



HAL
open science

Etude par dynamique moléculaire des propriétés structurales, dynamiques et thermodynamiques d'agrégats moléculaires

Kseniia Korchagina

► **To cite this version:**

Kseniia Korchagina. Etude par dynamique moléculaire des propriétés structurales, dynamiques et thermodynamiques d'agrégats moléculaires. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2016. Français. NNT : 2016TOU30227 . tel-01548296

HAL Id: tel-01548296

<https://theses.hal.science/tel-01548296>

Submitted on 27 Jun 2017

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

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



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par : *l'Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)*
Cotutelle internationale *M. V. Lomonosov Moscow State University*

Présentée et soutenue le *28/10/2016* par :
KSENIYA KORCHAGINA

**Étude par dynamique moléculaire des propriétés
structurales, dynamiques et thermodynamiques d'agrégats
moléculaires**

JURY

FRANCK JOLIBOIS	Professeur des Universités	Président
PASCAL LARREGARAY	Directeur de Recherche	Rapporteur
PASCAL PARNEIX	Professeur des Universités	Rapporteur
VLADIMIR TRASKIN	Leading Research Fellow	Examineur
ANDREI ZAITSEVSKII	Senior Research Fellow	Examineur
NATHALIE TARRAT	Chargée de Recherche	Examinatrice
JÉRÔME CUNY	Maître de Conférences	Co-directeur de thèse
FERNAND SPIEGELMAN	Directeur de Recherche	Directeur de thèse

École doctorale et spécialité :

SDM : Physicochimie théorique - COP 01

Unité de Recherche :

Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques (UMR 5626), IRSAMC

Directeur(s) de Thèse :

*Jérôme CUNY, Fernand SPIEGELMAN, Dmitry S. BEZRUKOV et Alexei
A. BUCHACHENKO*

Rapporteurs :

Pascal LARREGARAY et Pascal PARNEIX

This thesis has been completed in the frame of the **Joint Supervision Agreement** between *Université Toulouse 3 Paul Sabatier* and *M. V. Lomonosov Moscow State University* under co-supervision by Dr. Jérôme CUNY (Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques, IRSAMC, Université Paul Sabatier) and Dr. Fernand SPIEGELMAN (CNRS) and co-supervision by Dr. Dmitry S. BEZRUKOV (Department of Chemistry, Moscow State University) and Prof. Alexei A. BUCHACHENKO (Skolkovo Institute of Science and Technology).

À mon mari, Nikolay Golubev,
pour son amour.

Je pense, donc je suis.
“Discours de la méthode”, René Descartes, 1637

*And what if these so-called electrons
Are worlds with continents and seas,
And art and craft, and war and peace,
And scrolls and scrolls of memories!*

*And Universe in every atom,
With fivescore planets turning round,
With all the things that here abound,
But also things we've yet to fathom...*
“The world of the Electron” by Valery Bryusov, 1922
Translated by Artyom Timeyev.

Remerciements

Arrivée à la fin de mes études, je me rends compte qu'une recherche grande et difficile ne peut se faire seule. En réalité, je n'aurais jamais pu réaliser cette thèse sans le soutien d'un grand nombre de personnes qui m'ont inspirée tout au long de ce travail et grâce auxquelles j'ai pu progresser jour après jour. Je tiens donc à remercier chaleureusement toutes les personnes qui m'ont aidée pendant ma thèse.

Je tiens tout d'abord à remercier mes directeurs de thèse du côté français, Jérôme CUNY, pour sa grande implication dans mes travaux de recherche, sa grande disponibilité malgré ses nombreuses charges, nos discussions fascinantes et fructueuses, ses nombreux bons conseils et sa rigueur scientifique durant la rédaction du présent manuscrit, Fernand SPIEGELMAN, pour m'avoir donné la possibilité de réaliser mon stage de Master et ma thèse dans son équipe formidable, pour sa grande compétence dans divers domaines scientifiques et son aide plus qu'indispensable à la résolution des questions administratives.

Mes remerciements vont également à mes directeurs scientifiques du côté russe, Dmitry S. BEZRUKOV et Alexei A. BUCHACHENKO, pour leur aide et leur soutien au cours de la mise en œuvre du programme d'études pour cette thèse à Moscou.

J'exprime tous mes remerciements à l'ensemble des membres de mon jury de thèse : Franck JOLIBOIS pour avoir accepté d'être le président du jury, Pascal LARREGARAY et Pascal PARNEIX pour avoir accepté de rapporter mes travaux, Vladimir TRASKIN, Andrei ZAITSEVSKII et Nathalie TARRAT pour avoir accepté de les examiner.

Je souhaiterais exprimer toute ma gratitude aux membres de l'équipe MAD (Modélisation, Agrégats, Dynamique), notamment à Mathias RAPACIOLI pour ses explications claires et toujours précises des aspects théoriques et du fonctionnement du code deMonNano, mais également à Aude SIMON, Sophie HOYAU, Fabienne BESSAC, Xavier GADÉA, Bastien BELZUNCES pour leur assistance active, leurs suggestions et contributions dans la période de pré-soutenance et leur gentillesse tout au long de ce travail.

Je souhaiterais aussi adresser ma gratitude au directeur du LCPQ (Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques), Thierry LEININGER, pour son aide concernant les questions organisationnelles, à Anthony SCEMAMA pour ses cours intéressants en informatique, à David SANCHEZ et Eric COLLEDANI pour leur aide avec la configuration des ordinateurs et des comptes de calcul, à Sylvie COLOMAR et Fanny JOLY pour leur aide précieuse pour l'organisation des déplacements en conférences.

J'exprime également ma gratitude à tous les amis et toutes les personnes formidables que j'ai rencontrés au laboratoire, Malika DENIS, Florian KOPROWIAK, Adel ALMOUKHALALATI,

Vijay CHILKURI, Léo DONTOT, Luiz OLIVEIRA, Nadia BEN AMOR, Hélène BOLVIN, Fabienne BESSAC, Michel CAFFAREL et bien d'autres encore.

J'ai puis e beaucoup de la force et de l'inspiration nécessaires à mes recherches scientifiques dans ma classe de ballet classique. Je suis donc très reconnaissante à mon professeur de danse, Bernard HOURSEAU pour ses cours admirables, beaux et actifs. Je remercie également Violeta HOURSEAU pour sa gentillesse et nos échanges agréables ainsi que toutes mes amies de la classe pour m'avoir toujours motiv e et pouss e   être en forme.

Enfin, ces remerciements seraient incomplets si je n'en adressais pas   mes parents, Andreï KORCHAGIN et Véra KORCHAGINA, ma petite s eur, Varvara KORCHAGINA, et mon mari, Nikolay GOLUBEV, ainsi qu'à toute ma famille, qui m'ont soutenue tout au long de mes études.

Table des matières

Introduction générale	9
1 Méthodes et outils de modélisation	15
I. Calcul de la structure électronique	15
I.1 Équation de Schrödinger, hamiltonien moléculaire et approximations . .	15
I.2 Méthodes fondées sur la fonction d’onde	18
I.3 Méthodes fondées sur la densité	29
I.4 Représentation pratique des orbitales moléculaires	34
I.5 La théorie “Density-Functional based Tight-Binding”	36
II. Dynamique moléculaire	44
II.1 Bases de la dynamique moléculaire classique	45
III. Notions de mécanique statistique et thermostats	52
IV. Dynamique moléculaire “ <i>parallel-tempering</i> ”	56
V. Extraction des propriétés à partir de simulations de dynamique moléculaire . . .	59
V.1 Études structurales	59
V.2 Transition “solide-liquide” dans les agrégats	60
V.3 Fonction d’auto-corrélation	63
2 Étude des propriétés structurales d’agrégats d’eau soufrés	65
I. Introduction	65
II. Aspects méthodologiques spécifiques	69
II.1 Description de la surface d’énergie potentielle	69
II.2 Exploration de la surface d’énergie potentielle	71
III. Validation préliminaire de la méthode SCC-DFTB	72
IV. Propriétés structurales de petits agrégats soufrés	75
IV.1 Propriétés structurales de petits agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$	75
IV.2 Propriétés structurales de petits agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{SO}_4$	83
V. Propriétés structurales de grands agrégats soufrés	88
V.1 Propriétés structurales de grands agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$	91
V.2 Propriétés structurales de grands agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{SO}_4$	96
VI. Conclusions	99

