les paramètres de polarisation, et particulièrement la fonction de coupure, ne sont pas totalement adéquats. Enfin, l'erreur sur le potentiel du benzène n'est peut-être pas totalement systématique et entraîne de légères différences.

Au niveau des données théoriques, nous pouvons faire plusieurs observations intéressantes. Nous avons vu que l'évolution des énergies des neutres et des cations tendait vers une limite. Nous pouvons voir de même, que l'évolution de δIP_{vert} et δIP_{adiab} est similaire. La pente $\delta IP/n$ qui au début de la courbe est autour de 175 cm^{-1} par atome d'argon en début de courbe, passe bru-

talement à 60 cm^{-1} par atome d'argon pour $n > 20$ et on peut imaginer une valeur limite pour les plus grandes tailles. Ceci est normal, car une fois les 2 premières couches de solvation remplies, l'énergie de polarisation apportée par les couches suivantes devient négligeable, et donc, les énergies de cohésion des cations et des neutres deviennent identiques.

Une autre chose importante à souligner est que l'isomère le plus stable ne donne pas forcément le plus bas δIP_{vert} . Ceci peut être observé, surtout pour les plus grandes tailles : l'écart énergétique entre structures neutres est beaucoup plus faible qu'entre ces mêmes isomères sous forme cationique, et les formes les plus stables dans le cation sont les formes les plus solvatées. Par exemple, pour $n=20$, l'écart entre l'isomère $(a)_{20}$ et $(b)_{20}$ est de 137 cm^{-1} en faveur de $(a)_{20}$ dans leurs formes neutres, et passe à 221 cm^{-1} en faveur de $(b)_{20}$ pour le cation.

De manière générale, on peut mettre en évidence la cohérence entre les données expérimentales et théoriques obtenues avec le modèle SCC-DFTB/FF, que ce soit pour les structures neutres ou cationiques.

4.2 Etude des agrégats $H_2O - Ar_n$ (n=1-13)

L'étude des agrégats d'eau est un domaine où nombre d'études théoriques et expérimentales ont été conduites. L'intérêt de ces études vient principalement des liaisons hydrogène. Les liaisons hydrogène sont des forces intermoléculaires (ou intramoléculaires pour des molécules de grandes tailles). Elles font intervenir un hydrogène acide, relié à un hétéroatome, et un atome externe à la molécule ayant une forte densité électronique, comme l'oxygène, l'azote, le fluor,...

Ces liaisons sont essentielles pour le monde du vivant. D'où le vif intérêt de la part de la communauté scientifique, et, en particulier sur les agrégats d'eau. L'étude des petits agrégats d'eau en phase gazeuse a mis en évidence plusieurs géométries distinctes qui vont nous servir dans cette étude. De nombreuses études expérimentales^[97,98,99,100,101,102] et théoriques^[103,104,105,106,107,108,109,110,111,112,113,114] ont démontré que le dimère avait une structure minimale de géométrie C_s contenant un hydrogène pontant et ayant une énergie de liaison intermoléculaire autour de 1900 cm^{-1} .

D'autres études expérimentales^[115,116] et théoriques^[106,117,118,119,120,121,122,123] font valoir le fait que le trimère possède une géométrie où les trois atomes d'oxygène sont dans le plan, reliés entre eux par 3 hydrogènes pontants. Deux des trois hydrogènes se situent d'un côté du plan, le dernier de l'autre côté, définissant pour le trimère une géométrie C_1 .

De nombreux calculs *ab initio*^[103,107,109,111,113,122,124,125] s'accordent à dire que le tétramère adopte une géométrie de type S_4 , où les oxygènes forment un cycle, et où les hydrogènes non pontants adoptent alternativement une position au-dessus et en dessous du plan des oxygènes. L'hexamère a été montré comme

étant la taille de transition entre structures planes et structures 3D.

Même si de nombreux calculs *ab initio*^[106,107,109,124,126,127,128,129,130,131,132,133,134,135,136,137] ont montré que le “prism” était l’isomère le plus stable, d’autres structures proches en énergie peuvent entrer en compte, telles que la “cage”, la “chair”, le “book” ou le “bag” (voir paragraphe 5.1.4 pour la nomenclature).

Dans cet partie nous allons étudier l’interaction de ces agrégats d’eau avec des agrégats d’argon.

Afin de valider le modèle, nous allons étudier dans cette partie l’interaction d’une molécule d’eau avec n atomes d’argon (n=1-13) et comparer les résultats SCC-DFTB/FF avec des calculs DFT (M062X et DFT-B97D fonctionnelles contenant la dispersion), MP2 et CCSD-T. Nous allons aussi comparer les résultats obtenus avec ceux issus de la littérature utilisant des champs de forces et pour H_2OAr des calculs *ab-initio* CCSD-T.

Les structures SCC-DFTB/FF ont été obtenues *via* une optimisation globale de type Monte-Carlo Parallel Tempering, suivie d’une optimisation locale *via* gradient. L’ensemble des géométries obtenues pour les petites structures (n=1-3) sont présentées dans la Figure 4.14, la Figure 4.15 représente les plus grands agrégats et enfin, la Figure 4.16 présente les résultats obtenus par le groupe de Borges et al^[138].

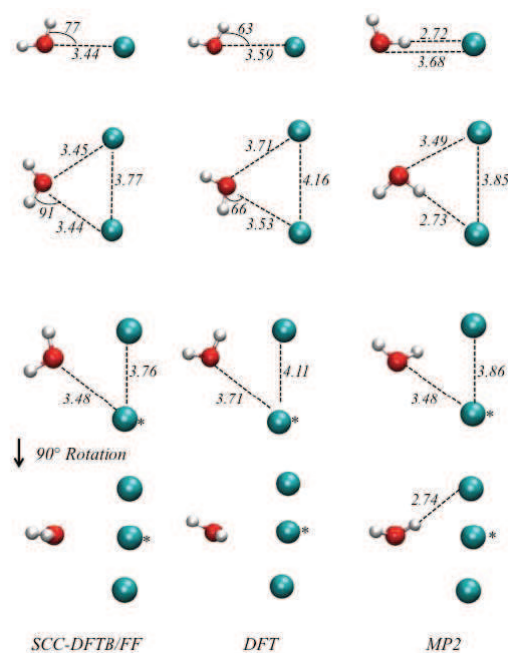


FIGURE 4.14 – Structures des agrégats H_2OAr_n avec $n=1-3$ optimisées en SCC-DFTB/FF (gauche) DFT (centre) et MP2 (droite). Pour plus de compréhension, deux vues (dessus/coté) ont été utilisées pour le trimère.

Nous commençons la discussion par le cas du monomère, avec un atome d'argon dans le plan de la molécule, c'est-à-dire avec un angle azimuthal $\phi=0$ (Figure 4.17).

TABLE 4.4 – Paramètres structuraux (angles α et ϕ en degrés, R en Å, et énergie d'interaction De (cm^{-1}) pour deux structures de basse énergie de H_2OAr trouvées dans cette étude (calculs SCC-DFTB/FF, DFT et CCSD-T/DFT) et dans d'autres travaux théoriques : ^aReference^[139], ^bReference^[140], ^cReference^[141]. * à coté des états de transition.

	Min1				Min2 or S*			
	α	ϕ	R	De	α	ϕ	R	De
SCC-DFTB/FF	131	0	3.44	111	0	5	3.77	99
DFT	100	0	3.60	124	0	20	3.59	153
CCSD-T//DFT				178				179
AW2 ^{*a}	74.3	0	3.636	142.98	0	0	3.702	116.7
PT4 ^{*b}	113	0	3.41	142.2	0	0	3.73	115.2
CCSD-T ^{*c}	69.0	0.0	3.695	137.7	0	0	3.72	116.4

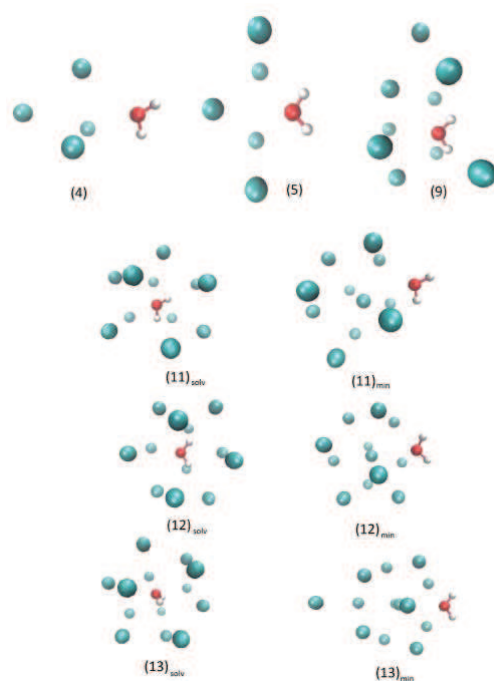


FIGURE 4.15 – Structures des agrégats H_2OAr_n avec $n=4-13$ optimisées en SCC-DFTB/FF

D'un point de vue géométrique, on voit une différence sur l'angle $HOAr$, $\alpha=131^\circ$ (SCC-DFTB/FF), le double de la valeur obtenue en CCSD-T et dans les calculs de Makarewicz^[141]. Ensuite, vis-à-vis de la distance d'équilibre d_{OAr} , nous obtenons une valeur de 3.44 \AA qui est quasi équivalente au 3.46 \AA obtenu en CCSD-T. Nous obtenons une valeur de 111 cm^{-1} , alors que Makarewicz et al.^[141] obtiennent une valeur pour D_e de 137.7 cm^{-1} en CCSD-T.

Cette différence peut avoir deux origines :

- l'absence de polarisation atomique explicite pour les orbitales de l'hydrogène et de l'oxygène.
- la non prise en compte des interactions de l'argon sur les hybridations des orbitales atomiques dues au fait que la méthode SCC-DFTB/FF soit en base minimale.

Hormis les petites variations énergétiques et géométriques, le modèle SCC-

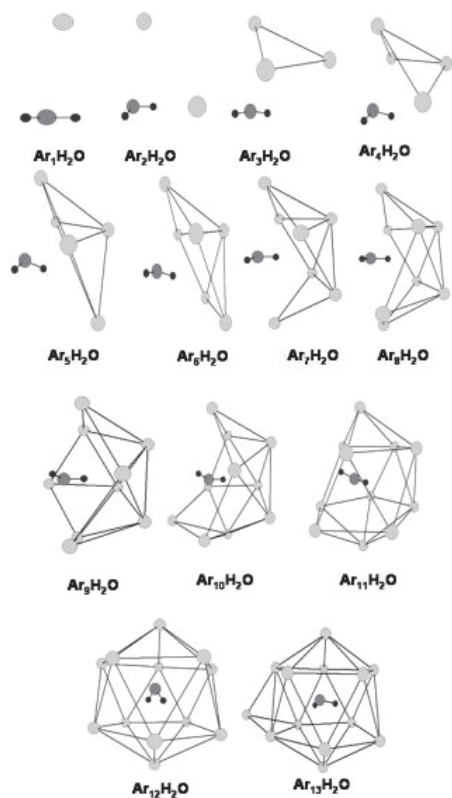


FIGURE 4.16 – Structures obtenues par Borges et al.^[138] pour les agrégats H_2OAr_n $n=1-13$, avec un champ de force

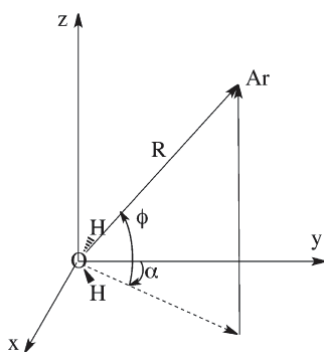


FIGURE 4.17 – Paramètres géométriques H_2OAr

DFTB/FF est cohérent avec la surface d'énergie potentielle quasi-plate suggérée par Chalasinski et al.^[142], et par les calculs de fonction d'onde.

En effet, nous avons également caractérisé un second minimum plus haut

en énergie de 12 cm^{-1} , où les atomes d'hydrogène sont orientés vers l'atome d'argon. Pour valider ce résultat, nous avons effectué un calcul DFT, et avons trouvé un isomère similaire de 29 cm^{-1} au dessus du premier minimum. Des calculs simples points en CCSD-T ont été effectués à partir des géométries SCC-DFTB (CCSD-T//SCC-DFTB) et à partir des géométries DFT (CCSD-T//DFT).

Sans correction de superposition de base (BSSE), les deux isomères sont quasi dégénérés. Mais en corrigeant par la correction de BSSE, ils sont séparés de 10 cm^{-1} , à la géométrie du calcul SCC-DFTB et de 16 cm^{-1} à la géométrie DFT. Ceci concorde avec la valeur SCC-DFTB/FF de 12 cm^{-1} .

Nous pouvons continuer cette partie de validation en étudiant les agrégats comportant plusieurs atomes d'argon (Figure 4.16). Le bilan énergétique est détaillé dans la Table 4.5.

TABLE 4.5 – Agrégats H_2OAr_n . Énergie de cohésion par atome d'argon E_{cohes}/n (cm^{-1}) obtenue avec optimisation SCC-DFTB/FF, DFT, MP2 et en simple point CCSD-T/X, où X est la géométrie optimisée avec une méthode plus simple. Les résultats de la littérature sont aussi répertoriés : ^aRéférence^[138], ^bRéférence^[143], ^cRéférence^[141] ^dRéférence^[144]

n	Isomer	E_{cohes}/n						Litt.
		DFTB	CCSD-T/DFTB	DFT	CCSD-T/DFT	MP2	CCSD-T/MP2	
1		111	172	124	178	225	252	131 ^a /143 ^b 130.2 ^c /137.7 ^d
2		156	176	134	180	229	241	176 ^a /186 ^b
3		200	217	159	219	250	256	214 ^a /229 ^b
4		227						240 ^a /254 ^b
5		251						254 ^a /269 ^b
9		308						321 ^a /334 ^b
11	Min.	334						368 ^a /365 ^b
	Solvated	333						345 ^b
12	Min.	356						387 ^b
	Solvated	351						347 ^a /363 ^b
13	Min.	354						
	Solvated	347						347 ^a /383 ^b

Nous remarquons de manière générale, que les géométries SCC-DFTB/FF des agrégats d'eau/argon sont similaires aux résultats obtenus avec des champs

de forces^[138] (Figures 4.14, 4.15 et 4.16). Nous avons, pour H_2OAr_2 , les deux atomes d'argon dans le plan de la molécule d'eau, éloignés de 3.44-3.45 Å, distance comparable aux résultats de Borges^[138], où les atomes d'argon sont éloignés de 3.61 Å.

Pour H_2OAr_3 , l'agrégat d'argon adopte une forme triangulaire et la molécule d'eau se place de façon à former une pyramide, comme dans les études en champ de forces^[138,143]. Ensuite, pour H_2OAr_4 , l'agrégat est basé sur la géométrie précédente en ajoutant un atome d'argon sur la face du triangle opposé à la molécule d'eau. Pour H_2OAr_5 , l'agrégat ressemble à une bi-pyramide à base carrée. Pour H_2OAr_9 , on voit que l'agrégat d'argon commence à s'étendre autour de la molécule d'eau, un début de solvation.

On observe dans les cas de H_2OAr_{11} à H_2OAr_{13} l'apparition de structures comprenant une couche de solvation. Certes ces structures "solvatées" ne sont pas celles de plus basse énergie, mais elles ne se situent qu'à 11, 55 et 91 cm^{-1} des minima globaux obtenus avec le modèle. De petites différences au niveau de l'orientation de la molécule d'eau sont observées. Le bilan nous montre que notre modèle SCC-DTFB//FF est en accord raisonnable avec la DFT ainsi qu'avec d'autres méthodes, comme les champs de forces^[138,143]. Nous pouvons donc appliquer ces approches pour étudier des systèmes moléculaires insérés dans des agrégats d'argon de grande taille que nous avons choisis pour modéliser l'environnement matriciel.

Chapitre 5

Espèces piégées en matrice d'argon

Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction, l'étude théorique d'agrégats moléculaires en matrice est un enjeu théorique. Une matrice est un réseau cristallin infini. Deux types d'approches théoriques peuvent être à priori envisagées :

- l'utilisation de conditions périodiques reproduisant la maille de manière périodique et traitant un système infini. Le point délicat est la taille de la maille, qui détermine notamment la pression à l'intérieur de cette dernière. La taille de boîte doit également être suffisamment grande pour ne pas que la molécule ou l'agrégat situé dans la matrice n'interagisse avec son image dans les mailles voisines.

- l'approximation de la matrice par une sous structure cristalline de taille finie reproduit localement les effets de la matrice. L'utilisation de cette sous structure a l'avantage d'avoir une pression au niveau de l'agrégat ne dépendant que de l'optimisation et non de la taille de la boîte. On peut observer cependant des problèmes de relaxation au niveau des bords de la matrice, lors de l'opti-

misation, et donc la prise en compte obligatoire, lors des calculs énergétiques, de ces effets de surface.

La méthode utilisée pour l'ensemble des calculs a été l'approximation de la matrice par une sous structure cristalline de taille finie. Nous avons dans un premier temps généré une structure de taille minimale reproduisant au mieux la matrice.

Tout d'abord, on sait que l'argon cristallise dans un réseau cubique face centrée (*fcc*) (Figure 5.1). On génère donc une structure *fcc*, ayant pour paramètre de maille $a\sqrt{2}$ où a est la distance Ar-Ar initiale avant relaxation obtenue avec le champ de forces d'Aziz^[145] et ayant pour valeur 3.759 Å.

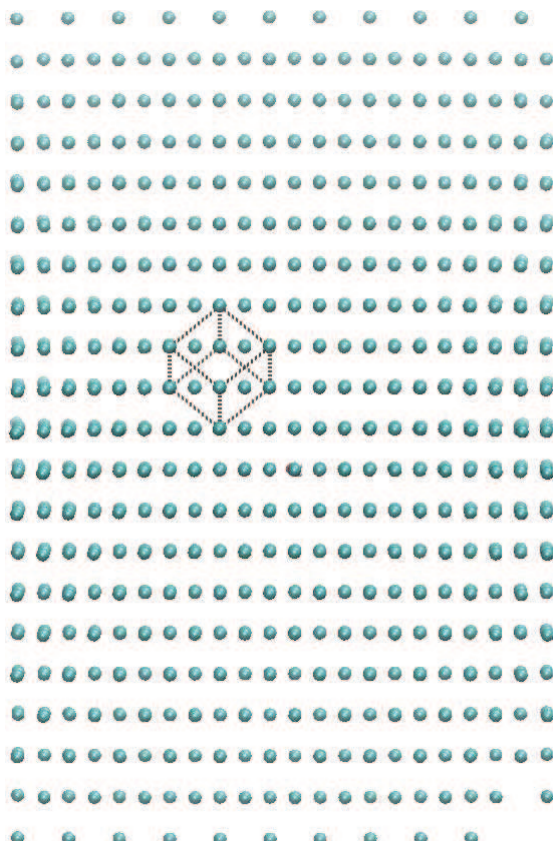


FIGURE 5.1 – Maille *fcc* générée

Une fois la matrice générée, l'étape suivante est la détermination de la taille "minimale" de l'agrégat d'argon. Comme précisé antérieurement, les bords de la "matrice" ne sont pas fixes et sont susceptibles de se déplacer lors des simulations/optimisations. Ceci entraîne que l'on ait besoin d'une taille suffisamment grande pour que les bords de la matrice soient morphologiquement stables lors de l'optimisation, et qu'il ne soit pas trop influencée par l'agrégat d'eau lors de la dynamique moléculaire. La taille de la matrice doit également être compatible avec la possibilité d'effectuer des trajectoires de MD suffisamment longues.

5.1 Agrégats d'eau $(H_2O)_n$ ($n=1-6$) en matrice

Dans cette partie, nous allons étudier des agrégats d'eau $(H_2O)_n$ ($n=1-6$) insérés dans des super-agrégats d'argon.

Afin de réaliser cette étude, il a fallu déterminer la taille de la matrice hôte. Pour cela, nous avons pris le plus gros agrégat étudié, à savoir l'hexamère, que nous avons inséré dans une matrice de 125 atomes ($5 \times 5 \times 5$ argons), 343 atomes ($7 \times 7 \times 7$ argons), 729 atomes ($9 \times 9 \times 9$ argons) ainsi que 1330 atomes ($11 \times 11 \times 11$ argons). Nous avons ensuite optimisé les structures et lancé une dynamique à 10 K pour étudier les perturbations ressenties sur les bords. Dans le cas de l'hexamère, une matrice de $7 \times 7 \times 7$ (343 argons) a semblé suffisante, quelques atomes en surface étaient parfois amenés à se déplacer sporadiquement.

5.1.1 Analyse énergétique

Pour comprendre les systèmes matriciels, il est important de bien visualiser les différentes étapes élémentaires nécessaires à l'obtention du système final. On peut voir ces étapes sur le schéma de la Figure 5.2.

La première étape est à partir d'une maille *cf*c d'argon totalement ordonnée préalablement optimisée, et d'un agrégat d'eau en phase gazeuse. L'agrégat d'eau est optimisé seul. En optimisant la matrice seule, on observe des effets de bord, dus au fait que les atomes en surface ont moins d'interactions avec les autres atomes d'argon que ceux qui se situent au coeur de la matrice. Pour compenser, il engendre une courbure de surface, pour augmenter le nombre d'interactions premiers/seconds voisins. L'énergie de cette structure (b) sera considérée comme la référence énergétique et sera notée E_{mat}^* . Malheureusement, les effets de bord ne sont pas tout à fait les mêmes pour chaque structure

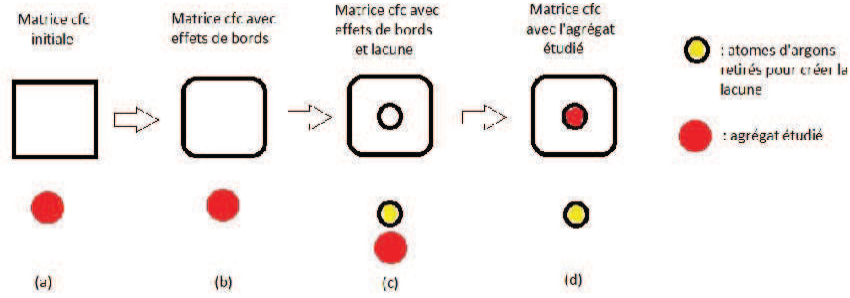


FIGURE 5.2 – Étapes élémentaires nécessaires aux calculs énergétiques. (a) : structure cristalline parfaite plus l'agrégat d'eau en phase gazeuse; (b) : matrice relaxée avec les effets de bord plus l'agrégat en phase gazeuse; (c) : matrice relaxée avec lacune vide plus l'agrégat d'eau en phase gazeuse; (d) : structure optimisée H_2OAr_n , plus l'agrégat d'argon retiré correspondant à la lacune.

étudiée et sont dépendants de l'agrégat d'eau inséré. Pour avoir des résultats plus cohérents et comparables, nous sommes partis de la structure H_2OAr_n , notée (d) dans la Figure 5.2, où nous avons retiré l'agrégat d'eau, réinséré le nombre d'atomes d'argon nécessaire à la création de la lacune, puis réoptimisé la structure de manière à éliminer au maximum le "bruit" de surface.

Il est intéressant de calculer l'énergie nécessaire à la création de la lacune, sans optimiser la matrice. On calcule donc l'énergie intrinsèque de l'agrégat d'argon retiré, ainsi que son interaction avec la matrice. L'énergie du système final est obtenue en réinsérant l'agrégat d'eau et en réoptimisant l'ensemble. Ceci correspond à la structure finale étudiée. Dans ce système, on peut observer la déformation de la lacune liée aux différences de distances d'équilibre entre les paires O-Ar et Ar-Ar.

Plusieurs grandeurs sont alors définies pour rendre compte des différentes propriétés énergétiques. Cependant, l'énergie absolue totale du système ne peut pas être prise directement en compte, car l'ensemble des systèmes étudiés ne

comportent pas le même nombre d'atomes d'argon, et on ne peut pas comparer des valeurs qui ont une référence différente.

La première quantité à prendre en compte, si on se concentre sur l'agrégat d'eau, est l'énergie d'interaction entre l'agrégat et la matrice dont l'énergie s'exprime de la manière suivante :

$$E_{int} = E_{(H_2O)_n/Ar} - E_{host} - E_{(H_2O)_n}$$

où $E_{(H_2O)_n/Ar}$ est l'énergie de l'agrégat d'eau en matrice, $E_{(H_2O)_n}$ est l'énergie de l'agrégat d'eau en phase gazeuse et E_{host} est l'énergie de la matrice déformée avec lacune obtenue en retirant l'agrégat d'eau de la structure finale (c).

On définit également l'énergie de substitution :

$$E_{sub}[(H_2O)_n] = E_{(H_2O)_n/Ar} - E_{mat}^* - E_{(H_2O)_n}$$

Cette énergie, dont les termes ont déjà été détaillés, prend en compte l'énergie de création de la lacune, de la relaxation et des effets de bord, de la relaxation de l'agrégat d'eau, ainsi que de l'énergie d'interaction de l'agrégat d'eau avec matrice, aussi appelée E_{int} . On peut aussi comparer l'énergie de substitution avec celle de n molécules d'eau isolées (permettant d'avoir une information supplémentaire vis-à-vis de la formation de l'agrégat). La formule

devient la suivante :

$$E_{sub}[n(H_2O)] = E_{(H_2O)_n/Ar} - E_{mat}^* - nE_{(H_2O)}$$

On définit aussi l'énergie de création de la lacune.

$$E_{vac} = E_{host} - E_{mat}^*$$

La dernière énergie calculée est une énergie d'insertion définie par Gervais et al.^[47]. Dans cette expression, on considère que chaque atome d'argon retiré pour créer la lacune est ensuite réimplanté à la surface de la matrice. Ce qui implique que la surface de la matrice change. On considère alors que chaque 'p' atome de la lacune replacé à la surface a une énergie de $\epsilon_{bulk}/n = -709\text{cm}^{-1}$. On obtient donc la formule suivante :

$$E_{ins}[(H_2O)_n] = E_{(H_2O)_n/Ar} + p\epsilon_{bulk} - E_{mat}^* - E_{(H_2O)_n}$$

L'ensemble de ces données calculées nous permet donc d'avoir un descriptif énergétique détaillé du système et des interactions.

5.1.2 Cas d'une molécule d'eau isolée dans une matrice d'argon

L'étude de l'interaction d'un système moléculaire avec une structure finie, comparable à une matrice, est complexe. Dans cette partie, nous allons étudier les interactions eau/matrice et le positionnement de la molécule d'eau dans cette dernière. Il existe plusieurs sites possibles dans la maille *cf*c : les sites octaédriques, au centre de la maille, les sites tétraédriques, plus petits et excentrés, et enfin des sites de substitution, pouvant être multiple dans le cas d'un agrégat.

Un site de mono-substitution correspond à la situation où l'on retire un atome de la matrice pour le remplacer par la molécule. Pour qu'une substitution soit favorable, il faut que les valeurs de distance d_{Ar-Ar} et $d_{O_{Ar}}$ soient équivalentes, où très proches l'une de l'autre. En opposition, un site d'insertion, comme son nom l'indique, correspond à l'intégration de la molécule dans un espace interstitiel de la matrice, avec un effet moindre sur le réseau de cette dernière. Dans le cas "une molécule d'eau" en matrice d'argon, les deux types de sites ont été essayés. On peut voir sur la Figure 5.3, la relaxation du système lorsque l'on place une molécule d'eau dans un site d'insertion.

Le site de substitution est favorable lors de l'optimisation. Vis-à-vis des définitions précédentes, cela est logique car la distance d_{Ar-Ar} proche de 3.70 Å proche de celle de d_{O-Ar} calculée à 3.47 Å.

On peut aussi s'intéresser à l'énergie de création de lacune et de substitution. C'est-à-dire l'énergie qu'il faut pour passer d'une matrice sans impuretés

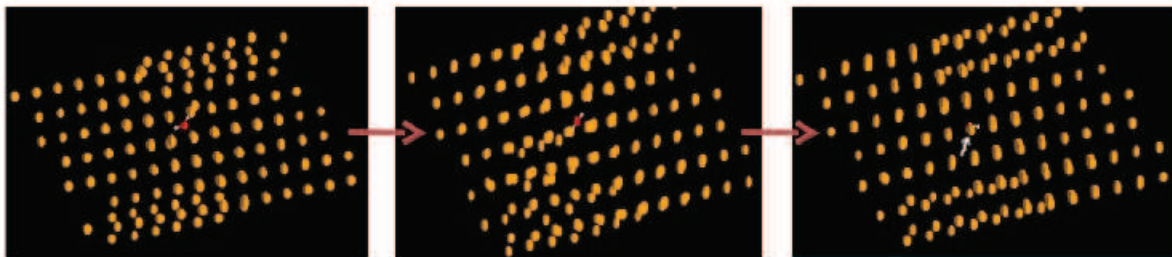


FIGURE 5.3 – Relaxation de l’environnement d’une molécule d’eau placée dans un site d’insertion (gauche). On obtient une molécule d’eau en site de substitution (droite)

à une matrice contenant une molécule d’eau. Pour la molécule d’eau isolée, la valeur de E_{sub} prend une valeur très légèrement positive de 158 cm^{-1} . L’énergie de dissociation H_2O-Ar est de 111 cm^{-1} , et de 99 cm^{-1} entre deux argons. Cependant, l’énergie d’interaction varie en fonction de l’orientation de la molécule d’eau vis-à-vis de l’atome en question. Pour illustrer cette anisotropie, on calcule l’énergie d’interaction entre une molécule d’eau et un atome d’argon, en fonction de l’angle HOAr à distance d_{O-Ar} fixe (Figure 5.4 et Tableau 5.1).

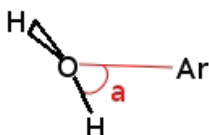


FIGURE 5.4 – Angle HOAr

TABLE 5.1 – Énergie de liaison H_2OAr (en cm^{-1}) en fonction de l’angle.

Angle	0	45	90	135	180
Énergie	-53	-74	-106	-99	-107

On observe que l’énergie d’interaction varie de 53 à 107 cm^{-1} , le cas le plus

défavorable étant celui où l'hydrogène est dirigé directement vers l'argon. Pour connaître l'énergie d'interaction entre une molécule d'eau et les 12 premiers voisins, qui correspond à la première couche de solvatation, nous effectuons le même calcul dans une sphère d'argon, à laquelle nous soustrayons l'énergie d'interaction entre les argons, puis divisons l'énergie obtenue par 12, le nombre de premier voisins. La valeur obtenue est de 77.4 cm^{-1} , (l'interaction Ar-Ar isolée est autour de 99 cm^{-1}). Ce calcul nous permet de comprendre la valeur de E_{sub} positive dans le cas de la molécule d'eau dans la matrice d'argon. On obtient une valeur de -1357 cm^{-1} pour E_{int} . Cette valeur est compréhensible, car elle résulte des interactions de polarisation à l'agrégat d'eau (dont -928 cm^{-1} apportés par les premiers voisins).

L'étude sur le système H_2OAr_{mat} nous permet de mettre en évidence plusieurs éléments. En premier lieu, les distances d_{Ar-Ar} et d_{O-Ar} étant semblables, lors de la création du système, la molécule d'eau préfère se mettre en site de substitution. Nous avons aussi mis en évidence que les interactions H_2O-Ar dépendent de l'orientation de la molécule d'eau et qu'il en résulte une énergie E_{sub} , légèrement défavorable de $+158 \text{ cm}^{-1}$. Enfin, nous avons montré que l'énergie de l'eau en matrice est plus basse en énergie que son homologue en phase gazeuse, de -1357 cm^{-1} , résultant de la polarisation. Nous nous intéressons à présent à des agrégats d'eau de taille supérieure.

5.1.3 Les petits agrégats : dimère, trimère et tétramère en matrice d'argon

Dans cette étude, nous allons nous intéresser aux agrégats de deux, trois, ou quatre molécules d'eau dans la structure de taille finie représentant une matrice d'argon. Pour cet objectif, nous allons vérifier que, dans le cas de petits agrégats, la matrice joue bien un rôle négligeable sur les structures. Nous allons aussi regarder l'aspect énergétique de l'insertion des agrégats dans la matrice.

Le premier cas étudié est le dimère d'eau : après insertion et optimisation de l'agrégat d'eau dans la matrice, on observe que chaque molécule d'eau remplace un atome d'argon.

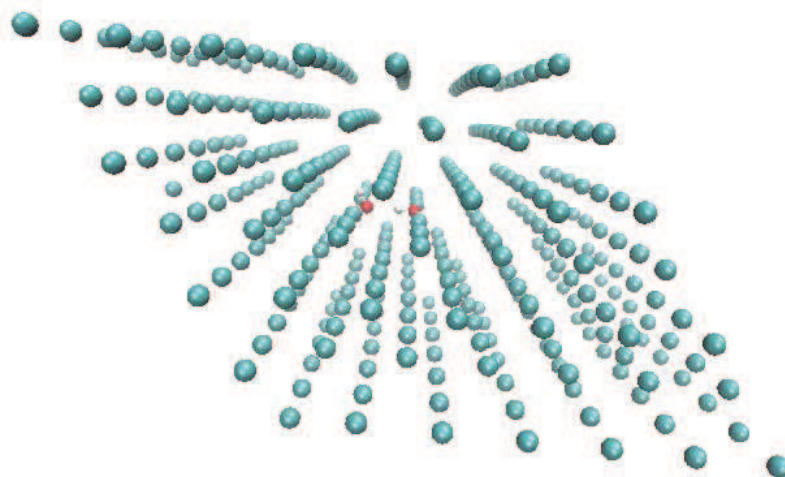


FIGURE 5.5 – Dimère d'eau en matrice d'argon

Le réseau cristallin de la structure d'argon est peu perturbé. D'un point de vue géométrique, par rapport à son homologue en phase gazeuse, la structure est similaire (Figure 5.6).

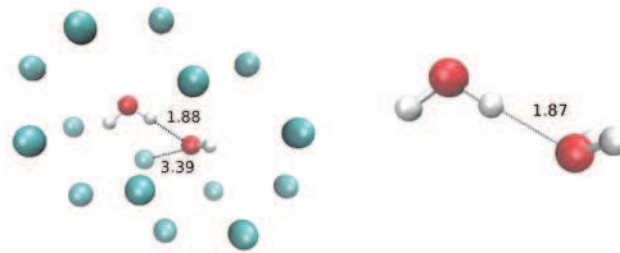


FIGURE 5.6 – Comparaison phase gazeuse (droite) et matrice (gauche) du dimère d'eau. La structure matricielle est un agrandissement de celle présentée en Figure 5.5

Dans les deux cas, les molécules d'eau sont séparées par un hydrogène pontant dont la distance intermoléculaire est de 1.88 Å de distance en phase gazeuse, et à 1.87 Å en matrice.

D'un point de vue énergétique, nous avons une énergie E_{int} de -2574 cm^{-1} et une énergie de substitution $E_{sub}[n(H_2O)]$ de -1386 cm^{-1} . En comparaison du monomère, il est normal d'avoir une valeur de $E_{sub}[n(H_2O)]$ négative. On compense le retrait de deux atomes d'argon par la création du dimère d'eau, ce qui augmente l'énergie d'interaction par molécule d'eau, mais aussi, on réduit le phénomène d'anisotropie car l'hydrogène pontant interagit moins avec la matrice, ce qui augmente l'énergie d'interaction moyenne H_2O -Ar.

Pour le trimère, les conclusions sont identiques à celles du dimère. Après avoir inséré et optimisé l'agrégat d'eau dans la matrice, on remarque que chaque molécule remplace un atome d'argon (Figure 5.7).

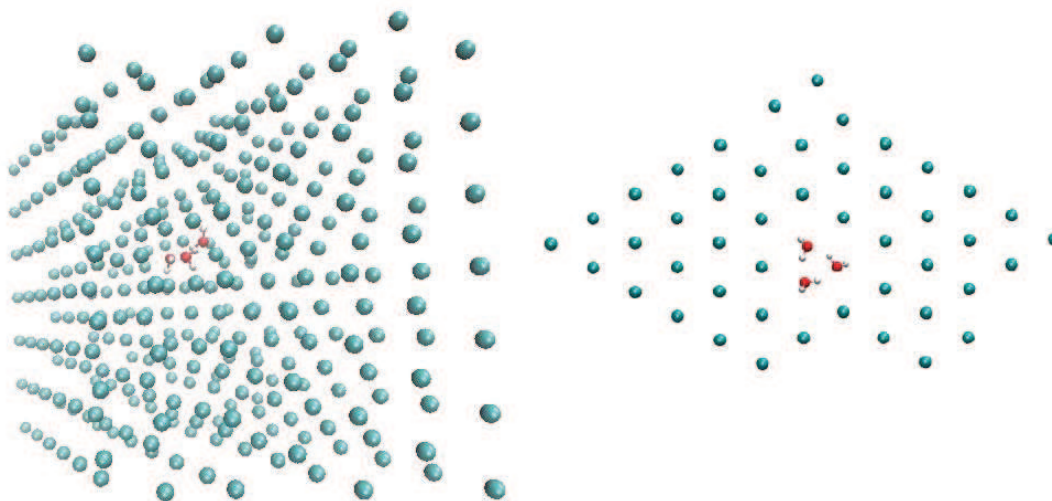


FIGURE 5.7 – Trimère d'eau en matrice d'argon. Gauche : plan [111] isolé

Les molécules d'eau sont séparées entre elles par un hydrogène pontant et les 3 hydrogènes restants préfèrent s'orienter de manière éclipse. D'un point de vue géométrique, la structure est peu affectée par la matrice, comme cela est visible dans la Figure 5.8.

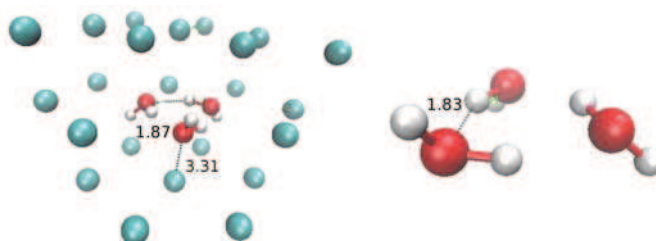


FIGURE 5.8 – Comparaison phase gazeuse (droite) et matrice (gauche) pour le trimère d'eau.

Les molécules d'eau s'organisent en triangle et, entre chaque paire d'oxygène, se trouve un hydrogène pontant. Les molécules d'eau sont éloignées de 2.8 Å, ce qui est équivalent aux distances observées en phase gazeuse. D'un point de vue énergétique, nous obtenons une énergie d'interaction E_{int} de -3204 cm^{-1} et une énergie de substitution $E_{sub}[n(H_2O)]$ de -4211 cm^{-1} . Cette seconde valeur est plus basse que celle du dimère car à présent nous avons 3 hydrogènes pontants pour 3 molécules d'eau (au lieu de 1 pour deux hydrogènes), ce qui réduit encore plus le phénomène d'anisotropie dû à l'orientation de la molécule d'eau, et augmente donc l'énergie moyenne H₂O-Ar.

Pour le tétramère, on pourrait penser, du fait de l'accroissement de la taille de l'agrégat d'eau, que l'on ait besoin de lacunes plus petites, vu que la distance d'équilibre $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ est plus petite que les distances $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$ et $\text{Ar}-\text{Ar}$.

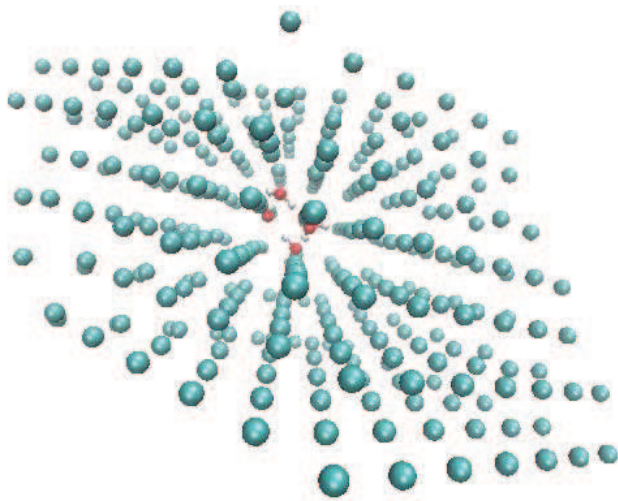


FIGURE 5.9 – Tétramère d'eau en matrice d'argon

La Figure 5.10 montre qu'une des molécules d'eau est en compétition avec un argon pour occuper le site de substitution, laissant croire que cette dernière est dans un site d'insertion. Pour mettre en valeur cette compétition, nous avons tracé la droite passant par les atomes d'argon où se trouve la lacune.

On voit très clairement qu'il s'agit d'une compétition, car la molécule d'eau et l'atome d'argon sont à même distance de cette droite, ce qui signifie qu'il s'agit bien d'une taille de lacune minimale, et qu'il est préférable de retirer 4 atomes d'argon (et non 3) pour générer une meilleure structure.

En comparant avec la structure en phase gazeuse, on observe des déformations minimes.

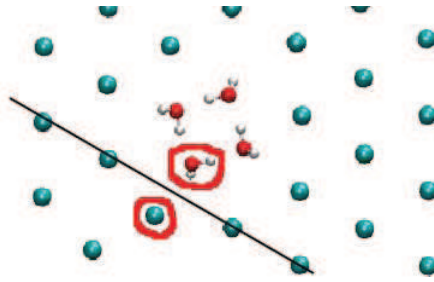


FIGURE 5.10 – Mise en évidence des sites de substitution et de la compétition entre atome d’argon et molécule d’eau pour un site, sur la ligne noire (Plan [111]).

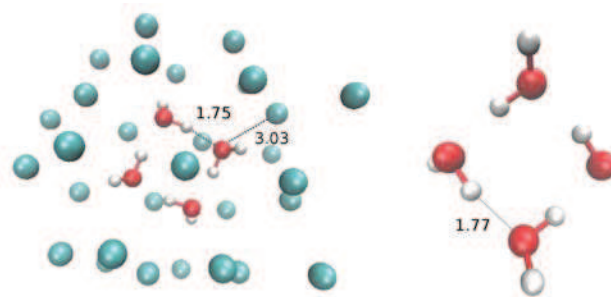


FIGURE 5.11 – Comparaison phase gazeuse (droite) et matrice (gauche) du tétramère d’eau

Les molécules d’eau s’organisent en carré, chaque oxygène relié par un hydrogène pontant. La distance d_{O-H} calculée pour cette liaison hydrogène est de 1.75 Å, ce qui est équivalent à celle observée en phase gazeuse de 1.77 Å. Avec cette situation de compétition pour le site entre l’argon et la molécule d’eau, on observe une légère déformation de la matrice, au niveau de l’agrégat, qui s’amortit avec les couches.

D’un point de vue énergétique, l’énergie d’interaction E_{int} est de -3272 cm^{-1} et l’énergie de substitution $E_{sub}[n(H_2O)]$ est de -7068 cm^{-1} . Tout comme il a été expliqué dans le cas du trimère, l’énergie de création de l’agrégat d’eau ainsi que le nombre d’hydrogènes pontants sont des critères permettant d’avoir une

énergie de substitution favorable.

L'évolution de l'énergie de substitution est linéaire, car en augmentant la taille de l'agrégat d'eau, et en restant dans des conformations cycliques, il y a plus de liaisons hydrogène qui réduisent le phénomène d'anisotropie observé dans le cas du monomère. Le Table 5.2 regroupe l'ensemble des données énergétiques pour les petits agrégats.

TABLE 5.2 – Données énergétiques (en cm^{-1}) pour les petits agrégats d'eau. L'ensemble des termes est détaillé dans la section “Analyse Énergétique”

n	p	$E_{sub}(H_2O)_n$	E_{ins}	$E_{sub}(nH_2O)$	E_{int}/n	E_{vac}
1	1	158	-551	158	-1357	1515
2	2	371	-1047	-1386	-1287	2945
3	3	1054	-1072	-4211	-1068	4258
4	4	2261	-576	-7068	-818	5533

Dans cette partie, nous avons donc pu mettre en évidence que d'un point de vue géométrique, la matrice n'influçait que peu les structures des petits agrégats, mais aussi que le nombre de liaisons hydrogène réduisait le phénomène d'anisotropie et permettait d'avoir une décroissance de $E_{sub}[n(H_2O)]$ linéaire avec l'évolution de la taille de l'agrégat.