3	Transition de phase dans les agrégats d'eau soufrés	103
I.	Introduction	103
II.	Aspects méthodologiques spécifiques	105
III.	Capacité calorifique	106
IV.	Évolution structurale en fonction de la température	108
IV.1	Distribution de la taille des cycles entre molécules d'eau	108
IV.2	Distribution des angles entre atomes d'oxygène	111
V.	Étude dynamique en fonction de la température	114
V.1	Fonctions d'auto-corrélation des distances	114
V.2	Temps de vie des liaisons hydrogène	118
VI.	Conclusions	118
VII.	Annexe	120
4	Transition de phase dans les agrégats d'eau protonés	125
I.	Introduction	125
II.	Aspects méthodologiques spécifiques	129
III.	Capacité calorifique	130
IV.	Évolution structurale en fonction de la température	132
IV.1	Distribution des angles entre atomes d'oxygène	132
IV.2	Distribution de la taille des cycles entre molécules d'eau	137
V.	Comportement du proton en excès	139
VI.	Conclusions	141
VII.	Annexes	143
5	Étude de la réactivité entre CO et H sur des agrégats d'eau	147
I.	Introduction	147
II.	Aspects méthodologiques spécifiques	151
II.1	Description de la surface d'énergie potentielle	151
II.2	Exploration de la surface d'énergie potentielle	151
II.3	Étude de la réaction de recombinaison entre $(\text{H}_2\text{O})_n\text{CO}$ et H	152
III.	Validation de la méthode SCC-DFTB	153
IV.	Analyse de la formation du radical HCO sur les agrégats d'eau	154
V.	Conclusions	160
	Conclusions générales et perspectives	163
	Bibliographie	183

Introduction générale

Introduction générale

Les agrégats atomiques et moléculaires représentent un vaste champ d'étude qui se situe à la frontière de la physique, de la chimie et de la science des matériaux. La notion *d'agrégat* a pour la première fois été introduite par Cotton en 1964 pour décrire des composés de molybdène contenant des liaisons métal-métal. Cotton en a donné la définition suivant : “*une espèce qui contient un nombre limité d'atomes métalliques qui sont liés entre eux de manière covalente*” [1]. Par la suite, l'étude des agrégats s'est fortement diversifiée et la définition du terme *agrégat* a considérablement évolué par rapport à celle donnée par Cotton.

Les agrégats sont formés par un grand nombre d'éléments, ils peuvent se composer d'atomes (on parlera alors d'*agrégats atomiques*) ou de molécules identiques ou différentes (on parlera alors d'*agrégats moléculaires*). Dans les deux cas, les espèces peuvent être chargées ou neutres. Des exemples d'agrégats atomiques courants sont les agrégats de gaz inerte (Ar_n , Kr_n), les agrégats métalliques (Na_n , Au_n), les agrégats de semi-conducteurs (Si_n , Ge_n) et les agrégats de carbone (C_n). Les agrégats moléculaires englobent tous les agrégats constitués de molécules ou d'ions. En terme de taille, les agrégats peuvent être constitués de quelques éléments, atomes ou molécules, à plusieurs millions d'éléments, ce qui conduit à une incroyable diversité de structures et de propriétés. Les agrégats affichent souvent des propriétés uniques qui sont spécifiques à des tailles particulières et qui diffèrent donc considérablement des agrégats de taille différente ainsi que des matériaux ou liquides de la phase condensée. Cela nous amène donc à dire que les agrégats constituent un état unique de la matière.

Il est possible d'étudier les propriétés des agrégats atomiques et moléculaires isolés en fonction de leur taille. Ceci permet de mieux comprendre les relations qui existent entre les propriétés macroscopiques d'une substance et les propriétés microscopiques des atomes ou molécules qui la composent. En plus de leurs propriétés intrinsèques, ces études permettent également d'aborder des questions essentielles de la chimie et de la physique atomique et moléculaire. Ainsi, pour comprendre et rationaliser les propriétés de ces systèmes, une large variété de techniques expérimentales et d'approches théoriques ont été développées.

Expérimentalement, l'étude des agrégats atomiques et moléculaires se fait en trois étapes que nous allons décrire brièvement ci-dessous. Notons que d'autres dispositifs expérimentaux existent qui ne suivent pas exactement ce schéma.

- **La génération des agrégats.** Elle est basée sur la génération de faisceaux atomiques ou moléculaires, technique qui a émergé à la fin du XVIII^{ème} siècle et qui s'est énormément développée depuis [2]. Les installations expérimentales modernes de génération d'agrégats se composent généralement de cinq éléments principaux : un réservoir rempli

de la vapeur du composé à étudier, une chambre d'expansion, un système d'étages différentiels de pompes et de collimateurs qui permet de régler la pression et de déterminer la forme géométrique du faisceau, un détecteur et une chambre à vide dans laquelle tous les autres composants sont disposés. Dans la pratique, un gaz est généré dans le réservoir où sa pression varie entre 0,1 et 100 bar. Il pénètre ensuite dans la chambre d'expansion où sa pression tombe à $\sim 10^{-3}$ mbar. Le faisceau moléculaire formé passe alors au travers d'un système d'étages différentiels de pompes puis arrive dans la chambre à vide à $\sim 10^{-6}$ mbar. Ensuite, la séparation, la détection et l'analyse des agrégats formés peuvent être réalisées.

- **La séparation.** Dans la plupart des cas, il est souhaitable de séparer les agrégats obtenus en fonction de leur masse, masse qui correspond au nombre d'atomes ou de molécules dans l'agrégat. Pour ce faire, les agrégats sont généralement ionisés de sorte que la sélection en masse puisse être faite par déflexion dans un champ magnétique ou électrique. **Les agrégats chargés positivement** peuvent être préparés à partir de particules neutres de trois façons différentes : par impact électronique en utilisant des électrons thermiques, par photo-ionisation ou par décharge électrique. En ce qui concerne **les agrégats chargés négativement**, ils peuvent être obtenus par deux techniques principales : par transfert d'électrons à partir d'atomes électropositifs en phase vapeur (en particulier des métaux alcalins) ou par capture d'électrons de faible énergie. Cette deuxième approche est préférable car elle limite le risque d'incorporation d'un atome de métal dans l'agrégat étudié. Après la séparation en taille, les agrégats sont re-neutralisés. Cette méthode présente un certain nombre de défauts car les agrégats peuvent fragmenter pendant le processus d'ionisation. Il existe donc des approches alternatives. Notons en particulier la méthode qui consiste à séparer les agrégats par collision avec un faisceau d'atomes de gaz rare.
- **La détection et l'analyse des agrégats.** Lorsque les agrégats sont obtenus avec la taille ou la distribution de tailles requise, ils peuvent être analysés. Une grande variété de techniques expérimentales peut alors être utilisée allant de la spectroscopie infrarouge aux spectroscopies d'émission et d'absorption de rayons X.

Parmi les agrégats moléculaires, les agrégats d'eau occupent une place particulière. L'eau, sous toutes ses formes, joue en effet un rôle majeur dans les processus physico-chimiques et biologiques terrestres. En particulier, son rôle dans les processus atmosphériques est fondamental. L'eau a la capacité unique de former une très large variété de complexes moléculaires via des interactions intermoléculaires complexes : interactions de van der Waals, interactions dipolaires, liaisons hydrogène, et cela avec une grande variété de particules présentes dans l'atmosphère [3, 4, 5, 6]. Par exemple, l'eau peut réagir avec des molécules diatomiques telles que O_2 , N_2 , OH, NO, SH, ClO, HCl, *etc.* [7, 8, 9, 10, 11, 12, 13], des molécules triatomiques telles que HO_2 , O_3 , OCS, SO_2 , *etc.* [14, 15, 16, 17, 18] et des composés inorganiques et organiques plus complexes tels que SO_3 , NH_3 , HNO_3 , H_2SO_4 , les acides organiques, les aldéhydes, les cétones, *etc.* [19, 20, 21, 22, 23, 24, 25]. Pour évaluer le rôle des complexes de l'eau dans la physico-chimie atmosphérique, leur abondance a été déterminée en fonction de l'altitude [5, 26, 27, 28, 15]. Par exemple, l'abondance en fonction de l'altitude de complexes contenant