Nous pouvons à présent nous intéresser à l'hexamère d'eau en matrice d'argon.

5.1.4 Étude des isomères de l'hexamère

L'étude des agrégats contenant six molécules d'eau est nettement plus complexe. La principale difficulté vient du fait que l'hexamère possède 6 principaux isomères en phase gazeuse, à savoir, par ordre énergétique croissant, les structures dites "prism", "cage", "bag", "chair", "boat" et "book".

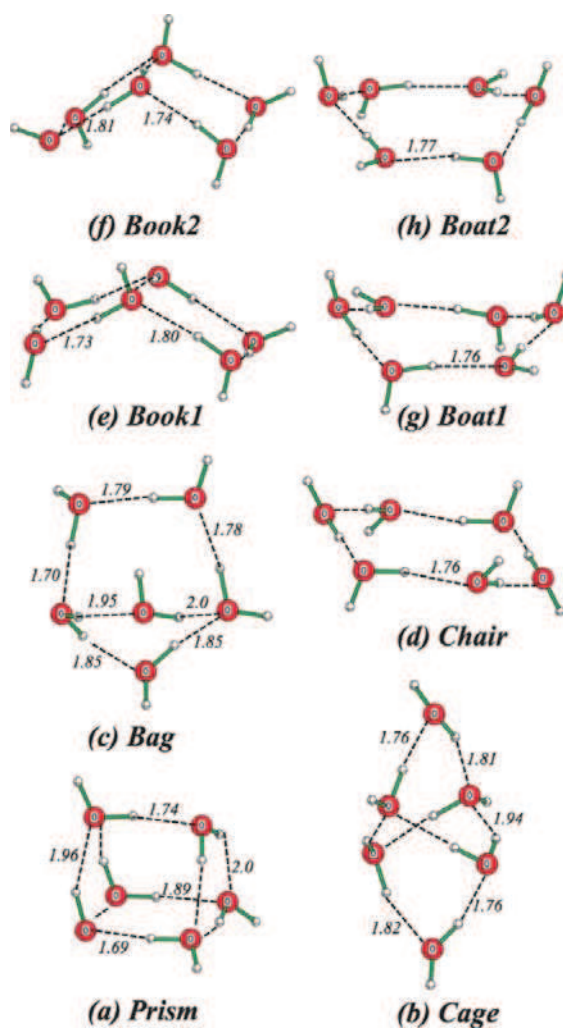


FIGURE 5.12 – Isomères de l'hexamère en phase gazeuse : structures optimisées en SCC-DFTB^[146]

La principale difficulté vient du fait que nous insérons de l'eau qui cristallise

dans une maille hexagonale (ou cubique simple) dans une structure d'argon qui cristallise dans une maille *cfc*. Les précédents agrégats étaient cycliques et contenus dans un seul plan, identique en *cfc* et en hexagonal. Mais les isomères de l'hexamère sont des structures 3D, et, il y a incompatibilité entre les réseaux cristallins. Pour permettre l'insertion de la molécule, il a donc fallu, dans certains cas, opter pour une cavité de départ plus volumineuse, ou alors, laisser la matrice déformer l'agrégat d'eau. De ce fait, on peut dire que dans le cas de l'hexamère, la matrice ne joue pas un rôle nettement plus significatif que dans le cas des petits agrégats. Dans cette partie, nous allons donc nous intéresser aux différents isomères de l'hexamère et proposer un raisonnement expliquant le rôle de l'environnement d'argon sur les structures, et l'énergétique des différents agrégats.

Le cas le plus flagrant de déformations engendrées par l'environnement d'argon est celui des isomères “**chair**” et “**boat**”. En phase gazeuse, nous observons une structure tridimensionnelle, mais qui, insérée en matrice, devient plane.



FIGURE 5.13 – Comparaison de la forme “chair” en matrice (gauche) et en phase gazeuse (droite) de l'hexamère de l'eau

Les distances intermoléculaires sont de 2.8 Å en phase gazeuse et 2.7 Å dans la matrice. La déformation peut s'expliquer par le fait que les distances intermoléculaires de l'eau l'empêchent d'occuper plusieurs plans de la matrice,

impliquant donc que cette dernière doit être contenue dans un seul plan. Mais dans le cas de cet isomère (Figure 5.14), l'agrégat d'eau a deux possibilités : soit avec un atome au centre de la structure (6 atomes d'argon retirés), soit sans cet atome central (7 atomes d'argon retirés).

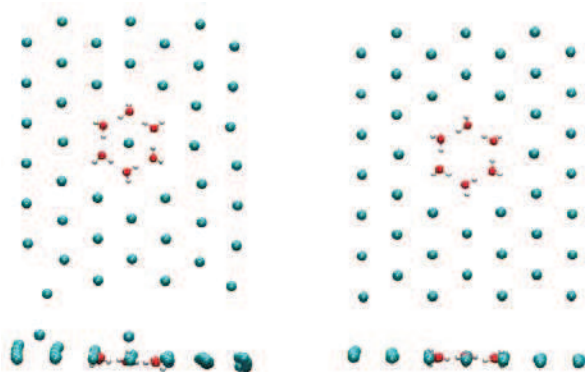


FIGURE 5.14 – Matrice avec 6 atomes retirés (gauche) et 7 atomes retirés (droite) de la forme chair de l'hexamère de l'eau (Plans [111] vues de face et de dessus)

En comparant $E_{ins}(\text{Chair/Cycle}(-7))$ et $E_{ins}(\text{Chair/Cycle}(-6))$ on obtient une valeur plus basse de 11 cm^{-1} dans le cas où l'on retire 6 atomes d'argon, car l'atome central restant apporte plus d'énergie de polarisation du fait de sa proximité avec le cycle. En regardant l'écart entre les énergies de substitution $E_{sub}[n(H_2O)]$, on observe que le cas où 7 atomes d'argon ont été retirés est plus stable de 528 cm^{-1} , car la situation avec un atome central entraîne une grosse perturbation du réseau matriciel, observable dans la Figure 5.15.

En retirant un atome supplémentaire, il y a donc moins de polarisation apportée à l'agrégat d'eau, mais on évite une déformation de la matrice, expliquant donc l'écart énergétique observé entre les valeurs de $E_{sub}[n(H_2O)]$ pour des lacunes de 6 et de 7.

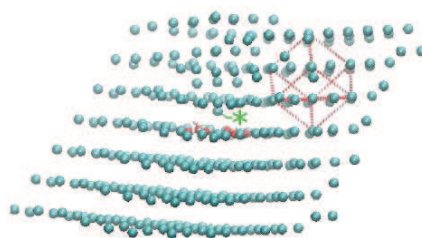


FIGURE 5.15 – Matrice avec lacune de 6 atomes contenant la forme “chair” de l’hexamère de l’eau. L’atome d’argon mis en évidence par l’astérisque est celui placé au centre du cycle.

Un autre cas où l’on observe des modifications structurales est l’isomère “Bag”.

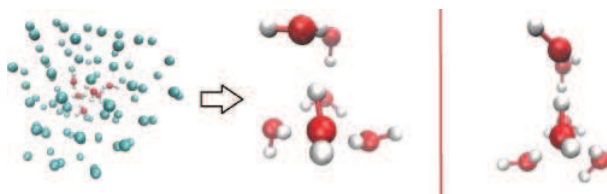


FIGURE 5.16 – Comparaison de la forme “bag” en matrice (gauche) et en phase gazeuse (droite) de l’hexamère de l’eau

En phase gazeuse, la structure est formée d’un cycle, non plan, de quatre molécules d’eau surmontées de deux autres molécules d’eau. En matrice, le cycle qui était non plan s’aplatit, comme dans les structures “boat” et la “chair”, c’est-à-dire que le complexe moléculaire est trop compact pour occuper deux plans. Les distances intermoléculaires sont de 2.8 Å en phase gazeuse, et 2.7 Å en matrice.

La géométrie de la structure “bag” contient un espace en son centre. En matrice, cet espace pourrait être occupé par un atome d’argon. Celui-ci doit être retiré pour deux raisons : la première étant que l’agrégat, compact, per-

drait sa structure ; la seconde est que si on ne l'enlevait pas, la structure, hexagonale, serait incompatible avec la maille *cfc*. Ce qui implique que pour insérer l'isomère "bag", sept atomes d'argon ont dû être retirés.

À présent il nous reste deux structures peu affectées par la matrice : la **cage** et le **prism**. La **cage** est composée, en phase gazeuse de deux trimères orientés perpendiculairement l'un par rapport à l'autre, ceci étant compatible avec la maille *cfc*, et permettant de n'avoir à retirer que 6 atomes d'argon.

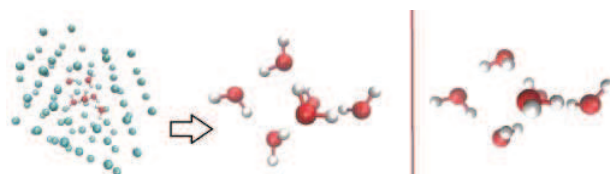


FIGURE 5.17 – Comparaison de la forme "cage" en matrice (gauche) et en phase gazeuse (droite) de l'hexamère de l'eau

En matrice, la structure est presque identique, avec une très légère modification d'angle entre les atomes aux deux extrémités et le centre de masse (10°). Les distances intermoléculaires sont de 2.8 \AA en phase gazeuse et 2.7 \AA en matrice, et ne varient donc que très peu.

La structure "**prism**" est formée de deux trimères superposés. Cette structure n'est pas compatible avec la maille *cfc* et nécessite donc une cavité plus grande, d'où le fait que nous devons retirer sept atomes d'argon pour obtenir une structure stable.

Avec cette taille plus importante de la cavité, nous n'observons pas de

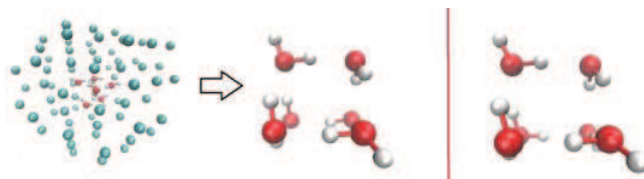


FIGURE 5.18 – Comparaison de la forme “prisme” en matrice (gauche) et en phase gazeuse (droite) de l’hexamère de l’eau

déformation notable de l’agrégat d’eau. Les distances intermoléculaires sont de 2.8 Å en phase gazeuse et 2.7 Å dans la matrice.

Notre étude ne nous a cependant pas permis d’obtenir une structure stable pour l’isomère **book**, car la structure est intermédiaire entre le “prism” et le cycle. La minimisation à partir de cette structure n’a pas permis d’obtenir de formes stables avec des fréquences propres du hessien toutes positives.

Dans cette partie, nous avons donc pu mettre en évidence que le réseau cristallin d’argon jouait un rôle non négligeable sur les structures des isomères de l’hexamère.

5.1.5 Résultats énergétiques pour l’hexamère

Nous pouvons à présent nous intéresser à l’aspect énergétique inter-agrégats. L’ensemble des termes a été détaillé plus haut dans la section 5.1.1. La Table 5.3 regroupe l’ensemble des données énergétiques.

E_{int} est l’énergie apportée par la matrice comparée à l’agrégat en phase gazeuse. La matrice a un effet stabilisant sur les agrégats d’eau, car elle apporte de la polarisation. Cette valeur est répertoriée dans la table comme étant E_{int}/n ,

TABLE 5.3 – Données énergétiques en cm^{-1} des différents isomères de l’hexamère. L’ensemble des termes est détaillé dans la section 5.1.1

n		p	$E_{sub}(H_2O)_n$	E_{ins}	$E_{sub}(nH_2O)$	E_{int}/n	E_{vac}
6	Prism	7	3768	-1195	-12144	-817	8670
6	Cage	6	3291	-963	-12342	-791	8037
6	Bag	7	3116	-1847	-12184	-876	8372
6	Chair/Cycle	6	5160	+904	-10009	-838	10188
6	Boat/Cycle	6	4932	+678	-10009	-876	10188
6	Chair/Cycle	7	4634	-328	-10538	-830	9614
6	Boat/Cycle	7	4400	-200	-10538	-869	9614

Nous nous intéressons maintenant aux énergies de substitution, $E_{sub}[(H_2O)_n]$. Les expressions à utiliser diffèrent si l’on s’intéresse à la formation de l’agrégat, ou à l’insertion de l’agrégat déjà formé $(H_2O)_n$. Du point de vue de l’hexamère, en s’intéressant à l’énergie de substitution prenant en compte l’énergie de création de l’agrégat, comme ce serait le cas dans une expérience, on observe que l’isomère le plus stable est la “cage”, suivi de l’isomère “bag” ($+158 \text{ cm}^{-1}$) et du “prism” ($+198 \text{ cm}^{-1}$). Vient enfin, plus haut en énergie, les cycles issus des structures “boat” et “chair” ($+1804 \text{ cm}^{-1}$).

Les valeurs de $E_{sub}[(H_2O)_n]$ sont du même ordre de grandeur que celles de E_{vac} . Les isomères les plus stables sont ceux dont l’énergie de l’agrégat d’argon retiré pour créer la lacune est la plus basse.

On peut donc conclure cette partie en disant que la matrice joue donc un rôle sur l’énergétique des agrégats d’eau.

5.1.6 Simulation de spectres infrarouges à 10 K

Dans cette partie nous allons étudier la dynamique moléculaire d’agrégats d’eau en matrice d’argon, et mettre en évidence les effets de la matrice sur le

spectre IR. La première chose à souligner est que les atomes d'argon sont inclus dans la dynamique et leurs mouvements influencent les modes vibrationnels de l'eau, comme nous le verrons dans cette section.

La détermination des positions absolues des bandes de l'eau a fait l'objet de nombreuses études théoriques. Les modes vibrationnels de l'eau présentés dans la Figure 5.19 sont : le mode ν_1 qui est une élongation symétrique, le mode ν_3 qui est une élongation anti-symétrique et le mode ν_2 qui est un mode de pliage. En ce qui concerne les spectres harmoniques, en SCC-DFTB (et en DFT), les valeurs absolues obtenues diffèrent de celles obtenues avec les meilleures méthodes *ab initio* : de 30 cm^{-1} pour la fréquence ν_2 dans le cas de H_2O , et jusqu'à 200 cm^{-1} pour les fréquences ν_1 et ν_3 , comparé à de récents résultats obtenus avec des calculs CCSD-T prenant en compte les effets anharmoniques. Ces différences sont principalement dues aux approximations faites en SCC-DFTB, comme l'hamiltonien tronqué, la base minimale de valence et la paramétrisation.

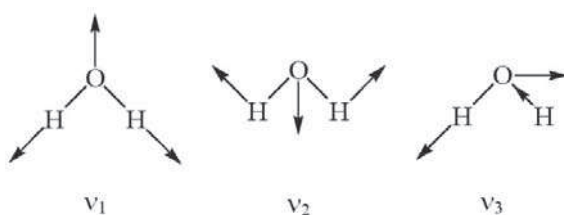


FIGURE 5.19 – Présentation des modes vibrationnels de l'eau. ν_2 : pliage, ν_1 : élongation symétrique et ν_3 : élongation anti-symétrique.

Les spectres IR discutés ci-après ont été obtenus pour chaque système à partir de 5 simulations de dynamique moléculaire de 200 ps (2000000 de points, $\Delta t = 0.1 \text{ fs}$). Les débuts de la simulation constituant la thermalisation

du système, environ 20% des points n'ont pas été pris en compte pour calculer les spectres IR. Avec cette procédure, la convergence pour les positions est atteinte. En revanche, cela n'est pas le cas pour les intensités, que nous ne discuterons donc pas dans la suite du manuscrit. Nous nous concentrerons seulement sur les positions relatives des bandes et sur les effets de la matrice sur ces valeurs.

Nous avons tout d'abord étudié le système H_2O/Ar_n . En analysant les géométries issues des trajectoires de dynamique moléculaire, on observe que la molécule d'eau est en rotation à l'intérieur de sa cavité. Ceci est mis en évidence par la Figure 5.20, où l'on trace l'évolution de l'angle HOAr (Ar étant un argon de la matrice) en fonction du temps.

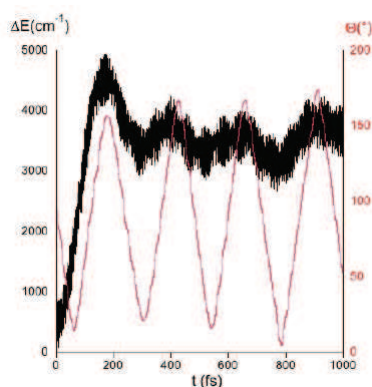


FIGURE 5.20 – Mise en évidence de la rotation de la molécule d'eau au cours de la simulation dynamique. La courbe noire représente l'énergie totale, la courbe rouge l'angle HOAr formé avec un atome d'argon de la matrice.

La libre rotation implique que la surface d'énergie, à 10 K, est très plate, car la molécule d'eau peut facilement changer d'atome d'argon avec qui elle interagit. L'effet de cette libre rotation d'un point de vue spectroscopique est un élargissement des bandes IR (Figure 5.21). Expérimentalement, cet élargissement des bandes est aussi observé, ce qui montre que les résultats des calculs sont en accord avec les données expérimentales.

Nous avons ensuite calculé le spectre IR, que nous avons comparé à celui obtenu en phase gazeuse (Figure 5.21 et Table 5.4).

Au niveau des décalages, on peut dire que les résultats obtenus sont en très bon accord avec l'expérience, malgré de légères différences. Les décalages

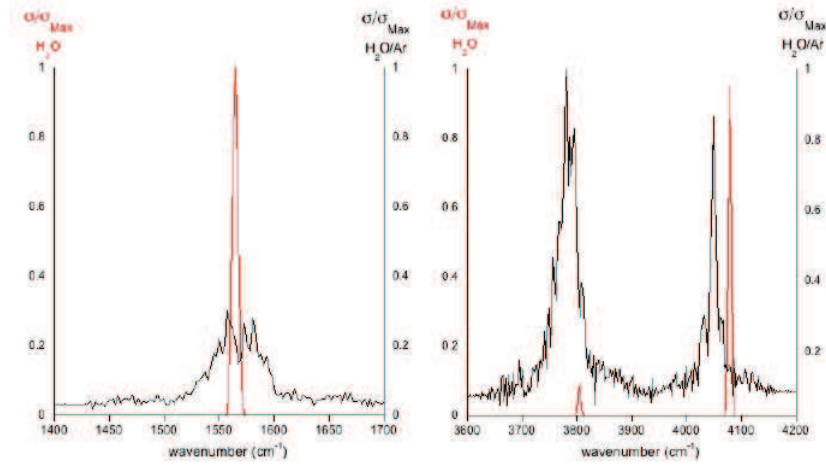


FIGURE 5.21 – Spectre à $T=13 \pm 2$ K de la molécule d’eau en matrice (noir) et son équivalent en phase gazeuse (rouge). La partie gauche représente la région ν_2 et la droite la région ν_1 et ν_3

TABLE 5.4 – Position en cm^{-1} des différentes bandes du monomère. On retrouve les données en phase gazeuse H_2O , les données en matrice $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$. Les décalages sont indiqués entre parenthèses et les valeurs italiques sont les valeurs harmoniques. Les données expérimentales sont aussi représentées, ainsi que d’autres valeurs théoriques : ^bRéférence^[147], ^cRéférence^[148], ^dRéférence^[149], ^eRéférence^[106] (Mp2/aug-cc-pvtz), ^fRéférence^[150] (post-CCSD-T avec corrections anharmoniques)

Mode	H_2O		$\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$	Exp. Gaz ^a	Exp. Mat ^{b,c}
	This work	Other work (Theo.)			
ν_1	3805		3783 (-22)	3657.05	3638.5,3639.2 (-18)
	<i>3804</i>	3855 ^d , 3660.28 ^e	<i>3808</i>		
ν_2	1565		1568 (+3)	1594.59	1589, 1589.1(-5)
	<i>1562</i>	1621 ^d ,1594.97 ^e	<i>1571</i>		
ν_3	4079		4050(-29)	3755.79	3733.5,3732.2(-23)
	<i>4078</i>	3982 ^d ,3757.97 ^e	<i>4081</i>		

observés expérimentalement sont respectivement pour ν_1 , ν_2 et ν_3 de -18, -5 et de -23 cm^{-1} , les valeurs théoriques calculées en SCC-DFTB/FF sont de -22, +3 et -29 cm^{-1} .

Pour vérifier l’influence de la taille de la matrice, des calculs avec une matrice de taille supérieure ont été effectués (9x9x9). Pour ν_3 , le décalage calculé est de -21 cm^{-1} au lieu de -29 cm^{-1} dans la petite matrice; pour

ν_1 nous obtenons -16 cm^{-1} au lieu de -22 cm^{-1} . Cependant pour ν_2 , aucun changement visible n'est observé.

De petites différences proviennent à la fois de la taille de la matrice cependant l'ergodicité des trajectoires dynamiques est difficile à réaliser : en comparant différents spectres issus de trajectoires différentes, contenant le même nombre d'atomes d'argon, nous observons des différences pouvant aller jusqu'à une dizaine de cm^{-1} . De ce fait, nous avons considéré que l'utilisation d'une matrice de $7 \times 7 \times 7$ atomes d'argon est suffisante pour reproduire le spectre IR de l'eau en matrice.

À présent, étudions le spectre du dimère, et comparons les valeurs des bandes obtenues à celles en phase gazeuse (Figure 5.22).

On observe que l'inclusion de l'agrégat d'eau dans la matrice entraîne une multiplication des bandes. Ceci peut s'expliquer par le fait que chaque hydrogène se trouve dans un environnement qui n'est plus identique, par exemple, un hydrogène pointera directement vers un argon alors que son voisin se retrouvera entre deux argons, ce qui implique qu'il existe le long de la trajectoire une série de configurations très proches en énergie, favorisant cette multiplication des bandes.