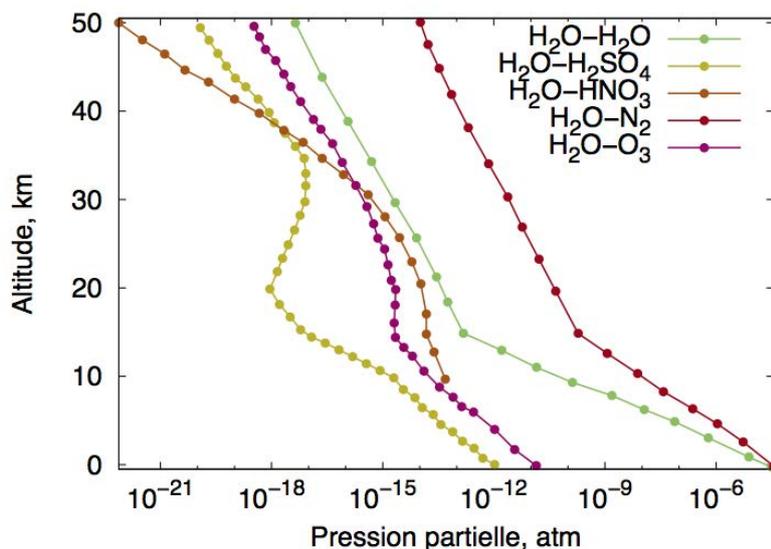


Figure 1 – Abondance du dimère d’eau complexé avec H_2SO_4 , HNO_3 , H_2O , O_3 et N_2 en fonction de l’altitude. Cette Figure est adaptée de [29].

le dimère d’eau et des molécules inorganiques est présentée sur la Figure 1. Sachant que même de petites concentrations en complexes faiblement liés peuvent avoir un effet significatif sur la chimie atmosphérique [29], cette figure laisse supposer que le rôle des agrégats de molécules d’eau dans la chimie atmosphérique est fondamental.

Ainsi, de nombreux travaux portant sur les processus physico-chimiques impliquant des agrégats d’eau ont été réalisés. Parmi eux, plusieurs études spectroscopiques ont été menées à des températures souvent très basses en phase gaz [30, 31, 32], dans des matrices de gaz rares [33, 34, 35] et dans des nanogouttelettes d’hélium [36, 37]. Ces basses températures favorisent la formation des agrégats, cependant, elles sont loin de celles rencontrées dans l’atmosphère. De plus, il n’est pas toujours possible d’interpréter complètement les données expérimentales en raison du comportement complexe des différents isomères, de la dépendance de leurs propriétés vis-à-vis de la taille des agrégats et des conditions expérimentales.

Par conséquent, des études théoriques complémentaires doivent être menées pour permettre une interprétation plus approfondie des mesures expérimentales. En outre, les études expérimentales actuelles sont complexes et les installations associées coûteuses, ce qui empêche parfois de réaliser l’ensemble des mesures souhaitées. Les études théoriques peuvent alors permettre de prédire certaines propriétés des agrégats permettant ainsi un gain de temps lors des mesures. La question principale qui se pose lors de l’étude théorique des agrégats est le choix de la méthode de calcul à appliquer. Ce choix dépend de la propriété à calculer mais aussi de la balance entre précision souhaitée et taille du système à modéliser. Parmi toutes les méthodes de calcul de la chimie computationnelle, on peut distinguer quatre approches principales :

- Les **méthodes basées sur la fonction d’onde (WF** pour *Wave Function* en anglais) qui sont des approches qui fournissent une solution approchée de l’équation de Schrödinger électronique en se basant sur un certain nombre d’approximations. Parmi elles, la méthode **Full Configuration Interaction (full CI)** fournit une solution numérique-

ment exacte à l'équation de Schrödinger électronique.

- La **théorie de la fonctionnelle de la densité** (**DFT** pour *Density Functional Theory* en anglais) est une méthode de calcul de l'énergie d'un système basée sur sa densité électronique et non pas sur sa fonction d'onde.
- La méthode **Density-Functional based Tight-Binding** (**DFTB**) est une formulation approximée de la DFT.
- Les **méthodes de champ de force** (**FF** pour *Force Field* en anglais) sont des approches issues de la mécanique classique dans lesquelles l'énergie potentielle d'un système de particules est décrite par un ensemble de fonctions analytiques.

Afin de déterminer quelle méthode est utilisable pour quelle application en chimie, on peut considérer le schéma de la Figure 2. Sur ce schéma, l'axe des abscisses représente les temps qui peuvent être atteints par des simulations de dynamique moléculaire pour un système de taille moyenne pour la méthode considérée. L'axe des ordonnées représente le nombre d'atome à peu près maximal qui peut être traité lors d'un calcul d'énergie par la méthode considérée.

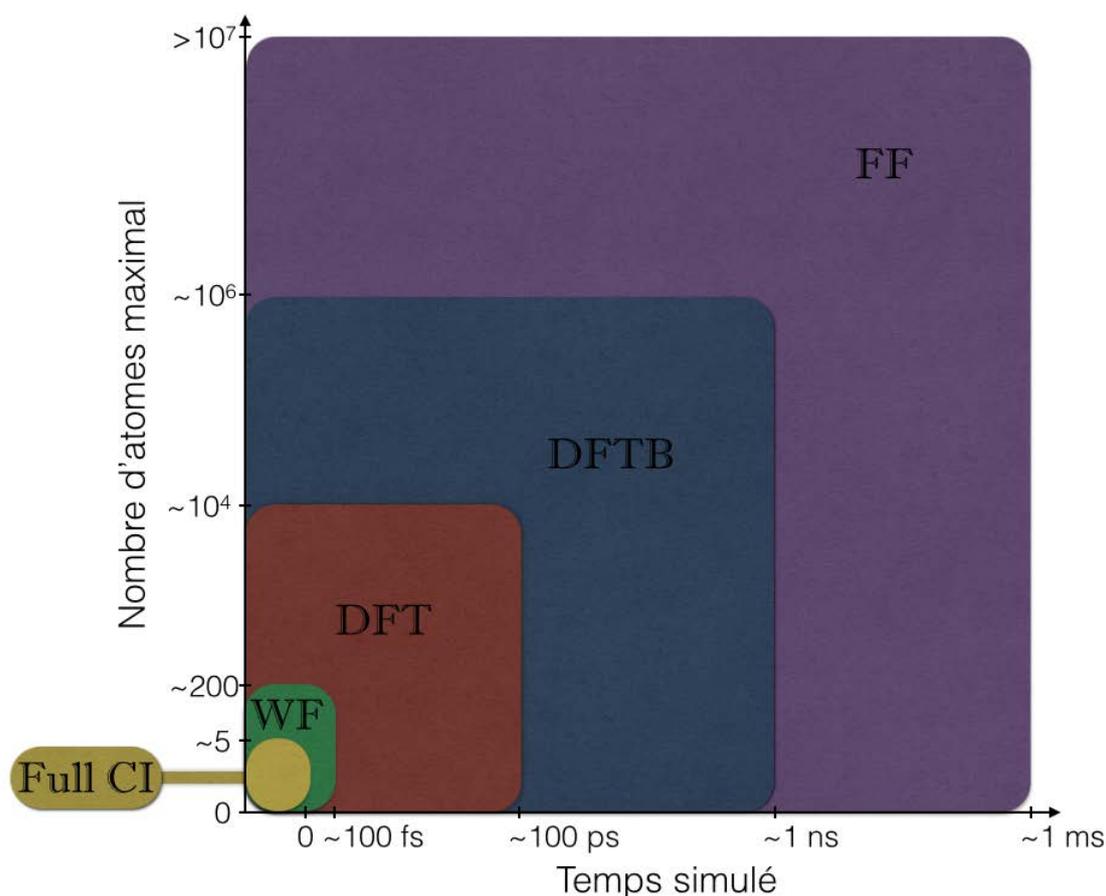


Figure 2 – Comparaison de l'efficacité des méthodes de calcul de la chimie computationnelle.

Comme on peut le voir, les méthodes basées sur la fonction d'onde peuvent être utilisées pour calculer l'énergie d'agrégats contenant quelques dizaines d'atomes, mais ne permettent pas d'atteindre des temps de simulation suffisants pour décrire leur comportement dynamique à température finie. La même chose est vraie pour l'approche full CI. La DFT est plus adaptée

car elle est précise, elle permet de traiter des systèmes de taille significative pendant des temps de simulation de plusieurs dizaines de picosecondes. Cependant, pour l'exploration exhaustive de surfaces d'énergie potentielle d'agrégats contenant quelques dizaines d'atomes ou pour réaliser des simulations longues de plusieurs centaines de picosecondes, elle trouve elle aussi ses limites. Deux approches sont alors possibles : la méthode DFTB ou les approches FF. La méthode DFTB permet de calculer l'énergie de systèmes composés de plusieurs milliers d'atomes. Couplée à des approches de dynamique moléculaire, elle permet de modéliser des systèmes contenant quelques dizaines voire une centaine d'atomes durant plusieurs centaines de picosecondes. Les méthodes FF peuvent aller bien au-delà mais souffrent de certaines limitations : les champs de force sont difficilement transférables et décrivent très mal la formation et/ou la cassure de liaisons covalentes. Par conséquent, l'approche DFTB semble être parfaitement adaptée à l'étude d'agrégats moléculaires bien que cela reste encore à démontrer.