Cependant, pour être capable de mener une comparaison avec les résultats obtenus expérimentalement, nous avons reporté dans la Table 5.5 la moyenne des bandes les plus importantes.

Comme dans le cas du monomère, on peut mettre en évidence que les valeurs des décalages obtenues en SCC-DFTB/FF sont du même ordre de

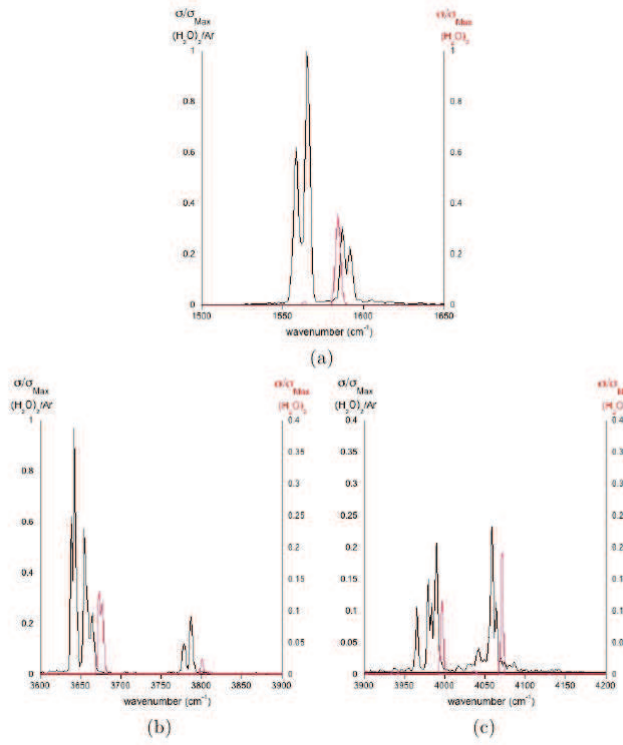


FIGURE 5.22 – Spectre à 13 ± 2 K du dimère d’eau en matrice (noir) et son équivalent en phase gazeuse (rouge). (a) ν_2 , (c) ν_1 et (b) ν_3

TABLE 5.5 – Position des bandes du dimère de l’eau isolé $(H_2O)_2$ et en matrice $(H_2O)_2/Ar$. Les valeurs entre parenthèses sont les décalages (en cm^{-1}). Les valeurs expérimentales sont tirées de la littérature : ^aRef. [151], ^bRef. [19], ainsi que des valeurs *ab initio* values : ^cRef. [106] : MP2/aug-cc-pvtz calculations harmoniques, ^dRef. [152] : MP2/aug-cc-pvqz avec corrections anharmoniques

Mode	H ₂ O		$(H_2O)_2$		$(H_2O)_2/Ar$	Exp. Gaz ^a	Exp. Ar Mat ^b
		This work	Other work (Theor)				
ν_1	3805	ν_{1A}^b	3800	3838 ^c , 3671 ^d	3783(-17)	3660	3633 (-27)
		ν_{1D}^b	3675	3748 ^c , 3597 ^d	3650(-25)	3601	3574(-27)
ν_2	1565	ν_{2D}^b	1584	1655 ^c , 1600 ^d	1589(+5)	1616	1610 (-6)
		ν_{2A}^b	1563	1624 ^c , 1590 ^d	1562(-1)	1599	1593 (-6)
ν_3	4079	ν_{3A}^b	4071	3955 ^c , 3776 ^d	4051(-20)	3745	3730 (-15)
		ν_{3D}^b	3997	3934 ^c , 3769 ^d	3975(-22)	3735	3708 (-27)

grandeur que celles obtenues expérimentalement. Par exemple, ν_1 et ν_3 engendrent des raies décalées de $-17/-25$ cm^{-1} et $-20/-22$ cm^{-1} , pour des valeurs expérimentales de -27 cm^{-1} et $-27/-15$ cm^{-1} .

Le trimère quant à lui possède, tout comme en phase gazeuse, deux types de bandes pour les hydrogènes. Ceci vient du fait que la molécule est contenue dans un plan et que géométriquement, nous observons deux types d'hydrogènes : (i) les hydrogènes pontants, assurant la cohésion intermoléculaire, situés entre deux atomes d'oxygène ; (ii) les hydrogènes externes, dit "libres", situés entre la matrice et un oxygène, hors du cycle formé par les oxygènes.

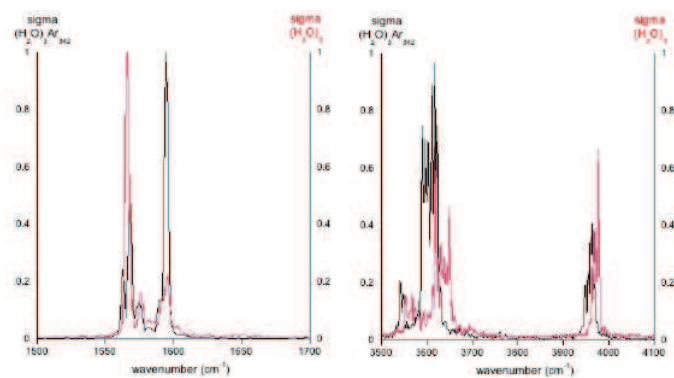


FIGURE 5.23 – Spectre à 10K du trimère d’eau en matrice (noir) et son équivalent en phase gazeuse (rouge). La partie gauche représente la région de la ν_2 et la droite la région de la ν_1 et de la ν_3

Comme nous pouvons le voir dans la Figure 5.23, cette différenciation entre les hydrogènes a pour effet des bandes plus séparées que dans le dimère. Au niveau des valeurs expérimentales, elles sont inversées, mais toujours du même ordre de grandeur que celles calculées (Table 5.6).

TABLE 5.6 – Positions des bandes IR (en cm^{-1}) du trimère isolé $(\text{H}_2\text{O})_3$ et en matrice $(\text{H}_2\text{O})_3/\text{Ar}$. Les valeurs entre parenthèses représentent les décalages (en cm^{-1}). Les valeurs expérimentales sont tirées de la littérature : ^aRef.^[153], ^bRef.^[18]

Mode	H_2O	$(\text{H}_2\text{O})_3$	$(\text{H}_2\text{O})_3/\text{Ar}$	Exp. Gaz ^a	Exp. Mat ^b
ν_1	3805	3634	3607(-27)	3533	3514(-19)
ν_2	1565	1594 1576	1594 1576		1601
ν_3	4079	3971	3958(-13)	3726	3699(-27)

Comme cela était le cas pour le dimère, nous avons estimé les valeurs moyennes des pics principaux. Les décalages calculés pour ν_1 et ν_3 sont respectivement de -27 et -13 cm^{-1} , en accord avec les valeurs expérimentales^[18,153] de -19 et -27 cm^{-1} .

Le cas du tetramère est comparable à celui du trimère. La structure est aussi cyclique, et nous observons aussi 2 types de bandes, dépendantes du type d'hydrogène impliqué (Figure 5.24).

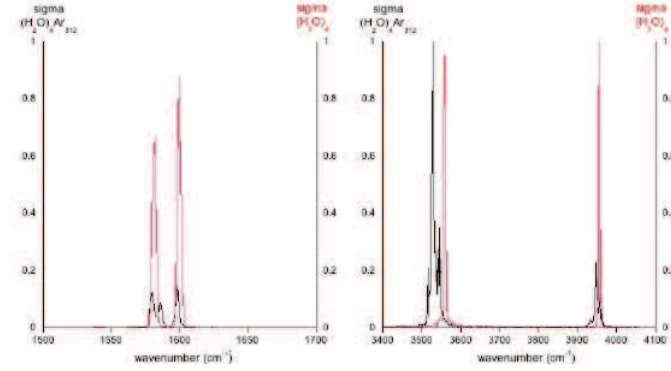


FIGURE 5.24 – Spectre à 10 K du tetramère d’eau en matrice (noir) et son équivalent en phase gazeuse (rouge). La partie gauche représente la région ν_2 et la droite la région ν_1 et ν_3

Les décalages obtenus sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus expérimentalement (Table 5.7).

TABLE 5.7 – Positions des bandes IR (en cm^{-1}) du tetramère d’eau isolé $(H_2O)_4$ et en matrice $(H_2O)_4/Ar$. Les valeurs expérimentales sont tirées de la littérature : ^aRef. [153], ^bRef. [20].

Mode	H_2O	$(H_2O)_4$	$(H_2O)_4/Ar$	Exp. Gaz ^a	Exp. Mat ^b
ν_1	3805	3558	3530(-28)	3416	3372 (-44)
ν_2	1565	1599	1598(-1)		
		1581	1582 (+1)		
ν_3	4079	3956	3955(-1)	3714	3694.8(-19.2)

Nous avons également estimé les valeurs moyennes des pics principaux. Les décalages calculés pour ν_1 et ν_3 sont respectivement -28 et -1 cm^{-1} et les valeurs expérimentales -44 et -19.2 cm^{-1} [20,153]. L'écart entre les valeurs provient du fait qu'expérimentalement, seule une bande est observée, de ce fait, lors du calcul de la moyenne des pics, l'écart entre les bandes est réduit. Cependant, pour ν_1 , la valeur calculée reste du même ordre de grandeur que la valeur mesurée.

Nous discutons finalement le cas de l'hexamère, ou plutôt des isomères de l'hexamère. Expérimentalement, nous n'avons que très peu d'informations. La multiplicité des isomères est susceptible de créer une grande variété de spectres difficiles à analyser. L'avantage de traiter des spectres de manière théorique est que nous pouvons traiter indépendamment les isomères en l'absence d'interconversion à la température de simulation.

En phase gazeuse, le prisme est la structure la plus stable. Nous avons montré que la structure du prisme variait peu en matrice. Au niveau du spectre, on peut voir que globalement, il y a présence de légers décalages vers le rouge, sauf pour la dernière bande générée par ν_1 qui est décalée vers le bleu. Petites différences : on observe la présence de 8 bandes, au lieu de 6, pour ν_1 dans une plage plus faible [3328-3632 cm^{-1}] au lieu de [3293-3645 cm^{-1}]. La présence de bandes supplémentaires provient des différentes moyennes sur les simulations.

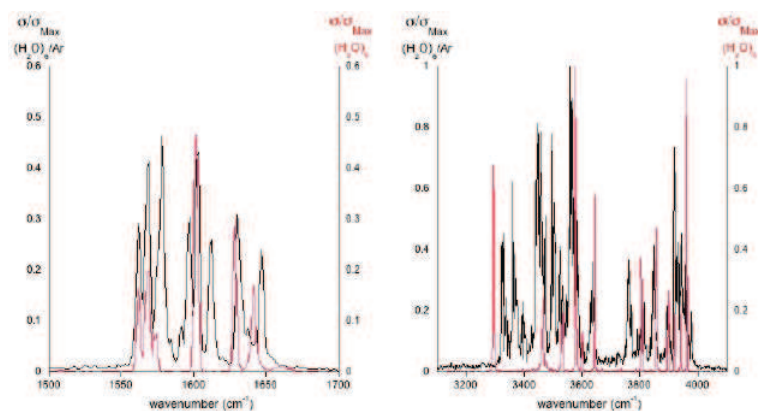


FIGURE 5.25 – Spectre à 10 K du prisme en matrice (noir) et son équivalent en phase gazeuse (rouge). La partie gauche représente la région de ν_2 et la droite les régions de ν_1 et ν_3

Pour l'isomère “bag”, les six bandes observées en phase gazeuse pour ν_1 sont retrouvées dans la simulation en matrice. On observe un décalage vers le rouge pour l'ensemble des bandes. Il y a de légères différences au niveau des structures des différents massifs, probablement dues aux différences géométriques entre phase gazeuse et matrice.

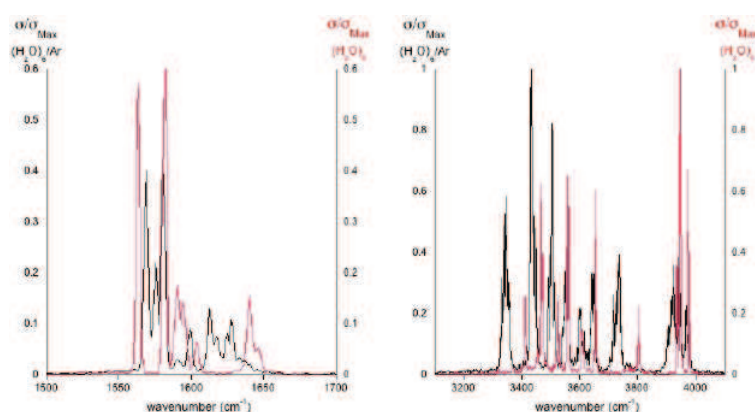


FIGURE 5.26 – Spectre à 10 K du “bag” en matrice (noir) et son équivalent en phase gazeuse (rouge). La partie gauche représente la région de ν_2 et la droite les régions de ν_1 et ν_3

La cage, quant à elle, a le spectre le plus similaire à celui obtenu en phase gazeuse. Les bandes sont toutes décalées vers le rouge, sauf, comme pour le prisme, la plus basse du massif ν_1 qui est décalée vers le bleu.

Enfin, la dernière étude a porté sur la structure “boat/chair”, qui s’est modifiée pour donner un cycle plan, et donc hydrogènes équivalents, comme c’était le cas pour le trimère et le tetramère.

En phase gazeuse, on observe trois pics très proches pour ν_1 et ν_3 alors qu’en matrice, la structure plane engendre un massif large.

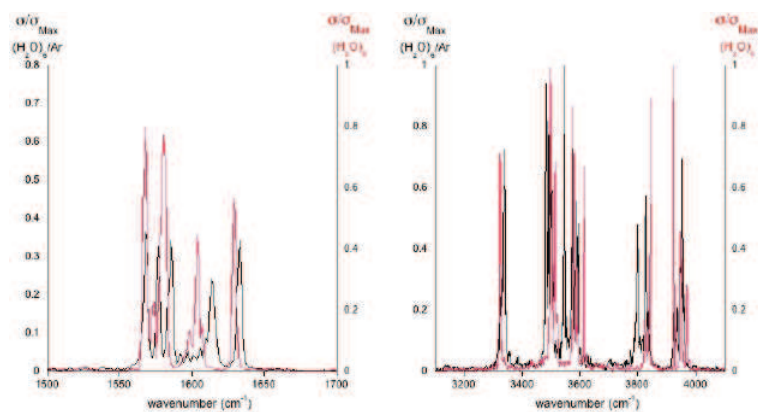


FIGURE 5.27 – Spectre à 10 K de la “cage” en matrice (noir) et son équivalent en phase gazeuse (rouge). La partie gauche représente la région de ν_2 et la droite les régions de ν_1 et ν_3

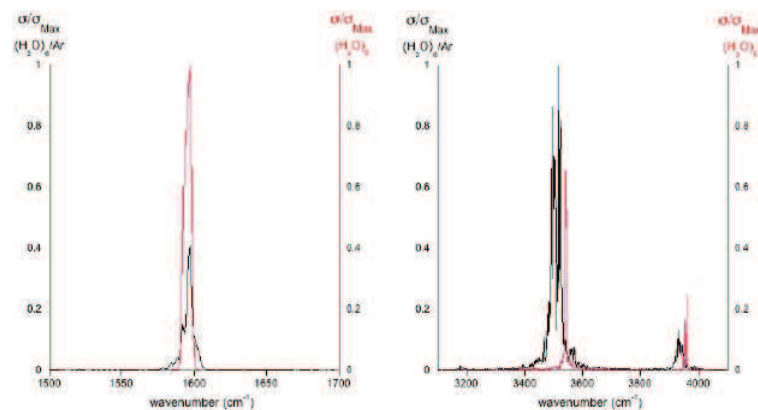


FIGURE 5.28 – Spectre à 10 K du cycle à 6 en matrice (noir) et son équivalent en phase gazeuse (rouge). La partie gauche représente la région de ν_2 et la droite les régions de ν_1 et ν_3

La comparaison avec les spectres expérimentaux devient difficile, car nous n’avons aucune information sur la nature de la bande observée, ni de quel isomère elle provient. Cependant, on peut comparer les valeurs obtenues avec celles du tétramère, et ensuite faire une possible attribution, à partir de la valeur des décalages calculés.

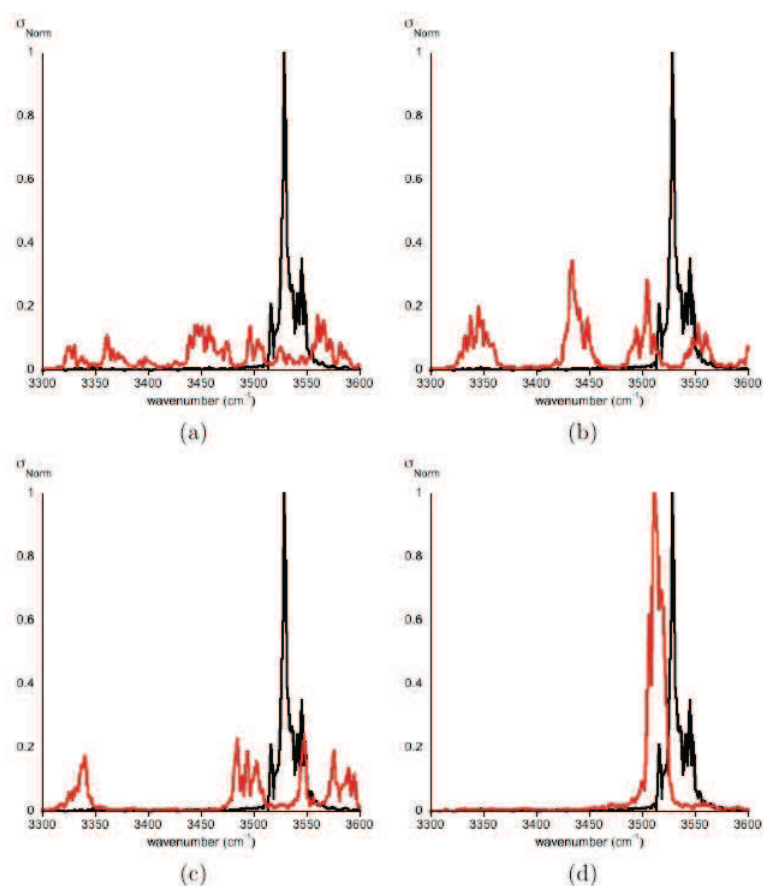


FIGURE 5.29 – Spectre à 10 K des différentes fréquences pour ν_1 pour l’hexamère (rouge) et du tétramère (noir). (a) Prism (b) Bag (c) Cage (d) Cycle

Expérimentalement, le tétramère a été assigné à la bande à 3372 cm^{-1} , et les bandes à 3325 cm^{-1} et 3211 cm^{-1} respectivement au cycle de l’hexamère et au prism (Spectre Figure 5.30).

Dans la partie **Résultats énergétiques**, nous avons mis en évidence que la structure la plus stable était la “cage”, suivi du “bag” ($+158\text{ cm}^{-1}$) et du “prism” ($+198\text{ cm}^{-1}$), venant enfin, assez loin derrière, les cycles issus des isomères “boat” et “chair” ($+1804\text{ cm}^{-1}$). En supposant que tous les isomères soient présents de manière équivalente, sans tenir compte des valeurs ther-

TABLE 5.8 – Positions (en cm^{-1}) des bandes IR des isomères isolés (H_2O)₆ (Isol.) et (H_2O)₆/*Ar* (/Ar(nombre de lacunes)). Pour les bandes ν_1 , la valeur entre parenthèses représente les décalages relatifs à la bande ν_1 du tétramère (3530 cm^{-1}).

	H_2O	Prisme		Bag		Cage		Chair/Cycle	
		Isol.	/Ar(-7)	Isol.	/Ar(-7)	Isol.	/Ar(-6)	Isol.	/Ar(-7)
ν_1	3805	3645	3632 (+102)	3656	3643(+113)	3615	3589(+59)	3542	3514(-16)
		3603	3562(+32)	3609	3602(+72)	3591	3575(+45)		
		3579	3448(-82)	3561	3551(+21)	3576	3547(+17)		
		3533	3363(-167)	3528	3503(-27)	3515	3490(-40)		
		3465	3328 (-202)	3467	3437(-93)	3498	3336(-194)		
		3293		3412	3345(-185)	3324			
ν_2	1565	1646	1645	1645	1628	1631	1633	1596	1596
		1604	1615	1593	1619	1605	1614		
		1569	1577		1580	1576	1578		
			1564			1526			
ν_3	4079	3963	3976	3974	3971	3968	3954	3956	3936
		3941	3920	3948	3943	3950	3935		
		3919	3901	3937	3920	3923	3923		
		3900	3847	3803	3735	3840	3827		
		3859	3806		3720	3825	3796		
		3805	3763						

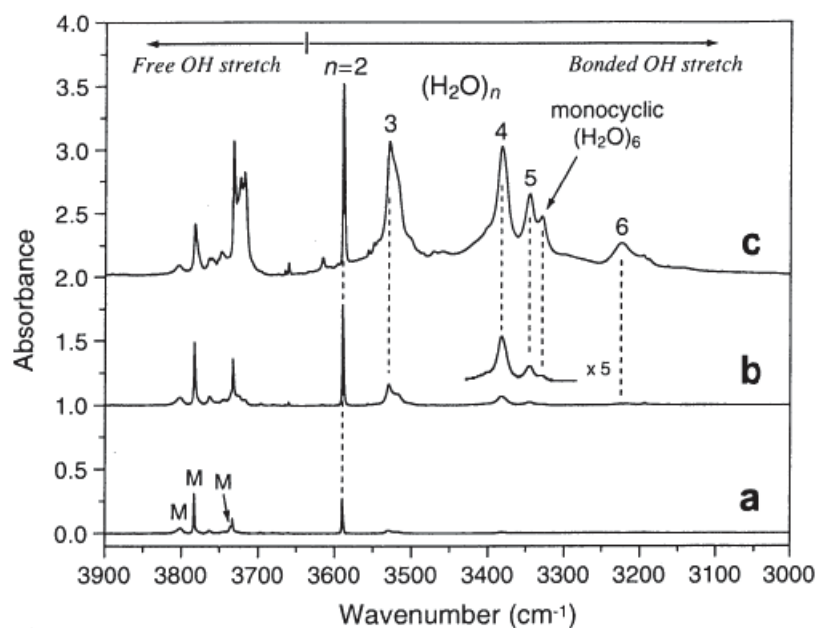


FIGURE 5.30 – Spectre à 10 K obtenu expérimentalement par Hirabayashi et al.^[154]. A) b) et c) représentant l'expérience avec une concentration en eau croissante.

modynamiques, la première bande expérimental décalé de -47 cm^{-1} ^[20,154] par rapport au tétramère, pourrait certes être attribué au cycle (-16 cm^{-1}), mais aussi aux bandes principales de la cage, qui est l'isomère le plus stable (-40

cm^{-1}), ou bien à des bandes de l'isomère "bag" (-27 cm^{-1}). Ce dernier cas est cependant moins probable, car la bande intense se trouve à -93 cm^{-1} . Mais, même si le cycle est moins stable que les autres isomères, les intensités des bandes ν_1 et ν_3 sont concentrées dans une bande par mode, alors que pour les autres isomères, on observe plusieurs massifs, ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux.