Ainsi, l'objectif de cette thèse a été d'étudier les propriétés structurales, dynamiques et thermodynamiques ainsi que la réactivité de divers agrégats de molécule d'eau par une approche couplant dynamique moléculaire et calculs d'énergie et de gradients par la méthode DFTB. Le premier chapitre de cette thèse est consacré à la présentation des fondements théoriques des méthodes que nous avons utilisées au cours de ce travail. Dans les deuxième et troisième chapitres, nous présentons des études portant sur des agrégats d'eau soufrés dont nous avons étudié les propriétés structurales, dynamiques et thermodynamiques. Dans le quatrième chapitre sera développée une étude portant sur les propriétés thermodynamiques d'agrégats d'eau protonés. Le dernier chapitre portera sur l'étude de la réaction de recombinaison entre l'hydrogène et le monoxyde de carbone à la surface d'agrégats d'eau. Enfin, nous présenterons les conclusions de ces travaux ainsi qu'un certain nombre de perspectives à la fin de ce manuscrit.

Méthodes et outils de modélisation

Méthodes et outils de modélisation

I. Calcul de la structure électronique

La chimie a tout d'abord été une science expérimentale. Ainsi, historiquement, tous les processus chimiques étudiés et les théories développées l'ont été au travers de l'expérience. Cependant, avec le développement de concepts théoriques sur la structure de la matière et grâce aux développements récents dans le domaine de la technologie informatique, s'est développée une nouvelle tendance dans la recherche chimique : *la chimie théorique*. De nos jours, la modélisation des propriétés physico-chimiques et l'étude de la réactivité des espèces chimiques prend une part importante dans la recherche en science de la matière, et le rôle de ces études devient de plus en plus fondamental.

Dans cette section, nous allons donner une brève description des fondements théoriques des méthodes et des approches qui ont été utilisées au cours de ce travail.

I.1 Équation de Schrödinger, hamiltonien moléculaire et approximations

Le comportement d'un système moléculaire peut être décrit par l'équation de Schrödinger :

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

Cette équation décrit l'évolution dans l'espace et le temps de la fonction d'onde notée $\Psi(t, \mathbf{R}, \mathbf{r})$, où \mathbf{R} désigne les coordonnées des noyaux et \mathbf{r} désigne les coordonnées des électrons. $\hat{\mathcal{H}}$ est l'opérateur de Hamilton correspondant à l'énergie totale du système. Si l'hamiltonien est indépendant du temps, il est alors possible de séparer les variables spatiales et temporelles, on obtient alors l'équation de Schrödinger indépendante du temps [38] :

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \mathcal{E}\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (1.2)$$

où \mathcal{E} est l'énergie totale du système. Dans cette équation, la fonction $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ dépend à la fois des degrés de liberté nucléaires \mathbf{R} et électroniques \mathbf{r} .

Dans un système moléculaire constitué de K noyaux et de N électrons interagissant comme

des particules chargées électriquement, l'opérateur de Hamilton a la forme suivante :

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} \quad (1.3)$$

où $\hat{T}_n = - \sum_{\alpha=1}^K \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2$ est l'opérateur énergie cinétique des noyaux α ;

$\hat{T}_e = - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2$ est l'opérateur énergie cinétique des électrons i ;

$\hat{V}_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^K \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_{\alpha\beta}|}$ est l'opérateur énergie potentielle d'interaction entre noyaux α et β ;

$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|r_{ij}|}$ est l'opérateur énergie potentielle d'interaction entre les électrons i et j ;

$\hat{V}_{en} = - \sum_{\alpha=1}^K \sum_{i=1}^N \frac{Z_\alpha e^2}{|R_{\alpha i}|}$ est l'opérateur énergie potentielle d'interaction entre les noyaux α et les électrons i .

Pour simplifier l'écriture de cette équation, il est commode d'utiliser le système d'unités atomiques, dans lequel :

- $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C est l'unité atomique de charge (charge d'un proton),
- $m = 9,109 \cdot 10^{-31}$ kg est l'unité atomique de masse (masse d'un électron),
- $\hbar = 1,055 \cdot 10^{-34}$ J·s est l'unité atomique d'action quantique appelée “*constante de Plank réduite*”.

L'équation 1.2 prend alors la forme suivante :

$$\left\{ - \sum_{\alpha=1}^K \frac{1}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^K \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|R_{\alpha\beta}|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|r_{ij}|} - \sum_{\alpha=1}^K \sum_{i=1}^N \frac{Z_\alpha}{|R_{\alpha i}|} \right\} \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \mathcal{E} \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (1.4)$$

Malheureusement, les termes d'interaction électrons-noyaux (\hat{V}_{en}) et électrons-électrons (\hat{V}_{ee}) rendent impossible la résolution analytique exacte de cette équation. En effet, l'obtention de solutions analytiques exactes de l'équation de Schrödinger moléculaire nécessite de pouvoir séparer les variables ce qui n'est possible que dans les cas les plus simples de systèmes à un noyau et un électron, c'est-à-dire les atomes hydrogénoïdes. Pour les espèces moléculaires, même les systèmes les plus simples tels que la molécule d'hydrogène ionisée H_2^+ n'admettent pas de solution analytique exacte. Pour cette dernière, sous certaines approximations, une résolution analytique de l'équation de Schrödinger est possible. Elle implique des développements complexes en série entière et des relations de récurrence [39, 40]. Une résolution numérique de ce problème est également possible [41]. Cependant, la complexité mathématique de telles résolutions va croître avec le nombre de degrés de liberté du système. Ainsi, dans le cas général de molécules polyatomiques et polyélectroniques, il faut recourir à des approximations. La première d'entre elles se base sur la différence des masses entre noyaux et électrons. En effet, la masse du proton étant bien supérieure à celle de l'électron ($\frac{m_p}{m_e} \approx 1836$), les énergies cinétiques classiques des deux types de particules sont très différentes ($T_n \ll T_e$). Cette asymétrie permet un découplage hiérarchique des mouvements électroniques et nucléaires. L'*approximation*

de *Born-Oppenheimer* consiste à supposer dans un premier temps que les noyaux sont fixes par rapport aux mouvements des électrons.

En appliquant cette approximation, il est ainsi possible de négliger dans un premier temps l'opérateur énergie cinétique des noyaux \hat{T}_n de l'hamiltonien total (voir équation 1.3) ce qui conduit à l'hamiltonien électronique \hat{H} :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} \quad (1.5)$$

Dans ce cas, l'opérateur énergie potentielle d'interaction entre noyaux \hat{V}_{nn} devient un opérateur constant vis-à-vis des degrés de liberté électroniques (il peut ainsi être omis de l'équation 1.5) et l'énergie potentielle associée est une constante. L'approximation de Born-Oppenheimer permet ainsi de réduire le problème total à la résolution d'une équation purement électronique pour un jeu de positions atomiques donné (c'est-à-dire que les positions des noyaux sont traitées comme des paramètres du problème) :

$$\hat{H}\Phi^{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = E\Phi^{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \quad (1.6)$$

où $\Phi^{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ et E désigne respectivement la fonction d'onde et la valeur propre associée à cette fonction pour un état électronique donné. Dans ce cas, \mathbf{R} est un paramètre. Cette équation, qui détermine l'état du système électronique pour chaque configuration fixe des noyaux est l'*équation électronique*.