En repartant sur des critères énergétiques, le cycle devrait avoir une intensité expérimentale nettement plus faible que celle observée. Or le ratio de concentration inter-isomère dépend des mécanismes de formation, durant la déposition et leur migration dans la matrice. De ce fait, nous ne pouvons conclure sur les intensités relatives et les abondances en nous basant sur des critères énergétiques.

L'autre bande, attribuée expérimentalement au prisme^[20], avec un décalage de -161 cm^{-1} , est une bande presque commune aux trois isomères de plus basse énergie (prisme -167 cm^{-1} , sac -185 cm^{-1} et cage -194 cm^{-1}).

Nous pouvons conclure en disant que nos résultats sont en accord avec les données expérimentales pour la formation de la cage et peut-être du cycle. On ne peut cependant pas exclure la présence du prisme pour d'éventuelles contributions au spectre IR. L'ensemble des résultats est à prendre avec prudence car le modèle contient de nombreuses approximations et la quasi-dégénérescence des isomères complexifie la situation.

5.1.7 Autres systèmes étudiés

L'étude des agrégats d'eau en matrice d'argon ne s'est pas limitée aux résultats précédents. Expérimentalement, il n'est pas possible de connaître la taille de la cavité. Ce qu'il a été donc intéressant de faire est d'observer l'influence de la taille de la cavité sur le spectre IR.

Plusieurs types de cavités ont été testées : (i) Cavité dites "simples" : deux possibilités existent, dans le cas d'un agrégat plan, retirer un atome supplémentaire d'argon se trouvant dans le plan de l'agrégat (atome d'argon noté Ar_{XY}), ou retirer un atome hors plan (noté Ar_Z). On fait la distinction entre les deux car il a été montré dans le cas de la molécule d'eau isolée, que la valeur de l'interaction $H_2O - Ar$ dépendait de l'orientation des liaisons hydrogène. Si on retire un atome d'argon du plan, on peut penser que le comportement des fréquences OH sera plus proche de celui observé en phase gazeuse, et donc décalé vers le bleu, comparé à la valeur de la matrice sans atomes d'argon en moins. Le fait de retirer un atome hors plan ne devrait pas avoir une influence énorme. Certes l'agrégat aurait plus de possibilité de mouvement et on s'attend tout de même à un léger décalage comparé aux valeurs en matrice.

(ii) Cavités, dites "doubles" : deux possibilités sont prises en compte, deux atomes d'argon du plan sont retirés, ou bien un atome du plan et un atome hors plan. La seconde étape réside dans le choix de la structure initiale. Pour ces calculs, la manière la plus simple a été de prendre la structure minimale calculée et présentée précédemment, et d'agrandir la cavité. Ensuite, nous avons lancé une simulation de dynamique moléculaire, en prenant soin de retirer les configurations de la phase de thermalisation.

La cavité engendre des décalages vers le bleu (phase gazeuse) sur le spectre

IR. Les cavités dans le plan xy, auront des effets importants sur les bandes ν_1 et ν_3 . La raison est simple, en retirant un atome du plan des hydrogènes, et de préférence face à un hydrogène, on rapproche l'agrégat d'eau de son état en phase gazeuse, en diminuant la masse réduite de l'hydrogène, ce qui a un effet de décalage vers le bleu comparé à la matrice sans lacune. Les cavités hors plan z, ont une influence plus complexe. On pourrait penser qu'elles jouent seulement sur ν_2 , mais, dans la pratique, elles donnent la possibilité à l'agrégat d'eau de se déformer et impliquent des modifications sur l'ensemble des bandes.

5.2 Étude de systèmes mixtes PAH/Eau en matrice d'argon

Après avoir validé la méthode SCC-DFTB/FF sur des agrégats $[H_2O]_m Ar_n$ et $[C_6H_6] Ar_n$, nous avons entrepris l'étude de systèmes mixtes $[PAH/H_2O] Ar_n$. Ces études ont notamment été motivées par les travaux présents et futurs de J. Mascetti^[23,155,156] (Université Bordeaux 1, ANR PARCS).

5.2.1 Étude du système $[C_6H_6/H_2O] Ar_n$ en matrice d'argon

Comme dans le cas des autres systèmes étudiés, il a fallu vérifier la validité de la méthode pour le système mixte le plus simple, c'est à dire pour lequel nous disposons de valeurs expérimentales^[157,158], le benzène en interaction avec une molécule d'eau à sa surface (Figure 5.31).

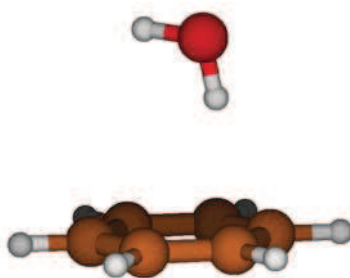


FIGURE 5.31 – Géométrie optimisée en SCC/DFTB^[159] de $(C_6H_6)H_2O$ isolé

En phase gazeuse, l'oxygène de l'eau est éloigné de 3.1 Å du plan du benzène et est excentrée. Ce complexe est ensuite inséré dans la matrice. Le benzène étant une molécule assez petite comparée à l'hexamère d'eau, nous avons utilisé une matrice de 343 atomes d'argon (7x7x7). Pour créer une lacune de

taille minimale, il a fallu retirer 3 atomes d'argon du plan [111] pour insérer le benzène, et un atome d'argon supplémentaire pour la molécule d'eau.

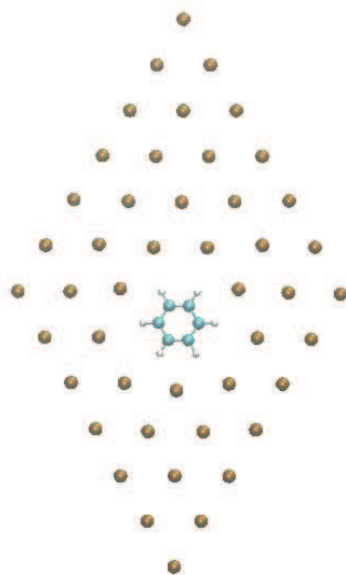


FIGURE 5.32 – Plan [111] de la matrice où le benzène a été inséré. Plan isolé après optimisation.

Une fois le complexe inséré, nous avons tout d'abord optimisé localement la structure (minimum local), pour permettre au système de se relaxer. Puis, nous avons lancé une dynamique moléculaire, pour permettre au système d'explorer la surface d'énergie avoisinant le minimum, afin d'obtenir d'autres configurations de basse énergie, que nous avons optimisées pour obtenir des structures d'équilibre. En matrice, la molécule d'eau se retrouve alors éloignée de 3.2 Å du plan formé par les carbones, et se situe toujours en position excentrée.

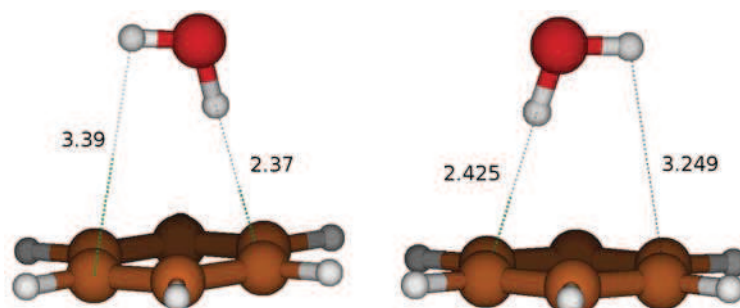


FIGURE 5.33 – Structures optimisées en phase gazeuse (gauche), et en matrice SCC-DFTB/FF (droite). Les distances sont en Å.

En reprenant les définitions et formules énergétiques utilisées pour les agrégats d'eau (section 5.1.1) et en les adaptant, nous obtenons la Table 5.9

TABLE 5.9 – Données énergétique pour le système $[C_6H_6/H_2O]Ar_n$ en cm^{-1} .
 p : nombre d'atomes d'argon retirés pour créer la lacune

p		E_{sub}	E_{ins}	E_{int}	E_{vac}
1	$[H_2O]Ar_n$	158	-550	-1357	1515
3	$[C_6H_6]Ar_n$	718	-1408	-4960	5678
4	$[C_6H_6/H_2O]Ar_n$	-970	-2044	-5901	6693

avec :

$$E_{sub} = E_{(C_6H_6/H_2O)Ar_n} - E_{mat}^* - E_{(H_2O)} - E_{(C_6H_6)}$$

$$E_{int} = E_{(C_6H_6/H_2O)Ar_n} - E_{host} - E_{(C_6H_6/H_2O)}$$

$$E_{vac} = E_{host} - E_{mat}^*$$

$$E_{ins} = E_{(C_6H_6/H_2O)Ar_n} + p\epsilon_{bulk} - E_{mat}^* - E_{(H_2O)} - E_{(C_6H_6)}$$

L'examen des énergies de substitution E_{sub} permet de conclure qu'il est énergétiquement plus favorable, pour le système eau/benzène, de former un complexe que d'avoir les deux molécules isolées (gain énergétique de 1846 cm^{-1} contre 1052 cm^{-1} en phase gazeuse^[159]). Ceci est dû à l'interaction entre C_6H_6

et H_2O (environ 900 cm^{-1} ^[159]), mais également au fait qu'il est moins coûteux énergétiquement d'avoir une grande cavité que plusieurs petites.

Nous nous intéressons maintenant aux spectres IR à température finie ($10\text{ K} \pm 1\text{ K}$), obtenus par le calcul de la fonction d'autocorrélation du moment dipolaire, à partir de cinq simulations de dynamique moléculaire de durée 200 ps. Pour le benzène, il existe quatre principaux modes de vibration : $\nu_{CH(str)}$ (élongation de la liaison CH), $\delta_{CH(ip)}$ (déformation dans le plan), $\nu_{CC(str)}$ (élongation de la liaison C-C) et $\nu_{CC(str)}$ (déformation hors plan).

	$\nu_{CH(str)}$	$\delta_{CH(i,p)}$	$\nu_{CC(str)}$	$\gamma_{CH(o.o.p)}$	$\nu_{OH(1)}$	$\nu_{OH(2)}$	$\nu_{OH(3)}$
Eau	-	-	-	-	3805 ^a	1565 ^a	4079 ^a
C_6H_6	3013	1118	1815/1734/1615	658			
(C_6H_6/H_2O)	3022	1116	1817/1730/1601	644	3773	1580	4046
$\delta(\nu)_{gaz}$	+9	-2	+2/-4/-14	-14	-32	+15	-33
Eau	-	-	-	-	3783(-22)	1568(+3)	4050(-29)
C_6H_6	3027(+14)	1124(+6)	1817(0)/1737(+3)/1612(-3)	663(+5)	-	-	-
(C_6H_6/H_2O)	3035(+13)	1124(+8)	1821(+4)/1743(+13)/1614(+13)	665(+21)	3758(-15)	1586(+6)	4027(-19)
$\delta(\nu)_{mat}$	+8/-6	0/0	+4/+9	+2/+4	-25/-23	+18/+10	-23/-20

TABLE 5.10 – Positions des principales bandes IR des composés en matrice (en cm^{-1}). Les lignes $\delta(\nu)$ représentent le décalage des bandes du complexe (C_6H_6/H_2O) avec celles de C_6H_6 et H_2O (en phase gazeuse et en matrice), la valeur en italique étant celle obtenue expérimentalement^[157]. Les valeurs entre parenthèses représentent les décalages entre la phase gazeuse et la matrice (effets de matrice). ^aRéférence^[30]

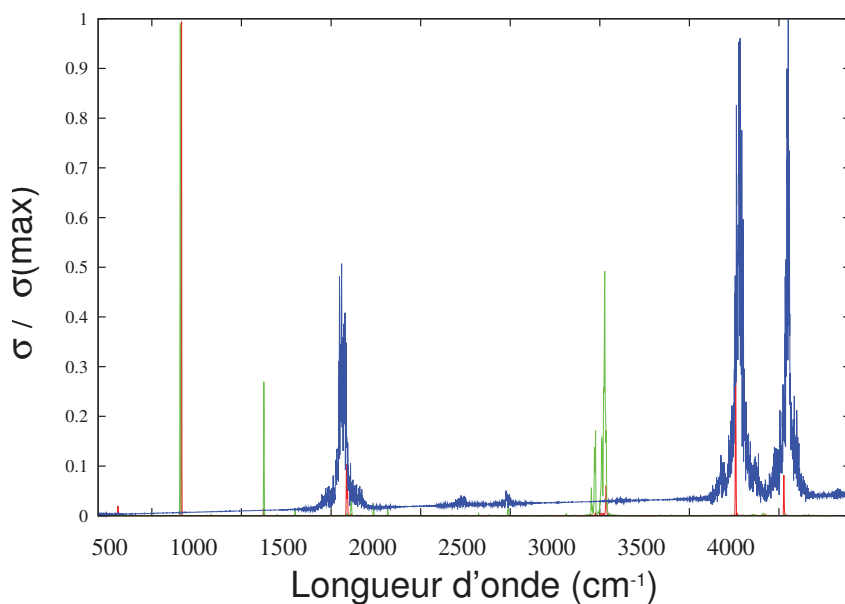


FIGURE 5.34 – Spectres IR en matrice d’argon des complexes : (C_6H_6/H_2O) (rouge), C_6H_6 (vert) et H_2O (bleu).

Nous avons déjà étudié les effets de la matrice sur le spectre de l’eau dans le chapitre précédent, nous nous attachons à présent à l’analyse des effets de la matrice sur le benzène.

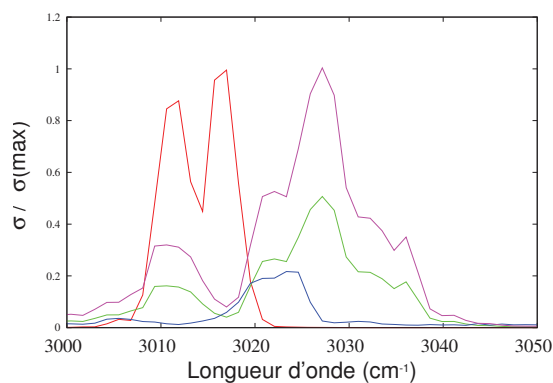


FIGURE 5.35 – Spectres IR du mode ν_{CH} de C_6H_6 en phase gazeuse (rouge), en matrice d’argon (vert), complexé avec une molécule d’eau en phase gazeuse (bleu) et avec une molécule d’eau en matrice (violet).

De légères différences sont observables, $+8\text{ cm}^{-1}$ sur ν_{CH} , 5 cm^{-1} sur ν_{CC}

et 2 cm^{-1} sur γ_{CH} . Le décalage vers le bleu ne se cumule pas entre la matrice et l'eau, attesté par le décalage à peu près constant (autour de $7\text{-}8 \text{ cm}^{-1}$). Ce faible décalage permet de conclure en disant que le benzène n'est que peu affecté par la matrice et par l'eau.

Nous pouvons à présent étudier le rôle de la matrice sur la dynamique et sur le spectre infrarouge du système (C_6H_6/H_2O) . Lors de l'étude d'une molécule d'eau en matrice, nous avons mis en évidence sa rotation lors des simulations dynamiques. En ce qui concerne le complexe (C_6H_6/H_2O) en matrice d'argon, on observe également une rotation de l'eau, mais amoindrie par la présence du benzène, avec des échanges d'hydrogène interagissant avec le cycle carboné. L'échange entre les deux hydrogènes interagissant est aussi suggéré par les résultats expérimentaux^[158]. Nous pouvons à présent nous intéresser au spectre IR à température finie du système $(C_6H_6/H_2O)Ar_n$. Dans la Figure 5.36 sont représenté les bandes ν_1 et ν_3 de l'eau dans le complexe en matrice.

Dans ce cas non plus, l'effet de la matrice et du benzène ne semble pas être cumulatif sur les bandes IR de l'eau. Ceci s'explique par la rotation de la molécule d'eau et l'échange entre les hydrogène interagissant avec le benzène. En comparant les valeurs des décalages à celles obtenues expérimentalement pour les bandes de l'eau (Table 5.2.1), par le groupe de Nelander et al.^[157], on peut constater que les valeurs obtenues sont du même ordre de grandeur. En particulier pour les modes ν_1 et ν_3 de l'eau où les décalages calculés sont de -25 et -23 cm^{-1} , ce qui est très proche des valeurs expérimentales de -23 et -20 cm^{-1} .

L'étude du système $(C_6H_6)(H_2O)Ar_n$ et le bon accord avec les données

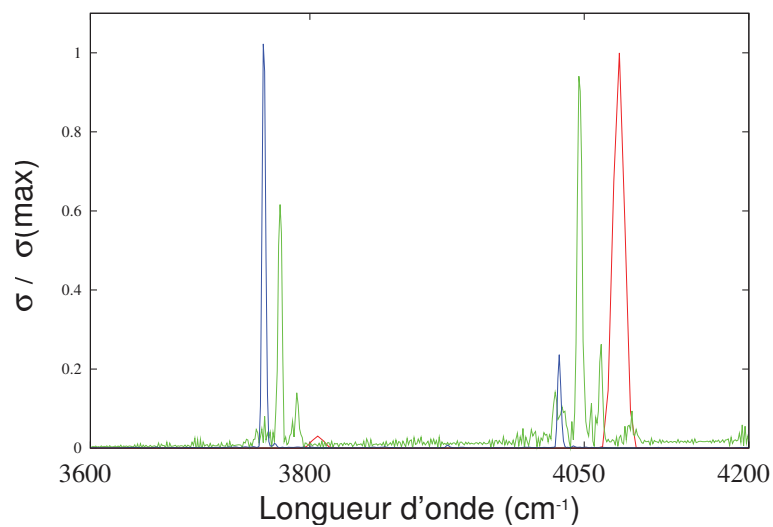


FIGURE 5.36 – Spectres IR des systèmes suivants : H_2O en phase gazeuse (rouge), (C_6H_6/H_2O) en phase gazeuse (vert) et (C_6H_6/H_2O) en matrice (bleu).

expérimentales nous permet de valider la méthode SCC-DFTB/FF pour des complexes mixtes. Nous allons maintenant étudier des complexes de plus grande taille, comme le système coronène/eau en matrice d'argon.

5.2.2 Étude du système $(C_{24}H_{12})(H_2O)_{1-2}$ en matrice d'argon

Nous nous intéressons ici au complexe coronène/eau en matrice d'argon qui fait l'objet d'une étude expérimentale dans le groupe de J. Mascetti^[23,155]. Dans cette partie, nous des études préliminaires structurales, énergétiques, puis spectroscopiques, pour les complexes $(C_{24}H_{12})(H_2O)_{1-2}Ar_n$, d'abord d'un point.

Le système $(C_{24}H_{12})(H_2O)_{1-2}$ étant de taille plus importante que les autres systèmes étudiés, le super-agrégat d'argon utilisé a dû, lui aussi évoluer en taille, et comporte ici 1400 atomes d'argon. L'insertion du coronène a nécessité le retrait de 7 atomes d'argon dans le plan [111].

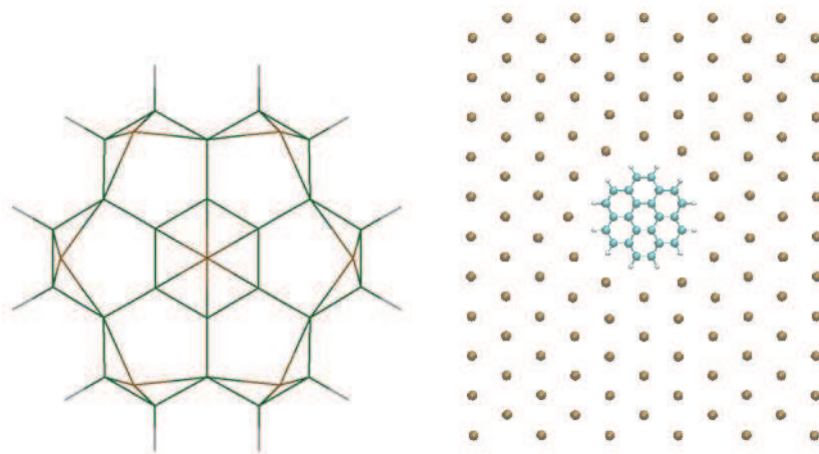


FIGURE 5.37 – Lacune (7 atomes d'argon (jaune)) nécessaire à l'insertion du coronène La figure de droite représente le coronène inséré et optimisé dans le plan [111]

Comme dans les études précédentes, la molécule d'eau se substitue à un atome d'argon dans le réseau cristallin de la matrice.

En s'inspirant des études effectuées en phase gazeuse^[159], nous sommes partis de plusieurs géométries initiales de $(C_{24}H_{12})(H_2O)$, que nous avons insérées/substituées, puis ensuite relaxées. À partir des calculs d'optimisation, 3 structures ont été obtenues. De plus, une géométrie contenant deux molécules d'eau séparées par un atome d'argon a également été étudiée, et servira de préliminaire à une future étude sur le complexe avec le dimère d'eau. Sont représentées sur la Figure 5.38 les géométries des complexes sans la matrice, pour plus de clarté.