La fonction d'onde nucléaire, $\chi(\mathbf{R})$, associée aux électrons dans l'état électronique $\Phi^{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ peut être obtenue dans un deuxième temps en exprimant la fonction d'onde totale $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ comme un produit simple :

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \Phi^{\mathbf{R}}(\mathbf{r})\chi(\mathbf{R}) \quad (1.7)$$

Il convient également de souligner une caractéristique importante des fonctions d'onde, qui est appelée la condition de normalisation :

$$\int_{\mathbf{r}} \int_{\mathbf{R}} \Psi^*(\mathbf{R}, \mathbf{r})\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})d\mathbf{R}d\mathbf{r} = 1 = \langle \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) | \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \rangle \quad (1.8)$$

$$\int_{\mathbf{r}} \Phi^{\mathbf{R}*}(\mathbf{r})\Phi^{\mathbf{R}}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = 1 = \langle \Phi^{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) | \Phi^{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \rangle \quad (1.9)$$

$$\int_{\mathbf{R}} \chi^*(\mathbf{R})\chi(\mathbf{R})d\mathbf{R} = 1 = \langle \chi(\mathbf{R}) | \chi(\mathbf{R}) \rangle \quad (1.10)$$

Cette condition montre que la probabilité de trouver le système dans tout l'espace est égale à un. Ici, nous avons utilisé la notation $\langle A|B \rangle$, connue sous le nom de notation de Dirac. Elle permet, entre autres choses, de simplifier l'écriture des intégrales. Ci-dessous, nous noterons Φ la fonction d'onde $\Phi^{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ pour simplifier les notations.

L'*équation nucléaire* dans l'approximation adiabatique peut alors être obtenue en substituant la fonction d'onde définie dans l'équation 1.7 dans l'équation 1.4 et en multipliant cette équation 1.4 par Φ^* à gauche. En intégrant l'équation obtenue sur les variables électroniques, on obtient :

$$E(\mathbf{R})\chi(\mathbf{R}) + \langle \Phi | \hat{T}_n | \Phi \chi(\mathbf{R}) \rangle = \mathcal{E}\chi(\mathbf{R}) \quad (1.11)$$

Le second terme de l'équation 1.11 peut s'écrire comme la somme de trois termes :

$$\langle \Phi | \hat{T}_n | \Phi \chi(\mathbf{R}) \rangle = \langle \Phi | \Phi \rangle \hat{T}_n \chi(\mathbf{R}) + \chi(\mathbf{R}) \langle \Phi | \hat{T}_n | \Phi \rangle - \sum_{\alpha=1}^K \frac{1}{M_\alpha} \langle \Phi | \nabla_\alpha \Phi \rangle \nabla_\alpha \chi(\mathbf{R}) \quad (1.12)$$

En tenant compte de l'égalité suivante :

$$\nabla_\alpha \langle \Phi | \Phi \rangle = \langle \nabla_\alpha \Phi | \Phi \rangle + \langle \Phi | \nabla_\alpha \Phi \rangle = 2 \langle \Phi | \nabla_\alpha \Phi \rangle = 0 \quad (1.13)$$

le dernier terme de l'équation 1.12 disparaît. Donc, l'équation 1.11 peut être re-écrite comme suit :

$$(\hat{T}_n + E(\mathbf{R}) + \langle \Phi | \hat{T}_n | \Phi \rangle) \chi(\mathbf{R}) = \mathcal{E} \chi(\mathbf{R}) \quad (1.14)$$

En 1927, Born et Oppenheimer ont supposé que l'intégrale $\langle \Phi | \hat{T}_n | \Phi \rangle$ ne dépend que faiblement des coordonnées nucléaires, de sorte qu'elle peut être négligée [42]. Ainsi, l'approximation de Born-Oppenheimer permet de décrire le mouvement des noyaux dans le potentiel correspondant à un état électronique adiabatique par l'équation suivante :

$$(\hat{T}_n + E(\mathbf{R})) \chi(\mathbf{R}) = \mathcal{E} \chi(\mathbf{R}) \quad (1.15)$$

Cette approximation est largement utilisée dans la plupart des études portant sur l'état fondamental mais également sur celles portant sur les états excités. Elle est essentiellement valable tant que les états électroniques restent bien séparés énergétiquement. Dans les cas critiques, très fréquents pour les états excités, il faut sortir de l'approximation de Born-Oppenheimer et considérer des combinaisons linéaires de produits de fonctions électro-nucléaires. Les fonctions adiabatiques électroniques deviennent alors une base de représentation, dite base adiabatique.

1.2 Méthodes fondées sur la fonction d'onde

Ayant obtenu une formulation découplée des équations électroniques et nucléaires, nous allons maintenant aborder la résolution du problème électronique défini par l'équation 1.6. Malgré les simplifications apportées par l'approximation de Born-Oppenheimer, le terme d'interaction électrons-électrons rend impossible la résolution exacte. Une large variété d'approximations ont été proposées pour obtenir des solutions approchées de la fonction d'onde électronique exacte. Chacune de ces approximations est à la base d'une ou plusieurs approches de calcul, chacune d'entre elles présentant des avantages et des inconvénients qui lui sont propres. Dans cette section, nous allons présenter la première catégorie de méthodes utilisée au cours de ce travail de thèse et qui est fondée sur la fonction d'onde.

I.2.1 Méthodes Hartree-Fock et post-Hartree-Fock

Méthode Hartree-Fock. Dans l'atome, tous les électrons sont en interaction les uns avec les autres, ce qui ne permet pas de les décrire individuellement. Dans la pratique, on va cependant considérer que cela est possible, c'est *l'approximation monoélectronique* ou *l'approximation des électrons indépendants*. Elle revient à supposer que chaque électron est dans un état stationnaire dans lequel il ressent le champ de tous les autres électrons et noyaux. Ces états sont décrits par des fonctions d'onde monoélectroniques appelées *spinorbitales* et notée $\phi_i(\mathbf{r}_i, \sigma_i)$ (où i est un index d'électron). Si les N électrons du système sont indépendants, on peut écrire la fonction d'onde électronique totale comme un produit des spinorbitales :

$$\Phi = \prod_{i=1}^N \phi_i(\mathbf{r}_i, \sigma_i) \quad (1.16)$$

où les $\mathbf{r}_i = \{\mathbf{x}_i, \mathbf{y}_i, \mathbf{z}_i\}$ sont les coordonnées électroniques spatiales et les σ_i sont les coordonnées de spin.

Pour prendre en compte l'interaction entre les électrons, on utilise *le principe de l'identité des particules*, selon lequel dans un système deux électrons ne peuvent se trouver dans le même état.

Les électrons étant des fermions, ils obéissent au principe d'indiscernabilité. En 1929, pour respecter ce principe, et en s'appuyant pour cela sur les travaux de Heisenberg et Dirac [43, 44], Slater a proposé une expression de la fonction d'onde d'un système polyfermionique sous la forme d'un produit antisymétrique de N fonctions d'onde monoélectroniques (spinorbitales $\phi_j(\mathbf{r}_i, \sigma_i)$, où les indices i et j correspondent aux index de l'électron et de l'orbitale, c'est-à-dire l'électron i est décrit par l'orbitale j) linéairement indépendantes [45] :

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \mathbf{r}_2, \sigma_2, \dots, \mathbf{r}_i, \sigma_i, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N) = \quad (1.17)$$

$$\frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1, \sigma_1) & \phi_2(\mathbf{r}_1, \sigma_1) & \dots & \phi_j(\mathbf{r}_1, \sigma_1) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_1, \sigma_1) \\ \phi_1(\mathbf{r}_2, \sigma_2) & \phi_2(\mathbf{r}_2, \sigma_2) & \dots & \phi_j(\mathbf{r}_2, \sigma_2) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_2, \sigma_2) \\ & & & \vdots & & \\ \phi_1(\mathbf{r}_i, \sigma_i) & \phi_2(\mathbf{r}_i, \sigma_i) & \dots & \phi_j(\mathbf{r}_i, \sigma_i) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_i, \sigma_i) \\ & & & \vdots & & \\ \phi_1(\mathbf{r}_N, \sigma_N) & \phi_2(\mathbf{r}_N, \sigma_N) & \dots & \phi_j(\mathbf{r}_N, \sigma_N) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_N, \sigma_N) \end{vmatrix}$$

Cette représentation de la fonction d'onde est appelée *le déterminant de Slater*. Ainsi, contrairement à la fonction 1.16, le déterminant de Slater contient explicitement l'indiscernabilité des électrons. Cette formulation mathématique de la fonction d'onde totale est donc l'expression la plus simple qui permette de satisfaire la condition d'antisymétrie lors de l'échange de deux fermions et par suite le principe de Pauli.