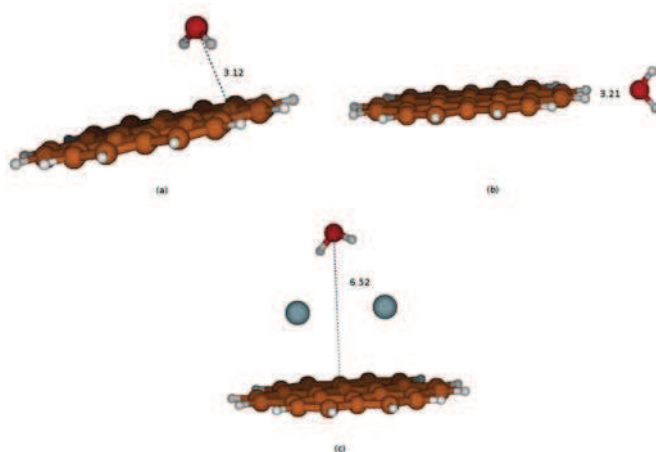


FIGURE 5.38 – Géométries des différents complexes $(C_{24}H_{12})(H_2O)_{1-2}$ après optimisation en matrice d'argon, la distance envers le plus proche carbone est indiquée (en Å). (a) H_2O en surface ($(C_{24}H_{12})(H_2O)_{surface}$), (b) H_2O en position latérale ($(C_{24}H_{12})(H_2O)_{lat}$) et (c) H_2O lointaine ($(C_{24}H_{12})(H_2O)_{loin}$)

La première structure est comparable au complexe de plus basse énergie obtenu en phase gazeuse^[159]. Elle est formée du coronène avec une molécule d'eau adsorbée à la surface du coronène. La seconde se caractérise par la molécule d'eau dans le plan du coronène, et la troisième structure par une molécule d'eau hors plan, mais à une distance supérieure à celle de la première struc-

ture (6.52 Å). La pertinence de ces géométries, et non seulement du minimum phase gazeuse, est raisonnable d'un point de vue expérimental. Statistiquement, lors d'une co-déposition, la molécule d'eau a approximativement 20% de chance de se trouver dans une position latérale ou en surface du coronène, et 60% de chance de se trouver dans la seconde couche de solvatation (si on se limite au deux première couches). Pour les géométries relaxées, nous avons déterminé un ensemble de données énergétiques analogue à celui proposé pour le cas du benzène. Les résultats, obtenus en remplaçant dans les formules C_6H_6 par $C_{24}H_{12}$, sont reportés dans la Table 5.11.

TABLE 5.11 – Énergétique $[(C_{24}H_{12})(H_2O)_{1-2}]Ar_n$

p		E_{sub}	E_{ins}	E_{int}	E_{vac}
1	(H_2O)	5	-704	-1379	1383
7	$(C_{24}H_{12})$	-3500	-8463	-15848	12347
8	$(C_{24}H_{12})(H_2O)_{surface}$	-4025	-9697	-16105	13425
8	$(C_{24}H_{12})(H_2O)_{lat}$	-3849	-9521	-16927	13717
8	$(C_{24}H_{12})(H_2O)_{loin}$	-3438	-9110	-16130	17056
9	$(C_{24}H_{12})(H_2O)_2$	-4402	-10784	-16917	14797
3	(C_6H_6)	718	-1408	-4960	5678
4	$(C_6H_6)(H_2O)$	-970	-2044	-5901	6693

La première chose que l'on peut constater est la différence non négligeable entre l'énergie de substitution (E_{sub}) du coronène et celle du benzène. Dans le cas du benzène, cette énergie est positive, et dans le cas du coronène, elle est négative. Cette différence provient du fait que le coronène a un meilleur ratio entre le nombre d'atomes de carbone (24 pour le coronène, 6 pour le benzène) et le nombre d'atomes d'argon retirés (3 pour le benzène et 7 pour le coronène). Ceci induit une augmentation des interactions C-Ar et donc, la différence énergétique observée. Deux isomères stables sont obtenus en matrice, énergétiquement quasi dégénérés : l'isomère $(C_{24}H_{12})(H_2O)_{surface}$ et $(C_{24}H_{12})(H_2O)_{lateral}$.

La stabilisation de l'isomère latéral peut s'expliquer par l'augmentation des énergies de polarisation et de Van der Waals, supérieures à celles obtenues quand la molécule d'eau interagit directement avec le système π du coronène. En effet, dans le cas de l'isomère en surface, le nombre d'atomes d'argon avoisinant la molécule d'eau est diminué suite à la présence du coronène.

Enfin, en ne considérant que l'énergie d'interaction E_{int} , on ne peut pas non plus écarter la présence de l'isomère où l'eau se retrouve loin du coronène.

Nous pouvons à présent nous intéresser aux spectres IR et aux décalages engendrés par la matrice. Les modes $\nu_{CH(str)}$, $\delta_{CH(i.p)}$, $\nu_{CC(str)}$ et $\gamma_{CH(o.o.p)}$ sont similaires à ceux du benzène, les modes CCC_{def} , CH_{def} et CCC_{def2} sont présentés dans la Figure 5.43. Dans les Tables 5.12 et 5.13 sont reportées les valeurs des principales bandes IR à température finie.

Notons que les spectres IR présentés dans la suite de ce manuscrit ne sont issus que d'une simulation de 200 ps dont nous avons seulement utilisé 100 ps après la procédure de thermalisation. On s'attend à ce que les positions soient raisonnables, il est cependant très improbable que les intensités soient convergées

TABLE 5.12 – Positions et décalages (en cm^{-1}) des bandes du coronène dans les différents complexes en matrice d'argon. La température de simulation est de ($10 \text{ K} \pm 1$)

	$\nu_{CH(str)}$	$\delta_{CH(i,p)}$	$\nu_{CC(str)}$	$\gamma_{CH(o,o,p)}$	CC_{def}	CH_{def}	CC_{def2}
$C_{24}H_{12}$	3040	1183	1842/1707/1641	824	773	525	404
$(C_{24}H_{12})(H_2O)_{sur,face}$	3054	1176	1848/1701/1641	824	771	524	405
$(C_{24}H_{12})(H_2O)_{lat}$	3049	1166	1848/1703/1649	826	777	527	402
$(C_{24}H_{12})(H_2O)_{loin}$	3042	1176	1849/1707/1633	822	768	524	402
$(C_{24}H_{12})(H_2O)_2$	3059	1177	1848/1703/1642	834	770	526	405

TABLE 5.13 – Positions et décalages (en cm^{-1}) des bandes de l'eau dans les différents complexes en matrice d'argon. ^aréférence^[30]

	$\nu_{OH(1)}$	$\nu_{OH(2)}$	$\nu_{OH(3)}$
H_2O	3783 ^a	1568 ^a	4050 ^a
$(C_{24}H_{12})(H_2O)_{sur,face}$	3767	1595	4039
$(C_{24}H_{12})(H_2O)_{lat}$	3796	1573	4058
$(C_{24}H_{12})(H_2O)_{loin}$	3778	1581	4054
$(C_{24}H_{12})(H_2O)_2$	3754	1588	4021

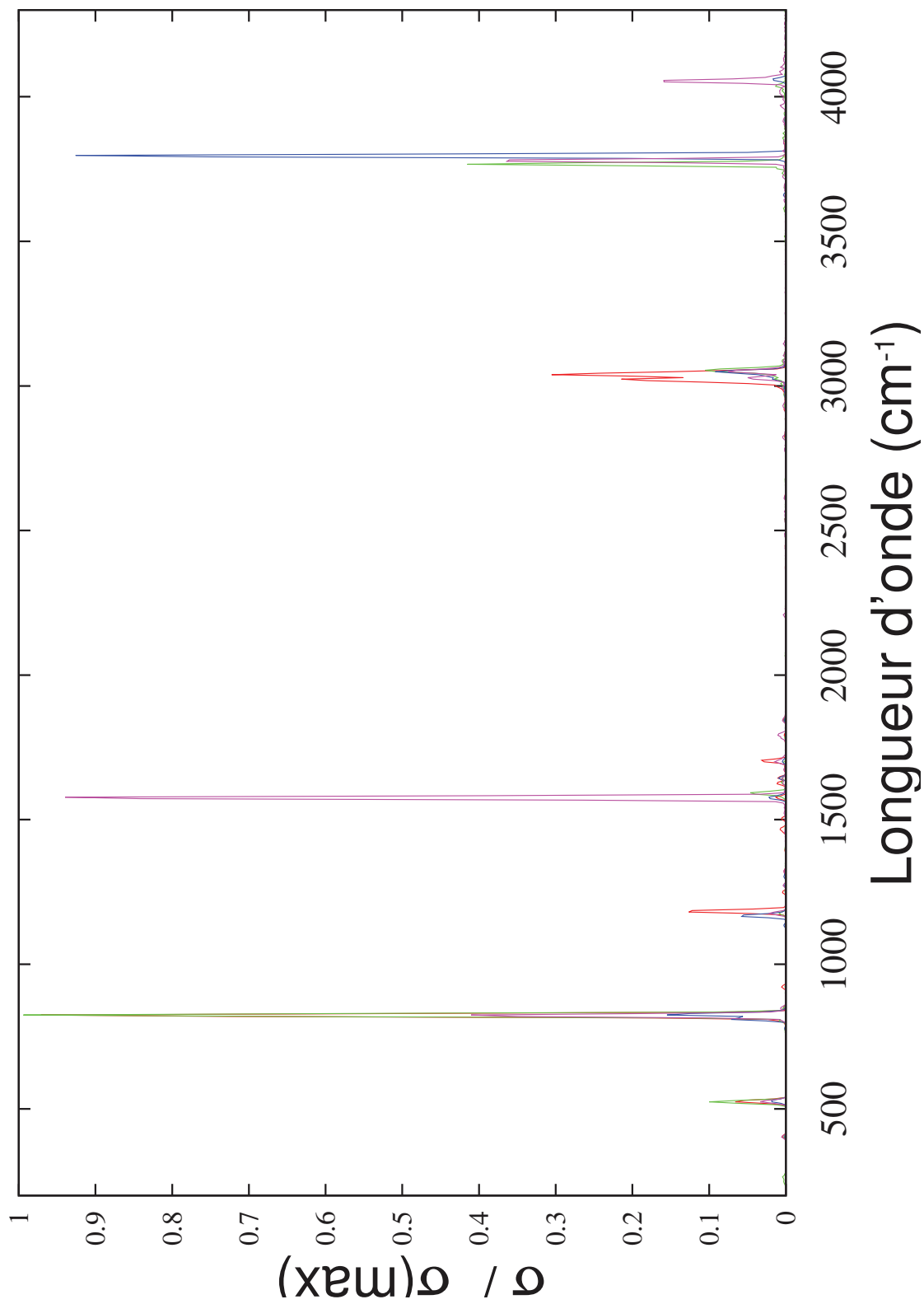


FIGURE 5.39 – Spectres IR en matrice d'argon de : $(C_{24}H_{12})$ (rouge), $(C_{24}H_{12})(H_2O)_{sur\ face}$ (vert), $(C_{24}H_{12})(H_2O)_{lat}$ (bleu) et $(C_{24}H_{12})(H_2O)_{loin}$ (violet).

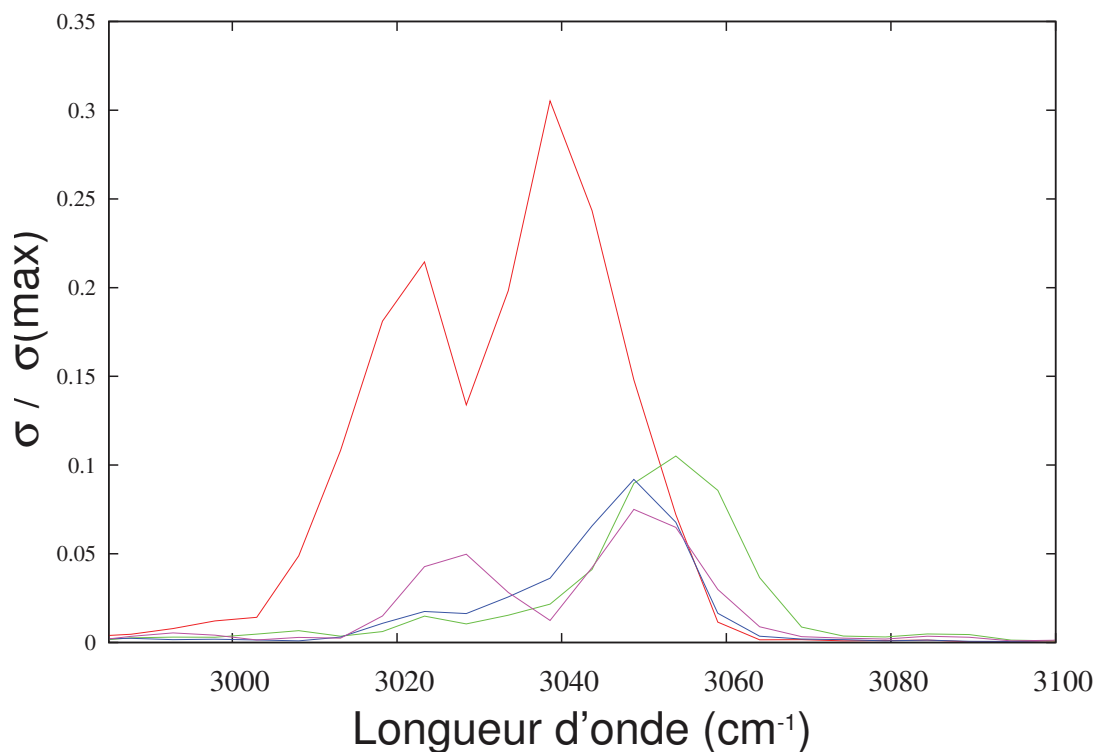


FIGURE 5.40 – Spectres IR de la zone des ν_{CH} des systèmes en matrice d'argon suivants : $(C_{24}H_{12})$ (rouge), $(C_{24}H_{12})(H_2O)_{surface}$ (vert), $(C_{24}H_{12})(H_2O)_{lat}$ (bleu) et $(C_{24}H_{12})(H_2O)_{loin}$ (violet).

Contrairement au benzène, l'eau et la matrice jouent un rôle sur la bande ν_{CH} qui se retrouve décalée vers le bleu de 14 cm^{-1} , dans le cas où l'eau est en surface, et de 9 cm^{-1} quand l'eau est en position latérale.

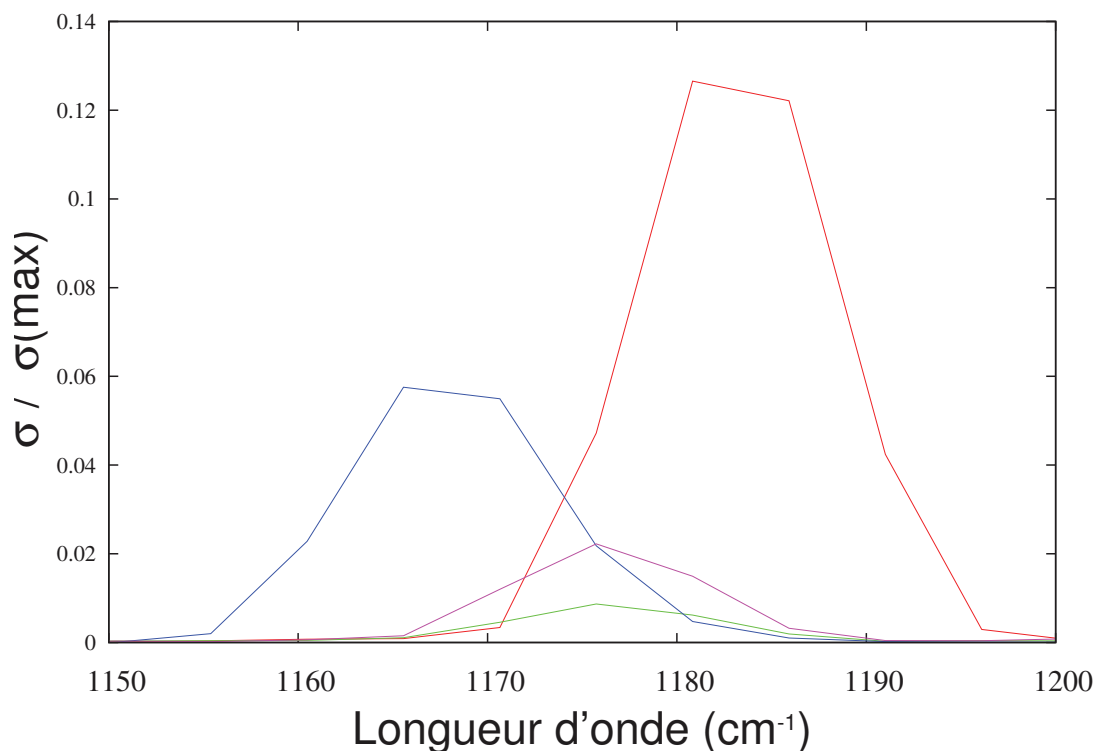


FIGURE 5.41 – Spectres IR dans la zone δ_{CH} de : ($C_{24}H_{12}$) (rouge), ($C_{24}H_{12}$)(H_2O)_{surface} (vert), ($C_{24}H_{12}$)(H_2O)_{lat} (bleu) et ($C_{24}H_{12}$)(H_2O)_{loin} (violet).

La bande δ_{CH} est aussi affectée par la présence de l'eau. La valeur de la bande pour le coronène seul est de 1183 cm^{-1} , avec une molécule d'eau en position latérale. Elle se retrouve décalée de -17 cm^{-1} , de 7 cm^{-1} pour le complexe en surface et de 7 cm^{-1} également en position éloignée. Cette bande pourrait contribuer à discriminer les deux isomères.

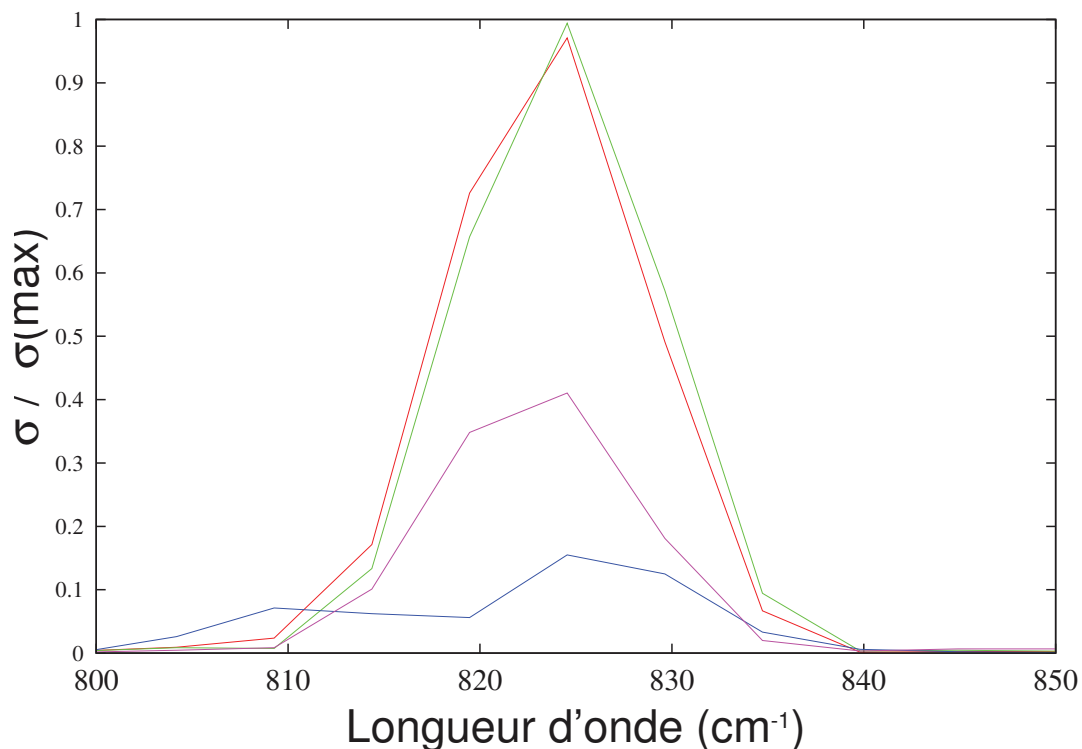


FIGURE 5.42 – Spectres IR dans la zone γ_{CH} de : $(C_{24}H_{12})$ (rouge), $(C_{24}H_{12})(H_2O)_{surface}$ (vert), $(C_{24}H_{12})(H_2O)_{lat}$ (bleu) et $(C_{24}H_{12})(H_2O)_{loin}$ (violet).

En s'intéressant à la bande γ_{CH} , située autour de 820 cm^{-1} , on observe aussi des variations dues à la présence de l'eau. En position *surface*, l'eau n'induit aucun décalage, alors qu'en position *lat* et *loin*, on observe respectivement des décalages de $+2$ et -2 cm^{-1} . Cette bande pourrait donc aussi permettre de différencier les isomères.

On s'intéresse à présent aux modes IR plus mous, notés ci-après CH_{def} , CCC_{def} et CCC_{def2} dont les vecteurs propres pour le coronène sont reportés sur la Figure 5.43. Les spectres IR pour CH_{def} et CCC_{def} sont reportés sur la Figure 5.44.