La minimisation de la valeur moyenne de l'hamiltonien polyélectronique sur ce déterminant

par rapport aux spinorbitales $\phi_i(\mathbf{r}_i, \sigma_i)$ conduit à un système d'équations intégral-différentielles couplées appelées *équations de Hartree-Fock* :

$$\hat{F}\phi_i(\mathbf{r}_i, \sigma_i) = \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} \phi_j(\mathbf{r}_i, \sigma_i) \quad (1.18)$$

où les ϵ_{ij} sont les éléments de la matrice des énergies orbitales, \hat{F} est l'opérateur de Fock. Dans le cas d'atomes et de molécules, il a la forme suivante :

$$\hat{F} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \hat{V}_{en}(\mathbf{r}_i) + \sum_{j=1}^N (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \quad (1.19)$$

Le premier terme correspond à l'opérateur énergie cinétique de l'électron i . Le deuxième opérateur décrit l'interaction électrostatique entre cet électron et les noyaux. L'*opérateur coulombien* \hat{J}_j , aussi appelé terme de Hartree, décrit le potentiel moyen créé par les N-1 autres électrons sur l'électron i . Finalement, l'*opérateur d'échange* \hat{K}_j , aussi appelé terme d'échange, est la contribution due à l'antisymétrie de la fonction d'onde totale.

Revenons aux équations 1.18. Ces équations peuvent être simplifiées en faisant une transformation unitaire des orbitales qui conduit à une forme diagonale de la matrice $[\epsilon]$. Pour cela, il existe une matrice unitaire \mathbf{U} qui conduit à une forme diagonale de la matrice $[\epsilon]$ par rotation des spinorbitales :

$$\begin{aligned} \mathbf{U}^+[\phi] &= [\tilde{\phi}] \\ \mathbf{U}^+[\epsilon]\mathbf{U} &= [\tilde{\epsilon}] \end{aligned} \quad (1.20)$$

où $[\tilde{\epsilon}]$ est une matrice diagonale.

Après ces transformations les équations de Hartree-Fock 1.18 prennent la forme canonique :

$$\hat{F}\tilde{\phi}_i(\mathbf{r}_i, \sigma_i) = \tilde{\epsilon}_i \tilde{\phi}_i(\mathbf{r}_i, \sigma_i) \quad (1.21)$$

où $\tilde{\phi}_i(\mathbf{r}_i, \sigma_i)$ et $\tilde{\epsilon}_i$ sont respectivement les spinorbitales canoniques et les énergies orbitales correspondantes. Pour simplifier les notations, nous désignerons par ϕ_i et ϵ_i les quantités canoniques.

Considérons plus en détails la signification de l'énergie ϵ_i . Cette énergie est la valeur moyenne de l'opérateur de Fock sur les fonctions monoélectroniques :

$$\epsilon_i = \langle \phi_i | \hat{F} | \phi_i \rangle = \langle \phi_i | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}_{en} + \sum_{j=1}^N (\hat{J}_j - \hat{K}_j) | \phi_i \rangle \quad (1.22)$$

où les deux premiers termes décrivent l'énergie de l'électron qui se déplace dans le champ des noyaux fixes :

$$\langle \phi_i | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}_{en} | \phi_i \rangle \quad (1.23)$$

et les deux termes suivants sont respectivement les intégrales coulombienne et d'échange :

$$\langle \phi_i | \hat{J}_j | \phi_i \rangle = \langle \phi_i \phi_j | \phi_i \phi_j \rangle = J_{ij} \quad (1.24)$$

$$\langle \phi_i | \hat{K}_j | \phi_i \rangle = \langle \phi_i \phi_j | \phi_j \phi_i \rangle = K_{ij} \quad (1.25)$$

Ainsi, l'énergie orbitalaire ϵ_i est donnée par :

$$\epsilon_i = \langle \phi_i | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}_{en} | \phi_i \rangle + \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.26)$$

Notons que l'énergie totale du système n'est pas égale à la somme des énergies orbitales :

$$E = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}_{en} | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.27)$$

$$\sum_{i=1}^N \epsilon_i = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}_{en} | \phi_i \rangle + \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.28)$$

On peut constater que la différence est égale à $\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij})$. Dans la somme des énergies orbitales, la contribution de l'interaction de chaque électron avec tous les autres est prise en compte deux fois on a donc une erreur de double comptage. Le coefficient $\frac{1}{2}$ dans l'expression de E corrige ce double comptage.

La méthode de Hartree-Fock (HF) a eu un succès remarquable dans le développement du traitement de la structure électronique en chimie quantique et en théorie de la matière condensée. Toutefois, elle ne prend pas en compte les fluctuations et la corrélation des mouvements électroniques par rapport à la solution de champ moyen (sauf pour les paires d'électrons de même spin au travers de l'interaction d'échange). L'énergie de corrélation E_c est définie comme la différence entre l'énergie exacte d'un système, E , et l'énergie de HF, E_{HF} :

$$E_c = E - E_{\text{HF}} \quad (1.29)$$

L'énergie HF d'un système est donc toujours supérieure à l'énergie exacte de ce système. L'ordre de grandeur de l'énergie de corrélation peut être estimée en considérant les énergies exacte et HF pour l'atome d'hélium. L'énergie exacte vaut -2,86168 a.u. tandis que l'énergie HF vaut -2,90372 a.u. Ainsi, dans ce cas simple à 2 électrons, l'énergie de corrélation vaut 26,0 kcal.mol⁻¹. Cette valeur est de l'ordre de grandeur de certaines énergies de liaison chimique. Il est très important de prendre en compte l'énergie de corrélation pour décrire les systèmes chimiques réels.

Méthode Möller-Plesset. L'une des méthodes les plus simples de calcul de la corrélation électronique pour l'état fondamental est *la théorie de Möller-Plesset* (MP) [46]. Il s'agit d'un cas particulier de la théorie des perturbations stationnaires également connue sous le nom de *théorie des perturbations de Rayleigh-Schrödinger* (RS) [38]. Un rappel de cette théorie est donné ci-dessous ainsi que sa formulation Möller-Plesset qui repose sur un choix particulier de l'opérateur de perturbation. Pour illustrer ces méthodes, nous prendrons l'exemple d'un

système à couches fermées.

La théorie des perturbations est une procédure dans laquelle les fonctions propres et les valeurs propres de l'hamiltonien non-perturbé \hat{H}^0 sont connectées par un opérateur de perturbation aux valeurs correspondantes de l'hamiltonien perturbé $\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda\hat{V}$ [47]. Pour trouver les valeurs propres E_n et les états propres Φ_n (où n désigne un état quantique du système) de l'hamiltonien perturbé, les énergies et les fonctions d'onde sont développées en une série de puissances du paramètre λ :

$$\Phi_n = \Phi_n^0 + \lambda\Phi_n^1 + \lambda^2\Phi_n^2 + \dots \quad (1.30)$$

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots \quad (1.31)$$

Les fonctions Φ_n^i et les énergies correspondantes E_n^i représentent les corrections d'ordre i par rapport au paramètre λ .

En substituant ces expressions dans l'équation de Schrödinger, $\hat{H}\Phi_n = E_n\Phi_n$, nous obtenons :

$$\begin{aligned} (\hat{H}^0 + \lambda\hat{V})(\Phi_n^0 + \lambda\Phi_n^1 + \lambda^2\Phi_n^2 + \dots) = \\ (E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots)(\Phi_n^0 + \lambda\Phi_n^1 + \lambda^2\Phi_n^2 + \dots) \end{aligned} \quad (1.32)$$

En collectant les termes du même ordre par rapport à λ , on obtient la séquence d'équations suivante :

$$\begin{aligned} \hat{H}^0\Phi_n^0 &= E_n^0\Phi_n^0, \\ \hat{H}^0\Phi_n^1 + \hat{V}\Phi_n^0 &= E_n^0\Phi_n^1 + E_n^1\Phi_n^0, \\ \hat{H}^0\Phi_n^2 + \hat{V}\Phi_n^1 &= E_n^0\Phi_n^2 + E_n^1\Phi_n^1 + E_n^2\Phi_n^0 \end{aligned} \quad (1.33)$$

En résolvant l'ensemble de ces équations, on peut exprimer les corrections de d'ordre i par les termes de plus petit ordre. Ainsi, en connaissant les termes d'ordre zéro (donc pour l'hamiltonien non-perturbé), les corrections de la fonction d'onde et de l'énergie peuvent être obtenues à n'importe quel ordre. Ci-dessous, nous donnons les expressions correspondantes pour les ordres

un et deux :

$$E_n^1 = \langle \Phi_n^0 | \hat{V} | \Phi_n^0 \rangle \quad (1.34)$$

$$\Phi_n^1 = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \Phi_m^0 | \hat{V} | \Phi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0} \Phi_m^0 \quad (1.35)$$

$$E_n^2 = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \Phi_m^0 | \hat{V} | \Phi_n^0 \rangle|^2}{E_n^0 - E_m^0} \quad (1.36)$$

$$\begin{aligned} \Phi_n^2 = & \sum_{m \neq n} \sum_{l \neq n} \frac{\langle \Phi_m^0 | \hat{V} | \Phi_l^0 \rangle \langle \Phi_l^0 | \hat{V} | \Phi_n^0 \rangle}{(E_n^0 - E_m^0)(E_n^0 - E_l^0)} \Phi_m^0 - \sum_{m \neq n} \frac{\langle \Phi_n^0 | \hat{V} | \Phi_n^0 \rangle \langle \Phi_m^0 | \hat{V} | \Phi_n^0 \rangle}{(E_n^0 - E_m^0)^2} \Phi_m^0 - \\ & \frac{1}{2} \Phi_n^0 \sum_{m \neq n} \frac{\langle \Phi_n^0 | \hat{V} | \Phi_m^0 \rangle \langle \Phi_m^0 | \hat{V} | \Phi_n^0 \rangle}{(E_n^0 - E_m^0)^2} \Phi_m^0 \end{aligned} \quad (1.37)$$

Comme nous l'avons montré précédemment, la résolution des équations de Fock conduit à une solution approchée de l'équation de Schrödinger qui ne prend pas en compte l'effet de la corrélation électronique. En utilisant la méthode des perturbations de Rayleigh-Schrödinger avec l'hamiltonien de Hartree-Fock comme opérateur non-perturbé, il est possible d'obtenir les corrections perturbatives. C'est cette approche qui est utilisée dans la théorie des perturbations Möller-Plesset. L'hamiltonien d'ordre zéro est l'opérateur de Fock $\hat{H}^0 = \hat{F}$ et l'énergie d'ordre zéro est l'énergie Hartree-Fock. En prenant en compte que la perturbation \hat{V} est égale $\hat{V} = \hat{H} - \hat{H}^0$ (si $\lambda = 1$), la correction de l'énergie au premier ordre devient :

$$E_n^1 = \langle \Phi_n^0 | \hat{V} | \Phi_n^0 \rangle = \langle \Phi_n^0 | \hat{H} | \Phi_n^0 \rangle - E_{HF} \quad (1.38)$$

Ensuite, on peut également obtenir les corrections aux ordres supérieurs.

Méthode Coupled Cluster. Une autre méthode pour prendre en compte l'effet de corrélation est la théorie "*Coupled Cluster*" [48]. Elle consiste à générer la fonction d'onde polyélectronique au moyen d'un opérateur exponentiel agissant sur un déterminant de référence. La fonction d'onde s'exprime alors comme :

$$\Phi = e^{\hat{T}} \Phi_0 \quad (1.39)$$

\hat{T} est un opérateur d'excitation et Φ_0 un déterminant de Slater construit habituellement à partir des orbitales moléculaires Hartree-Fock.

L'opérateur d'excitation s'exprime comme une combinaison linéaire de simple, double, triple, ..., jusqu'à N excitations pour un système contenant N électrons :

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots + \hat{T}_N \quad (1.40)$$

où

$$\begin{aligned}\hat{T}_1\Phi_0 &= \sum_i \sum_a^{occ\ virt} t_i^a \Phi_i^a, \\ \hat{T}_2\Phi_0 &= \sum_{i>j} \sum_{a>b}^{occ\ virt} t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab}, \\ &etc.\end{aligned}\tag{1.41}$$

Les coefficients t_i^a , t_{ij}^{ab} sont les amplitudes. A chaque ordre, l'opérateur $hatT$ est additif lorsque les fragments se découpent :

$$hatT\left(\sum_A A\right) = \sum_A hatT(A)\tag{1.42}$$

car les excitations interfragment ne contribuent plus. L'énergie est donc additive à chaque ordre d'excitation. L'opérateur exponentiel est défini par le développement suivant :

$$\begin{aligned}e^{\hat{T}} &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\hat{T}^N}{N!} = hat1 + hatT + \frac{1}{2}hatT^2 + \frac{1}{3!}hatT^3 + \dots = \\ &hat1 + \hat{T}_1 + \left(\hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2\right) + \left(\hat{T}_3 + \hat{T}_1\hat{T}_2 + \frac{1}{6}\hat{T}_1^3\right) + \dots\end{aligned}\tag{1.43}$$

Il n'y a qu'une seule façon d'obtenir une excitation simple, \hat{T}_1 , mais deux façons de générer des excitations doubles : soit avec une double excitation pure, \hat{T}_2 , soit comme le produit de deux excitations simples $\hat{T}_1\hat{T}_1 = \hat{T}_2^1$. On peut définir un opérateur pour chaque ordre d'excitation :

$$\begin{aligned}\hat{C}_1 &= \hat{T}_1, & \text{excitations simples,} \\ \hat{C}_2 &= \hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2, & \text{excitations doubles,} \\ \hat{C}_3 &= \hat{T}_3 + \hat{T}_1\hat{T}_2 + \frac{1}{6}\hat{T}_1^3, & \text{excitations triples,} \\ & & etc.\end{aligned}\tag{1.44}$$

et réécrire l'opérateur exponentiel sous la forme suivante :

$$e^{\hat{T}} = \hat{1} + \hat{C}_1 + \hat{C}_2 + \hat{C}_3 + \dots\tag{1.45}$$

L'équation de Schrödinger devient alors :

$$\langle\Phi_0|\hat{H}_N|(\hat{1} + \hat{C}_1 + \hat{C}_2 + \hat{C}_3 + \dots)\Phi_0\rangle = E_c\langle\Phi_0|(\hat{1} + \hat{C}_1 + \hat{C}_2 + \hat{C}_3 + \dots)\Phi_0\rangle\tag{1.46}$$

où $\hat{H}_N = \hat{H} - E_0$ et $E_c = E - E_0$ est l'énergie de la corrélation.

En utilisant la définition de \hat{H}_N (qui implique que $\langle\Phi_0|\hat{H}_N|\Phi_0\rangle = 0$), le fait que Φ_0 est un déterminant Hartree-Fock, le théorème de Brillouin (qui implique que $\langle\Phi_0|\hat{H}_N|\hat{C}_1\Phi_0\rangle = 0$) et les règles de Slater et Condon, il résulte que seul le terme d'excitation double à gauche et celui

d'excitation zéro à droite sont non-nuls. Cela conduit à l'expression de E_c suivante :

$$E_c = \langle \Phi_0 | \hat{H}_N | \hat{C}_2 \Phi_0 \rangle \quad (1.47)$$

Ainsi, on obtient les expressions pour l'énergie de corrélation et des amplitudes t_i^a , t_{ij}^{ab} etc. en projetant sur les déterminants Φ_0 , Φ_i^a , Φ_{ij}^{ab} , ...

$$\langle \Phi_0 | \hat{H} - E_0 | (1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2) \Phi_0 \rangle = E_c \quad (1.48)$$

$$\langle \Phi_i^a | \hat{H} - E_0 | (\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} (\hat{T}_1^2 + 2\hat{T}_2\hat{T}_1) + \frac{1}{3!} \hat{T}_1^3) \Phi_0 \rangle = t_i^a E_c \quad (1.49)$$

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} - E_0 | (\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} (\hat{T}_1^2 + \hat{T}_2^2 + 2\hat{T}_2\hat{T}_1) + \frac{1}{3!} (\hat{T}_1^3 + 3\hat{T}_1^2\hat{T}_2) + \frac{1}{4!} \hat{T}_1^4) \Phi_0 \rangle = t_{ij}^{ab} E_c \quad (1.50)$$

ceci permet définit un système d'équations couplées pour les amplitudes. Les versions CCSD(T) ou CCSDT(Q) opèrent un traitement, perturbatif des triples et quadruples excitations, respectivement.

Autres méthodes. En plus des méthodes présentées, d'autres méthodes post Hartree-Fock existent : CI (Configuration Interaction), MCSCF (Multi-Configurational SCF), MRCI (Multi-Reference CI), CASCI (CI de l'Espace Actif Complet), CASPT2 (CASCI complété par un traitement perturbatif multiréférence), etc. Ces approches ont cependant un coût de calcul très élevé quand le nombre N d'électrons du système augmente. Par exemple, ce coût est $N!$ pour la méthode CI.