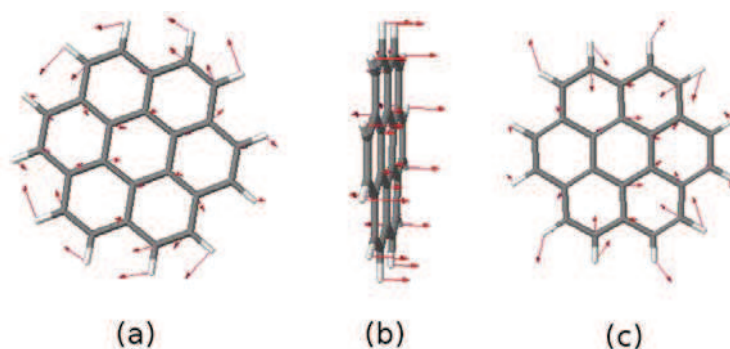


FIGURE 5.43 – Modes CCC_{def2} (a) (déformation dans le plan), CH_{def} (b) (déformation hors plan) et CCC_{def} (c) (déformation dans le plan)^[160]

Les bandes CH_{def} (520 cm^{-1}) et CCC_{def} (400 cm^{-1}) donnent aussi des informations intéressantes. Pour la zone située autour de 520 cm^{-1} , les isomères *surface* et *loin* possèdent des bandes faiblement décalées vers le rouge (1 cm^{-1}), alors que l'isomère *lat* est décalé vers le bleu de 2 cm^{-1} . Pour la bande CCC_{def} , ce sont les bandes des isomères *lat* et *loin* qui voient leur bandes décalées vers le rouge (3 cm^{-1}), et l'isomère *surface* a une bande légèrement décalée vers le bleu ($+1\text{ cm}^{-1}$). Ces informations sont complémentaires pour la comparaison avec les valeurs expérimentales.

Si l'on s'intéresse à présent aux bandes de l'eau, on peut voir que la position des bandes ν_1 et ν_3 varie en fonction de l'isomère étudié. Dans le cas de l'eau en surface du coronène, ces bandes sont fortement déplacées vers les basses énergies, respectivement de -16 et -11 cm^{-1} , alors que dans le cas de l'isomère latéral, les bandes sont décalées vers le bleu de $+13$ et $+8\text{ cm}^{-1}$. Pour ce qui est

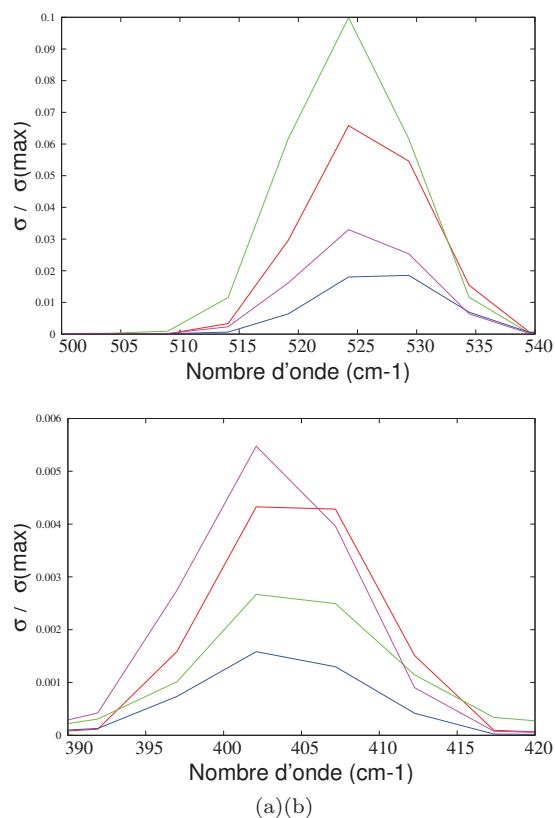


FIGURE 5.44 – Spectres IR dans la zone CH_{def} (gauche) et CCC_{def} (droite) de : $(C_{24}H_{12})$ (rouge), $(C_{24}H_{12})(H_2O)_{surface}$ (vert), $(C_{24}H_{12})(H_2O)_{lat}$ (bleu) et $(C_{24}H_{12})(H_2O)_{loin}$ (violet).

de l'eau en position lointaine, les valeurs sont respectivement de -5 et $+4 \text{ cm}^{-1}$. Les modes de l'eau permettraient donc une discrimination entre les isomères.

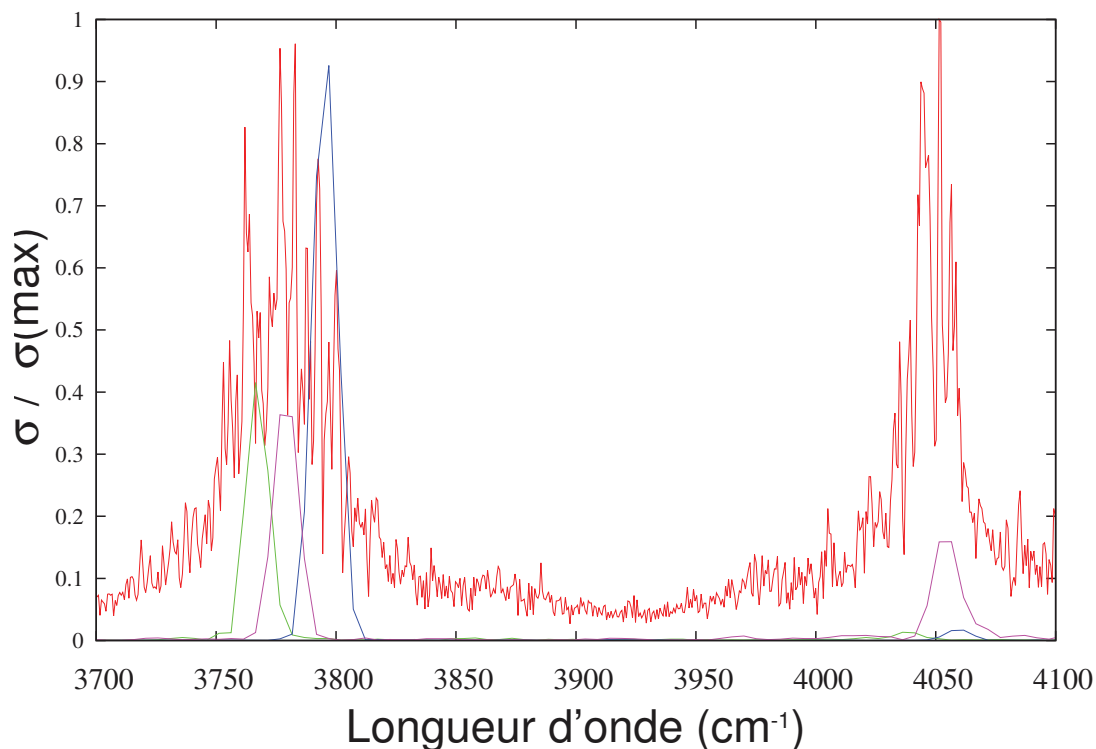


FIGURE 5.45 – Spectres IR dans la zone ν_{1-3} de l'eau en matrice d'argon de : H_2O (rouge), $(C_{24}H_{12})(H_2O)_{surface}$ (vert), $(C_{24}H_{12})(H_2O)_{lat}$ (bleu) et $(C_{24}H_{12})(H_2O)_{loin}$ (violet).

Expérimentalement, on ne remarque aucune modification sur les bandes de l'eau (Figure 5.46).

Deux hypothèses sont donc possibles. (i) La molécule d'eau se retrouve en position éloignée du coronène, même si les autres positions sont plus stables de 2500 cm^{-1} , le plan formé par les atomes d'argon ayant créé une barrière avec le coronène. (ii) Les bandes de l'eau/coronène sont brouillées par celles du dimère d'eau.

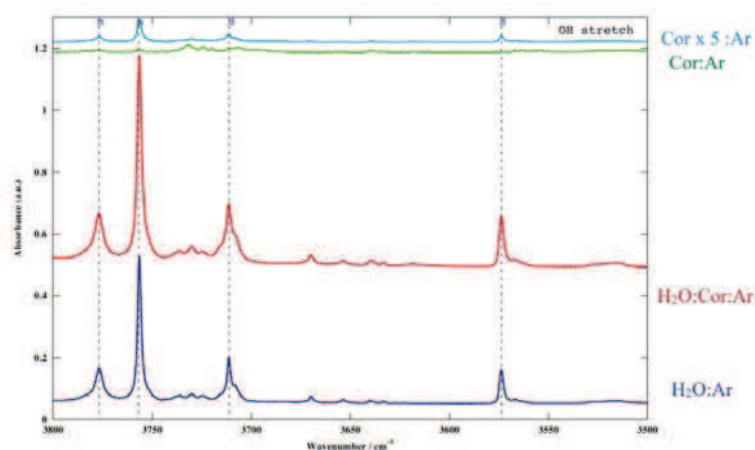


FIGURE 5.46 – Spectres expérimentaux^[155] en matrice d’argon des bandes de l’eau en présence de coronène. Le spectre en bleu représente l’eau sans coronène, le spectre rouge avec coronène, les spectres vert et cyan sont obtenus avec des concentrations plus élevées en coronène

Le brouillage par le dimère d’eau est une possibilité, car l’ensemble des bandes des différents isomères des complexes Coronène/Eau se retrouvent superposées aux bandes du dimère d’eau. Ceci implique que nous ne pouvons pas conclure à la présence ou non d’un isomère ou d’un autre vis-à-vis des données spectrales, mais juste émettre des hypothèses à partir des différentes valeurs énergétiques calculées.

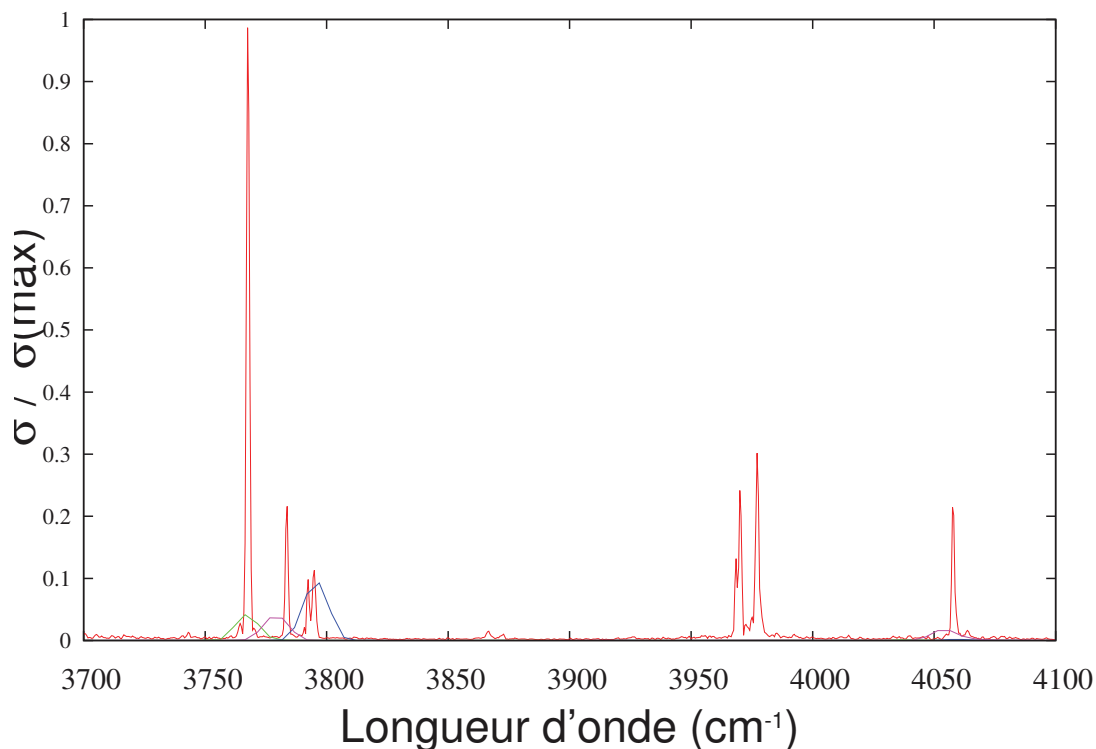


FIGURE 5.47 – Spectres IR en matrice d’argon dans la zone ν_{1-3} de : $(H_2O)_2$ (rouge), $(C_{24}H_{12})(H_2O)_{surface}$ (vert), $(C_{24}H_{12})(H_2O)_{lat}$ (bleu) et $(C_{24}H_{12})(H_2O)_{loin}$ (violet).

Quant aux bandes du coronène, on ne peut non plus statuer à partir du mode ν_{CH} , dont la position des bandes ne devrait pas être fiable en s’appuyant sur les résultats du benzène. Cependant, les autres bandes sont comparables aux études expérimentales.

On peut mettre en évidence que la bande ν_{CC} est décalée vers le rouge de 2 cm^{-1} , la bande γ_{CH} est décalée vers le bleu de $2\text{-}3\text{ cm}^{-1}$, que la bande CH_{def} n’a pas de décalage notable et que la bande CCC_{def} n’est pas décalée non plus.

En comparant avec les données théoriques obtenues à température finie, on peut supposer qu’il s’agisse de l’isomère *surface* (décalages de $0,0,-0.5,-1\text{ cm}^{-1}$), mais les faibles valeurs de décalage étant comprises dans la zone d’er-

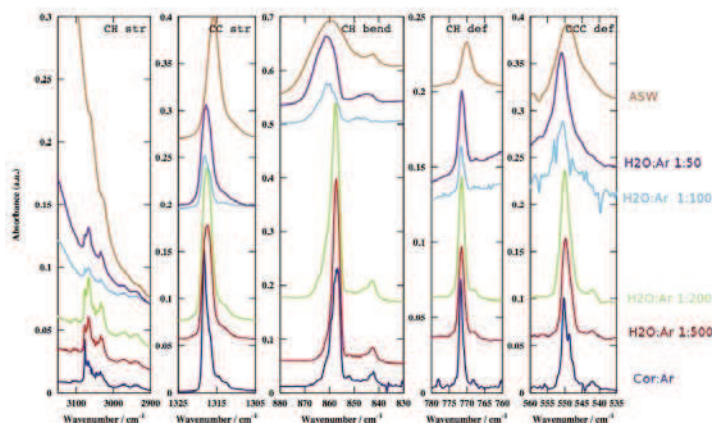


FIGURE 5.48 – Spectres expérimentaux^[155] des bandes du coronène en matrice d’argon en présence d’eau à différentes concentrations. ASW correspond à la glace amorphe solide (Amorphous Solid Water)

neur, ne permettent pas de conclure sur une éventuelle présence de l’isomère.

De ce fait, nous pouvons conclure cette partie en mettant en avant que la SCC-DFTB/FF permet d’évaluer les différences énergétiques entre les isomères. Cependant, l’étude des spectres IR et la comparaison avec ceux obtenus expérimentalement ne permet pas de discriminer les isomères observés.

Notons que lors d’expériences en matrice, la stœchiométrie n’est pas connue. Nous avons effectué des calculs où deux molécules d’eau sont adsorbées en surface du coronène. Par rapport à l’isomère surface, on a rajouté une molécule d’eau séparée de la première par un atome d’argon en position apicale par rapport aux liaisons C-H du coronène. La géométrie optimisée est reportée sur la Figure 5.49 et les résultats obtenus lors du calcul avec deux molécules dans les Tables 5.11, 5.12 et 5.13.

Nous avons délibérément choisi un système avec deux molécules d’eau séparées par un atome d’argon, pour pouvoir comparer les résultats sans que

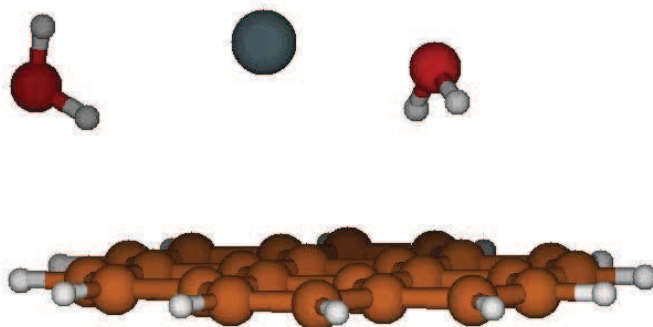


FIGURE 5.49 – Géométries du complexe $(C_{24}H_{12})(H_2O)_2$ après optimisation en matrice d'argon.

l'énergie d'interaction $H_2O - H_2O$ ne fasse trop pencher la balance énergétique en faveur du dimère. On observe un effet de la stoechiométrie sur la position de la bande γ_{CH} , qui semble se rapprocher des résultats expérimentaux lors de l'augmentation en concentration de l'eau ($+10 \text{ cm}^{-1}$ en SCC-DFTB/FF et $+8 \text{ cm}^{-1}$ expérimentalement). De plus, l'énergie de substitution est de -8174 cm^{-1} , soit plus favorable de 274 cm^{-1} que le monomère. Le fait que le dimère soit plus stable, mais aussi le fait que les données spectroscopiques, théoriques et expérimentales, aient la même tendance avec l'augmentation du nombre de molécules d'eau, motiveront l'étude d'agrégats plus grands de type $(C_{24}H_{12})(H_2O)_n Ar_m$.

Chapitre 6

Conclusion et remerciements

L'ensemble des travaux effectués durant cette thèse ont permis de valider le modèle SCC-DFTB/FF, que nous avons développé, et de l'appliquer à des systèmes intéressants pour les expérimentateurs (agrégats moléculaires en matrice d'argon).

Lors de l'étude sur des systèmes $C_6H_6Ar_n$ et H_2OAr_n , nous avons pu montrer un bon accord pour les géométries des agrégats neutres, entre les résultats de notre modèle et ceux obtenus avec des méthodes *ab initio*, ainsi qu'avec d'autres travaux théoriques issus de la littérature. En ce qui concerne les potentiels d'ionisation verticaux et adiabatiques, nous avons pu reproduire de manière théorique les résultats expérimentaux publiés dans la littérature pour $C_6H_6Ar_n$.

La seconde partie de cette thèse a été consacrée aux agrégats d'eau dans des matrices de taille finie d'atomes d'argon $(H_2O)_nAr_m$. Pour les petits agrégats d'eau ($n \leq 5$), nous avons déterminé les structures et énergies des isomères potentiellement formés en matrice. Nous avons également extrait les spectres IR à température finie, que l'on compare aux données expérimentales. Ceci nous permet de valider le modèle pour ce type de systèmes. L'étude de l'hexamère en

matrice s'est révélée plus complexe : la présence d'un grand nombre d'isomères proches en énergie, ainsi que la superposition des bandes IR ne nous autorisent pas à tirer de conclusions sur la présence spécifique d'un isomère particulier.

Enfin, la dernière partie de cette thèse, consacrée à des complexes d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) en présence d'eau dans des agrégats d'argon de taille finie, a été un travail complexe qui semble cependant reproduire les données expérimentales. Les données énergétiques et spectrales obtenues dans le cas de $(C_6H_6/H_2O)Ar_n$ sont cohérentes avec les données expérimentales et permettent de valider le modèle pour ce type de complexes. L'étude de complexes coronène/eau en matrice d'argon est plus difficile en raison de la taille des systèmes et de la complexité. La comparaison théorie/expérience est également plus ardue : comme dans le cas de l'hexamère d'eau en matrice, de nombreux isomères existent potentiellement et la stœchiométrie n'est pas connue. Nous avons cependant mis en évidence pour ce travail préliminaire l'existence de deux isomères quasi-dégénérés pouvant expliquer les observations expérimentales.

Ces études seront poursuivies, notamment en fixant les bords de l'agrégat d'atomes d'argon pour étudier l'influence de la pression sur les données structurales, énergétiques et spectrales puis, éventuellement, en travaillant en conditions périodiques. Des études sur d'autres systèmes formés expérimentalement, comme des porphyrines^[51], seront également envisagées. Enfin, la description théorique avec un modèle similaire mixte DFTB/FF de PAH interagissant avec des glaces d'eau, d'intérêt astrophysique, sera effectuée. Les résultats pourront être comparés aux expériences effectuées dans l'équipe de J. Mascetti (ISM Bordeaux).

Remerciements

L'ensemble de cette thèse n'aurait été possible sans le soutien et l'aide d'Aude Simon et de Fernand Spiegelman qui m'ont accepté au sein de l'équipe MAD et accompagné pas à pas dans les différentes étapes de la thèse, ainsi qu'au soutien financier de la région Midi-Pyrénées et du CNRS.

Je tiens aussi à remercier l'ensemble des membres du laboratoire LCPQ et de l'IRSAMC pour les bons moments passés au quotidien ainsi que lors de séminaires ; les organisateurs des GDR EMIE, de l'IMAMPC, m'ayant permis de communiquer oralement sur l'ensemble de mes travaux ; les organisateurs de l'école d'hiver MOLSIM, ainsi que ceux de l'école de physique des Houches ; les organisateurs des Doctoriales pour cet évènement enrichissant.

Enfin, je souhaite remercier ma famille et mes proches, qui m'ont soutenu moralement lors des moments de doutes, me permettant ainsi d'arriver au bout de cette thèse.

Bibliographie

- [1] Calvert, J. G. ; Atkinson, R. ; Becker, K. H. ; Kamens, R. M. ; Seinfeld, J. H. ; Wallington, T. J. ; Yarwood, G. *The mechanisms of atmospheric oxidation of aromatic hydrocarbons* ; Oxford University Press New York, 2002.
- [2] Pitts, J. N. ; Lokensgard, D. M. ; Ripley, P. S. ; Van Cauwenberghe, K. A. ; Van Vaeck, L. ; Shaffer, S. D. ; Thill, A. J. ; Belser, W. L. *Science* **1980**, *210*, 1347–1349.
- [3] Pitts Jr, J. N. *Environmental Health Perspectives* **1983**, *47*, 115.
- [4] Atkinson, R. ; Arey, J. *Environmental Health Perspectives* **1994**, *102*, 117.
- [5] Umbuzeiro, G. A. ; Franco, A. ; Martins, M. H. ; Kummrow, F. ; Carvalho, L. ; Schmeiser, H. H. ; Leykauf, J. ; Stiborova, M. ; Claxton, L. D. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis* **2008**, *652*, 72–80.
- [6] Finlayson-Pitts, B. J. ; Pitts Jr, J. N. **1986**,
- [7] Allamandola, L. ; Hudgins, D. ; Sandford, S. *Astrophys. J. Lett.* **1999**, *511*, L115.
- [8] Puget, J. ; Leger, A. *Ann. Rev. Astron. Astrophys.* **1989**, *27*, 161–198.

- [9] Allamandola, L. ; Tielens, A. ; Barker, J. *The Astrophysical Journal Supplement Series* **1989**, *71*, 733–775.
- [10] Sellgren, K. ; Brooke, T. ; Smith, R. ; Geballe, T. *Astrophys. J. Lett.* **1995**, *449*, L69.
- [11] Salama, F. *Solid Interstellar Matter*. 1999.
- [12] Whittle, Eric Dows, David Pimentel, G. *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1943.
- [13] Polturak, E. ; Gov, N. *Contemp. Phys.* **2003**, *44*, 145–151.
- [14] Yamamoto, T. ; Kataoka, Y. ; Okada, K. *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 2701.
- [15] Grieger, S. ; Friedrich, H. ; Guckelsberger, K. ; Scherm, R. ; Press, W. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 3161.
- [16] Khriachtchev, L. ; Lignell, A. ; Tanskanen, H. ; Lundell, J. ; Kiljunen, H. ; Räsänen, M. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 11876–11885.
- [17] Kolos, R. ; Sobolewski, A. L. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *344*, 625–630.
- [18] Ceponkus, J. ; Karlström, G. ; Nelander, B. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 7859–64.
- [19] Ceponkus, J. ; Uvdal, P. ; Nelander, B. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 074301.
- [20] Ceponkus, J. ; Uvdal, P. ; Nelander, B. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 4842–50.
- [21] Hudgins, D. M. ; Sandford, S. A. ; Allamandola, L. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4243–4253.
- [22] Roser, J. E. ; Allamandola, L. J. *Astrophys. J.* **2010**, *722*, 1932–1938.

- [23] Guennoun, Z. ; Aupetit, C. ; Mascetti, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 7340.
- [24] Elustondo, F. ; Dalibart, M. ; Deroult, J. ; Mascetti, J. *Phys. Chem. Earth, Part C Solar, Terr. Planet. Sci.* **1999**, *24*, 583–589.
- [25] Crepin, C. ; Turowski, M. ; Ceponkus, J. ; Douin, S. ; Boye-Peronne, S. ; Gronowski, M. ; Kolos, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 16780.
- [26] Couturier-Tamburelli, I. ; Pietri, N. ; Crepin, C. ; Turowski, M. ; Guillemin, J.-C. ; Kolos, R. *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 044329.
- [27] Halpern, J. A. ; Miller, G. E. ; Okabe, H. ; Nottingham, W. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **1988**, *42*, 63–72.
- [28] Guennoun, Z. ; Couturier-Tamburelli, I. ; Piétri, N. ; Aycard, J. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *368*, 574–583.
- [29] Dozova, N. ; Murray, C. ; McCaffrey, J. G. ; Shafizadeh, N. ; Crépin, C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 2167.
- [30] Simon, A. ; Iftner, C. ; Mascetti, J. ; Spiegelman, F. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *11*, 2449.
- [31] Patkowski, K. ; Szalewicz, K. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 094304.
- [32] Podeszwa, R. ; Szalewicz, K. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *412*, 488–493.
- [33] Wu, X. ; Vargas, M. C. ; Nayak, S. ; Lotrich, V. ; Scoles, G. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 8748.
- [34] Lennard-Jones, J. E. *Proc. Phys. Soc.* **1931**, *43*, 461–482.
- [35] Jones, J. E. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **1924**, *106*, 463–477.

- [36] Aziz, R. A. ; Slaman, M. *Chem. Phys.* **1989**, *130*, 187–194.
- [37] Aziz, R. A. ; Slaman, M. *Mol. Phys.* **1986**, *58*, 679–697.
- [38] Pahl, E. ; Calvo, F. ; Schwerdtfeger, P. *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, *109*, 1812–1819.
- [39] Axilrod, B. M. ; Teller, E. *J. Chem. Phys.* **1943**, *11*, 299.
- [40] Lekner, J. *Phys. Rev.* **1967**, *158*, 130–137.
- [41] Groß, M. ; Spiegelmann, F. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 4148.
- [42] Chebanier de Guerra, A. Ph.D. thesis, Orsay, 1982.
- [43] Maynau, D. ; Daudey, J. *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *81*, 273–278.
- [44] Durand, P. ; Barthelat, J.-C. *Theor. Chim. Acta* **1975**, *38*, 283–302.
- [45] Valiron, P. ; Roche, A. L. ; Masnou-Seeuws, F. ; Dolan, M. E. *J. Phys. B At. Mol. Phys.* **1984**, *17*, 2803–2822.
- [46] Durand, G. ; Dupla, P. ; Spiegelmann, F. *Zeitschrift for Phys. D Atoms, Mol. Clust.* **1997**, *40*, 177–181.
- [47] Gervais, B. ; Giglio, E. ; Jacquet, E. ; Ipatov, A. ; Reinhard, P.-G. ; Suraud, E. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 8466.
- [48] Gervais, B. ; Giglio, E. ; Jacquet, E. ; Ipatov, A. ; Reinhard, P.-G. ; Fehrer, F. ; Suraud, E. *Phys. Rev. A* **2005**, *71*, 015201.
- [49] Ryan, M. ; Collier, M. ; de Pujo, P. ; Crepin, C. ; McCaffrey, J. G. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 3011–3024.
- [50] Crépin, C. ; de Pujo, P. ; Bouvier, B. ; Brenner, V. ; Millié, P. *Chem. Phys.* **2001**, *272*, 243–258.

- [51] Kyrychenko, A. ; Gorski, A. ; Waluk, J. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 12017.
- [52] Born, M. ; Oppenheimer, R. *Ann. Phys.* **1927**, *389*, 457–484.
- [53] Slater, J. *Phys. Rev.* **1929**, *34*, 1293–1322.
- [54] Fock, V. *Zeitschrift for Phys.* **1930**, *61*, 126–148.
- [55] Moller, C. ; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618–622.
- [56] Björn O. Roos, *Advances in Chemical Physics* ; Advances in Chemical Physics ; 1987 ; Vol. 69 ; p ch.7.
- [57] Huron, B. Malrieu, J. P. Rancurel, P. *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*, 5745.
- [58] Cizek, J. *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 4256.
- [59] Hohenberg, P. Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864–B871.
- [60] Kohn, W. ; Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133–A1138.
- [61] Langreth, D. ; Mehl, M. *Phys. Rev. B* **1983**, *28*, 1809–1834.
- [62] Vosko, S. H. ; Wilk, L. ; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211.
- [63] Perdew, J. P. ; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244–13249.
- [64] Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1981**, *23*, 5048–5079.
- [65] Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [66] Lee, C. ; Yang, W. ; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [67] Elstner, M. ; Porezag, D. ; Jungnickel, G. ; Elsner, J. ; Haugk, M. ; Frauenheim, T. ; Suhai, S. ; Seifert, G. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 7260–7268.
- [68] Frauenheim, T. ; Seifert, G. ; Elsterner, M. ; Hajnal, Z. ; Jungnickel, G. ; Porezag, D. ; Suhai, S. ; Scholz, R. *Phys. status solidi* **2000**, *217*, 41–62.

- [69] Frauenheim, T. ; Seifert, G. ; Elstner, M. ; Niehaus, T. ; Köhler, C. ; Amkreutz, M. ; Sternberg, M. ; Hajnal, Z. ; Carlo, A. D. ; Suhai, S. *J. Phys. Condens. Matter* **2002**, *14*, 3015–3047.
- [70] Oliveira, A. F. ; Seifert, G. ; Heine, T. ; Duarte, H. A. *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, *20*, 1193–1205.
- [71] Seifert, G. ; Porezag, D. ; Frauenheim, T. *Int. J. Quantum Chem.* **1996**, *58*, 185–192.
- [72] Elstner, M. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 5614–5621.
- [73] Rapacioli, M. ; Spiegelman, F. ; Talbi, D. ; Mineva, T. ; Goursot, A. ; Heine, T. ; Seifert, G. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 244304.
- [74] Elstner, M. *Theor. Chem. Acc.* **2006**, *116*, 316–325.
- [75] Thompson, J. D. ; Cramer, C. J. ; Truhlar, D. G. *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 1291–304.
- [76] Mayer, I. *J. Comput. Chem.* **2007**, *28*, 204–21.
- [77] van Duin, A. C. T. ; Dasgupta, S. ; Lorant, F. ; Goddard, W. A. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 9396–9409.
- [78] Aziz, R. A. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4518.
- [79] Teichteil, C. ; Pelissier, M. ; Spiegelmann, F. *Chemical physics* **1983**, *81*, 273–282.
- [80] Castex, M. ; Morlais, M. ; Spiegelmann, F. ; Malrieu, J. *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 5006–5018.
- [81] Partridge, H. ; Bauschlicher, C. W. *Mol. Phys.* **1999**, *96*, 705–710.

- [82] Partridge, H. ; Schwenke, D. W. ; Bauschlicher, C. W. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 9776.
- [83] Garand, E. ; Buchachenko, A. A. ; Yacovitch, T. I. ; Szczesniak, M. M. ; Chaasinski, G. ; Neumark, D. M. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 4631–4638.
- [84] Naumkin, F. Y. ; McCourt, F. R. W. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 1185.
- [85] Garand, E. ; Buchachenko, A. A. ; Yacovitch, T. I. ; Szczesniak, M. M. ; Neumark, D. M. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 4631–4638.
- [86] Gaigeot, M.-P. ; Sprik, M. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 10344–10358.
- [87] Goldberg, D. E. ; Holland, J. H. *Machine learning* **1988**, *3*, 95–99.
- [88] Wales, D. J. ; Doye, J. P. K. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 5111–5116.
- [89] Koch, H. ; Fernandez, B. ; Christiansen, O. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 2784.
- [90] van der Avoird, A. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5327.
- [91] Vacek, J. ; Hobza, P. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11034–11039.
- [92] Vacek, J. ; Hobza, P. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 17088–17092.
- [93] Schmidt, M. ; Le Calve, J. ; Mons, M. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 6102.
- [94] Guillaume, C. ; Le Calve, J. ; Dimicoli, I. ; Mons, M. *J. Chim. Phys.* *92*, 334–350.
- [95] Grimme, S. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787–1799.
- [96] Zhao, Y. ; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215–241.

- [97] Dyke, T. R. *J. Chem. Phys.* **1974**, *60*, 2929.
- [98] Dyke, T. R.; Mack, K. M.; Muentner, J. S. *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 498.
- [99] Odutola, J. A.; Dyke, T. R. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5062.
- [100] Pugliano, N.; Cruzan, J. D.; Loeser, J. G.; Saykally, R. J. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 6600.
- [101] Pribble, R. N.; Zwier, T. S. *Science* **1994**, *265*, 75–9.
- [102] Feller, D. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6104.
- [103] Honegger, E.; Leutwyler, S. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 2582.
- [104] Smith, B. J.; Swanton, D. J.; Pople, J. A.; Schaefer, H. F.; Radom, L. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 1240.
- [105] Millot, C.; Stone, A. *Mol. Phys.* **1992**, *77*, 439–462.
- [106] Xantheas, S. S.; Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 8774.
- [107] Laasonen, K.; Parrinello, M.; Car, R.; Lee, C.; Vanderbilt, D. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *207*, 208–213.
- [108] Chakravorty, S. J.; Davidson, E. R. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6373–6383.
- [109] Xantheas, S. S. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 7523.
- [110] Feyereisen, M. W.; Feller, D.; Dixon, D. A. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 2993–2997.
- [111] Estrin, D. A.; Paglieri, L.; Corongiu, G.; Clementi, E. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 8701–8711.

- [112] Xantheas, S. S. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 8821.
- [113] Gregory, J. K.; Clary, D. C. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 18014–18022.
- [114] Millot, C.; Soetens, J.-C.; Martins Costa, M. T. C.; Hodges, M. P.; Stone, A. J. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 754–770.
- [115] Dyke, T. R. *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*, 5011.
- [116] Pugliano, N and Saykally, R. *Sci. York then Washington* **1992**, 1937–1937.
- [117] Wales, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11180–11190.
- [118] Schutz, M.; Burgi, T.; Leutwyler, S.; Burgi, H. B. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 5228.
- [119] Fowler, J. E.; Schaefer, H. F. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 446–452.
- [120] Klopper, W.; Schütz, M. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *237*, 536–544.
- [121] Hodges, M. P.; Stone, A. J.; Xantheas, S. S. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 9163–9168.
- [122] Masella, M.; Flament, J.-P. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 7245.
- [123] Nielsen, I. M. B.; Seidl, E. T.; Janssen, C. L. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 9435.
- [124] Kim, K.; Dupuis, M.; Lie, G.; Clementi, E. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *131*, 451–456.
- [125] Schutz, M.; Klopper, W.; Luthi, H.-P.; Leutwyler, S. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 6114.

- [126] Jin Mhin, B. ; Shik Kim, H. ; Soon Kim, H. ; Woo Yoon, C. ; Kim, K. S. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *176*, 41–45.
- [127] Krishnan, P. ; Jensen, J. O. ; Burke, L. A. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *217*, 311–318.
- [128] Tsai, C. J. ; Jordan, K. D. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 11227–11237.
- [129] Kim, K. ; Jordan, K. D. ; Zwier, T. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11568–11569.
- [130] Mhin, B. J. ; Kim, J. ; Lee, S. ; Lee, J. Y. ; Kim, K. S. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 4484.
- [131] Lee, C. ; Chen, H. ; Fitzgerald, G. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 4472.
- [132] Kim, J. ; Kim, K. S. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 5886.
- [133] Kryachko, E. S. *Int. J. Quantum Chem.* **1998**, *70*, 831–853.
- [134] Tissandier, M. D. ; Singer, S. J. ; Coe, J. V. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 752–757.
- [135] Santra, B. ; Michaelides, A. ; Fuchs, M. ; Tkatchenko, A. ; Filippi, C. ; Scheffler, M. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 194111.
- [136] Pier Luigi Silvestrelli, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *475*, 285–288.
- [137] Kelkkanen, A. K. ; Lundqvist, B. I. ; Nørskov, J. K. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 046102.
- [138] Borges, E. ; Ferreira, G. G. ; Braga, J. P. *Int. J. Quantum Chem.* **2008**, *108*, 2523–2529.
- [139] Cohen, R. C. ; Saykally, R. J. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 6007.

- [140] Hodges, M. P.; Wheatley, R. J.; Harvey, A. H. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 7169.
- [141] Makarewicz, J. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 184310.
- [142] Chalasinski, G.; Szczesniak, M. M.; Scheiner, S. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 2807.
- [143] Liu, S.; Bacic, Z.; Moskowitz, J. W.; Schmidt, K. E. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 8310.
- [144] Tao, F.-M.; Klemperer, W. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 1129.
- [145] Aziz, R. A.; Slaman, M. J. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 1030.
- [146] Simon, A.; Spiegelman, F. *J. Chem. Phys.* **2013**, *131*, 194309.
- [147] Benedict, W. S.; Gailar, N.; Plyler, E. K. *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 1139.
- [148] Michaut, X.; Vasserot, A.-M.; Abouaf-Marguin, L. *Vib. Spectrosc.* **2004**, *34*, 83–93.
- [149] Perchard, J. *J. Chem. Phys.* **2001**, *273*, 217–233.
- [150] Kahn, K.; Kirtman, B.; Noga, J.; Ten-No, S. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 074106.
- [151] Buck, U.; Huisken, F. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3863–3890.
- [152] Dunn, M. E.; Evans, T. M.; Kirschner, K. N.; Shields, G. C. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 303–9.
- [153] Huisken, F.; Kaloudis, M.; Kulcke, A. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 17.
- [154] Hirabayashi, S.; Yamada, K. M. *J. Mol. Struct.* **2006**, *795*, 78–83.

- [155] Mascetti, J.; Moudens, A.; Noble, J. *to be published* **2015**, -, -.
- [156] Guennoun, Z.; Aupetit, C.; Mascetti, J. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *10*, 1844.
- [157] Engdahl, A.; Nelander, B. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 4982–4987.
- [158] Engdahl, A.; Nelander, B. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 2860–2864.
- [159] Simon, A.; Rapacioli, M.; Mascetti, J.; Spiegelman, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 6771.
- [160] NASA, The Astrophysics And Astrochemistry Laboratory .
<http://www.astrochemistry.org/pahdb/theoretical/2.00/default/details/19/transitions>.

Abstract

This thesis presents the development and applications of an hybrid quantum-classical formalism in order to describe the electronic structure of an active system in a cryogenic environment (cluster or rare gas matrix). The quantum description of the electronic structure of the active system is based on a tight-binding approximation of the density functional theory, with self-consistency regarding the charges (SCC-DFTB). The rare gas environment is described *via* classical atom-atom potential (FF).

The interaction between the active system and the atoms of the cryogenic environment is represented by local anisotropic matrixial electron-atom operators, as well as by polarisation and dispersion contributions. Operators and interaction parameters are extracted from post Hartree-Fock *ab initio* calculations (CCSD-T) of active atom/argon atom pairs. The applications involve hydrocarbons, isolated water clusters or hydrocarbon/water complexes in interaction with argon clusters or matrices. The model has been validated on small systems (C_6H_6 molecule, H_2O molecule) in interaction with argon atoms and clusters. We have been able to determine structural and energetic data for $(C_6H_6)Ar_n$ ($n \leq 55$) clusters which are benchmarked against *ab initio* results (DFT,CCSD-T) for the smaller sizes, or with respect to FF calculations, available in the literature, for larger sized clusters. The model enables to treat various electronic situations, allows in particular to determine the evolution of the ionization potentials of the active system as a function of the inert cluster size.

The SCC-DFTB/FF model has then been applied to water molecules and water nano-clusters $(H_2O)_n$ ($n=2-6$) embedded in argon matrices, represented by finite size cristal pieces of the face centered cubic lattice. Structural and energetical data have been obtained. Molecular dynamics studies have enabled the determination of finite temperature infrared (IR) spectra. Comparison between the theoretical and experimental spectra of the water monomer embedded in the matrix validates the SCC-DFTB/FF approach. The case of the water hexamer $(H_2O)_6$, the smallest cluster presenting a three-dimensional structure and characterized by several low-energy isomers, has been investigated exhaustively : the effect of the matrix on the structures of some isomers has been shown as well as differential effects on their respective stabilities. An influence on IR lines positions has also been highlighted. Our theoretical study allows for a satisfactory interpretation of the experimental data for the smallest clusters ($n \geq 4$). The assignment of the experimental spectra of the hexamer remains in discussion.

Finally, preliminary results on structures, energetics and finite temperature IR spectra have been obtained for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) /water complexes. The results for the complexes are discussed in relation with experimental data obtained in the team of Joëlle Mascetti at the Institute of Molecular Sciences (University of Bordeaux I), in the context of an ANR collaborative project (ANR PARCS no 13-BS08-0005). The thesis has been co-financed by the CNRS Institute of Physics and Conseil Regional of Region Midi-Pyrénées.

Résumé

Cette thèse présente le développement et les applications d'un formalisme hybride quantique-classique pour décrire la structure électronique d'un système actif avec un environnement cryogénique (agrégat ou matrice d'atomes de gaz rare). La description quantique de la structure électronique du système actif est faite dans le cadre d'une approximation de type Liaisons Fortes de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, avec charges atomiques autocohérentes (SCC-DFTB). L'environnement de gaz rare est décrit par des potentiels classiques atome-atome (FF).

L'interaction entre le système actif et les atomes de l'environnement cryogénique est représentée par des opérateurs matriciels locaux anisotropes électron-atome, ainsi que par des contributions de polarisation et de dispersion. La détermination des opérateurs et des paramètres d'interaction est extraite de calculs *ab initio* post Hartree-Fock (CCSD-T) sur les paires atome actif/atome d'argon. Les applications concernent les interactions entre hydrocarbures, agrégats d'eau isolés ou complexes hydrocarbures/eau avec des agrégats et ou des matrices d'argon. Le modèle est validé sur de petits systèmes (molécule C_6H_6 , molécule H_2O) en interaction avec des atomes et agrégats d'argon. Nous avons ainsi déterminé les données structurales et énergétiques pour les agrégats $(C_6H_6)Ar_n$ ($n \leq 55$) qui ont été comparées à des données *ab initio* (DFT, CCSD-T) pour les plus petits agrégats, ou à des calculs de champ de force publiés dans la littérature pour les agrégats de plus grande taille. Le modèle permet également un traitement unifié de différentes situations électroniques permettant ainsi la détermination de l'évolution des potentiels d'ionisation du système actif en fonction de la taille n de l'agrégat solvatant.

Le modèle DFTB/FF a ensuite été appliqué à des molécules et nano-agrégats d'eau $(H_2O)_n$ ($n=2-6$) insérés dans des matrices d'argon, représentées par des sous-ensembles finis du réseau cristallin cubique faces centrées. Des données structurales et énergétiques ont été obtenues. Des études de dynamique moléculaire ont permis la détermination de spectres infrarouges (IR) à température finie. La comparaison des spectres IR théoriques caractérisant une molécule d'eau en matrice avec les données expérimentales nous a permis de valider l'approche DFTB/FF. Le cas de l'hexamère $(H_2O)_6$, plus petit agrégat présentant une structure tri-dimensionnelle et caractérisé par plusieurs isomères stables, a été étudié de façon exhaustive : l'effet de la matrice sur les structures de certains de ces isomères a été mis en évidence, ainsi que des effets différentiels sur leur stabilités respectives. Une influence sur les positions des bandes IR des agrégats a également été montrée. Les résultats obtenus permettent une interprétation satisfaisante des données expérimentales existantes pour les plus petits agrégats. L'assignation des spectres expérimentaux de l'hexamère demeure incertaine.

Enfin, des résultats préliminaires sur les structures, l'énergétique et les spectres IR à température finie ont été obtenus pour des complexes d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques avec l'eau (HAP- H_2O) en matrices d'argon. L'ensemble des données obtenues pour ces complexes est discuté en relation avec les résultats expérimentaux en environnement cryogénique obtenus dans l'équipe de Joëlle Mascetti de l'Institut des Sciences Moléculaires de l'Université Bordeaux I, dans le cadre d'une collaboration ANR (ANR PARCS no 13-BS08-0005). Ce travail a bénéficié d'une allocation de thèse co-financée par l'Institut de Physique du CNRS et le Conseil Régional de la région Midi-Pyrénées.

Mots-clefs : Modélisation, chimie quantique, approche mixte quantique/classique, dynamique moléculaire, matrice de gaz rare, agrégats moléculaires, DFTB, champ de forces, spectroscopie infrarouge.