1.2.2 Notions sur la théorie des interactions intermoléculaires

Une grande partie des travaux de cette thèse porte sur les agrégats moléculaires. Ce sont des systèmes stables mais liés par des interactions en général plus faibles que les interactions covalentes ou de transfert de charge. La théorie des interactions intermoléculaires est basée sur un formalisme quantique utilisant la fonction d'onde et la théorie des perturbations. Cette section a pour objectif de donner un bref aperçu de la description théorique des interactions intermoléculaires, notamment des contributions électrostatiques multipolaires, des forces de polarisation et des forces de dispersion. Ces contributions sont de plus longue portée que les interactions covalentes et sont souvent appelées contributions à longues distances. Cependant, elles interviennent également aux courtes distances mais sont écrantées et compensées par d'autres contributions, notamment la répulsion de Pauli liée au recouvrement des densités de valence des électrons des deux molécules.

L'hamiltonien électronique d'un système de deux molécules A et B interagissant peut s'exprimer comme la somme des hamiltoniens de chaque molécule plus un opérateur spécifique de leur interaction [49] :

$$\hat{H}^{AB} = \hat{H}^A + \hat{H}^B + \hat{V} \quad (1.51)$$

Deux voies permettent d'aborder le problème des interactions intermoléculaires :

- **La première est la méthode dite de la “Supermolécule”**, qui consiste à déterminer l'énergie d'interaction à partir de calculs équivalents sur les sous-systèmes et sur le système complet :

$$\Delta E = E^{AB} - E^A - E^B \quad (1.52)$$

Cette méthode est de loin la plus utilisée. Cependant, l'énergie d'interaction est alors obtenue comme une différence entre énergies totales, c'est-à-dire des valeurs souvent grandes devant la différence recherchée. Il est donc important de s'assurer que les erreurs sur chaque terme ne viennent pas bruyier le résultat. Il est par conséquent essentiel dans ce type d'approche d'utiliser des méthodes “*size-consistantes*”, comme par exemple les méthodes Möller-Plesset ou Coupled Clusters présentées plus haut.

- **La seconde approche** consiste à partir des états propres Φ^A et Φ^B et des énergies E^A et E^B (des états fondamental et excités) qui satisfont l'équation de Schrödinger stationnaire des molécules isolées, supposés connus et à traiter l'opérateur V comme une perturbation. L'opérateur \hat{V} est défini comme :

$$\hat{V} = - \sum_{\alpha=1}^{n_A} \sum_{j=1}^{N_B} \frac{Z_\alpha}{r_{\alpha j}} - \sum_{\beta=1}^{N_B} \sum_{i=1}^{N_A} \frac{Z_\beta}{r_{\beta i}} + \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{n_B} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\alpha=1}^{n_A} \sum_{\beta=1}^{n_B} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} \quad (1.53)$$

où les index α et β correspondent aux noyaux des molécules A et B, et les index i et j aux électrons de ces deux mêmes molécules. Les fonctions propres d'ordre zéro du système total sont les produits des fonctions propres respectives des systèmes isolés, antisymétrisées par rapport aux permutations intersystèmes. A distance finie, ces produits ne sont pas orthogonaux ni normés. A l'ordre un, l'expression de l'énergie est :

$$E_0^{AB} = E_0^A + E_0^B \frac{\langle \mathcal{A}\Phi^A\Phi^B | \hat{V} | \mathcal{A}\Phi^A\Phi^B \rangle}{\langle \mathcal{A}\Phi^A\Phi^B | \mathcal{A}\Phi^A\Phi^B \rangle} \quad (1.54)$$

Par rapport à la théorie des perturbations “longue distance” qui ne tient pas compte de l'interaction d'échange, l'antisymétrisation apporte des corrections dont les termes sont proportionnels aux carrés des recouvrements entre orbitales moléculaires. A courte distance, ces termes engendrent la répulsion d'échange (ou répulsion de Pauli). A longue distance, le recouvrement diminue de façon exponentielle et les termes d'échange peuvent être négligés. Il est commode d'introduire les distributions de densité électronique des molécules A et B :

$$\begin{aligned} \rho^A(i) &= N_A \int |\Phi^A(1\dots i\dots N_A)|^2 dV^{(i)}, \\ \rho^B(j) &= N_B \int |\Phi^B(1\dots j\dots N_B)|^2 dV^{(j)} \end{aligned} \quad (1.55)$$

où $dV^{(i)}$ est l'élément de volume de l'espace de configuration de tous les électrons de la molécule A, sauf i . N_A est le facteur intégrant qui est équivalent au nombre d'électrons

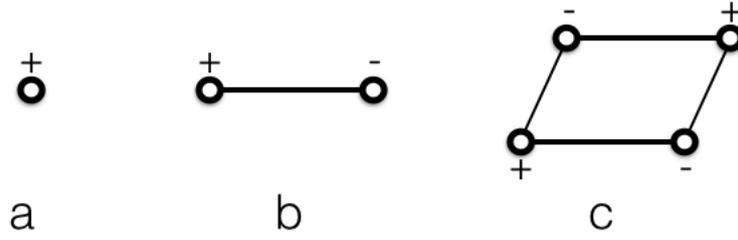


Figure 1.1 – Multipôles : (a) charge ponctuelle (ordre zéro), (b) dipôle (ordre un) et (c) quadrupôle (ordre deux)

dans la molécule A et qui assure la conservation de la charge électrique après l'intégration. L'énergie d'interaction des deux distributions de charges des molécules A et B s'écrit :

$$E^{AB} = - \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int \rho^B(j) \frac{1}{r_{\alpha j}} dV_j - \sum_{\beta} Z_{\beta} \int \rho^A(i) \frac{1}{r_{\beta i}} dV_i + \int \rho^A(i) \rho^B(j) \frac{1}{r_{ij}} dV_i dV_j + \sum_{\alpha, \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha \beta}} \quad (1.56)$$

Les deux premiers termes de l'expression 1.56 décrivent la force d'attraction des noyaux d'une molécule par le nuage électronique d'une autre, le troisième terme est l'énergie répulsive des nuages électroniques et le dernier terme est l'énergie de répulsion nucléaire. Puisqu'à longue distance les nuages de charge des molécules ne se recouvrent pas, l'énergie d'interaction électrostatique peut être représentée comme la somme des premiers termes du développement en série de Taylor de l'équation 1.56 en puissances de $1/R$. Ce développement est basé sur l'introduction des moments multipolaires des distributions de charges. Ci-dessous, nous examinons de plus près le concept de multipôles.

Multipôles. Les multipôles sont des configurations de charges ponctuelles (voir Figure 1.1). Les exemples les plus simples sont *la charge ponctuelle* ou multipôle d'ordre zéro (voir Figure 1.1a); *le dipôle* ou multipôle du 1^{er} ordre (deux charges égales, de signes opposés) (voir Figure 1.1b); *le quadrupôle* ou multipôle du 2^{eme} ordre (quatre charges de valeurs absolues identiques, disposées aux sommets d'un parallélogramme) (voir Figure 1.1c).

Le potentiel électrostatique du système de charges à des distances supérieures à la taille des sous-systèmes, peut être représenté comme une série faisant intervenir les moments multipolaires. Les premiers termes de cette série en puissances de \mathbf{r}_i/\mathbf{R} en coordonnées cartésiennes en un point caractérisé par le vecteur \mathbf{R} , ont la forme [49] :

$$\varphi(\mathbf{R}) = \sum_i \frac{q_i}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_i|} = \frac{q}{R} + \frac{\mathbf{d} \cdot \mathbf{R}}{R^3} + \sum_{\alpha, \beta} Q_{\alpha, \beta} \frac{X_{\alpha} X_{\beta}}{R^5} + \dots \quad (1.57)$$

où q_i et q ($q = \sum_i q_i$) sont respectivement les charges ponctuelle et totale du système, \mathbf{d} est le vecteur moment dipolaire ($\mathbf{d} = \sum_i q_i \mathbf{r}_i$), $Q_{\alpha, \beta}$ est le tenseur du moment quadripolaire, X_{α} sont les composantes cartésiennes de \mathbf{R} ($\alpha = x, y, z$).

Le premier terme de l'équation 1.57 correspond au cas où le système de charges est remplacé par une charge ponctuelle unique. Les deuxième et troisième termes sont déterminés par les moments dipolaire et quadripolaire.

L'énergie d'interaction électrostatique entre les deux systèmes A et B s'exprime comme :

$$V_{AB} = \sum_{i \in A} q_i \varphi_B(\mathbf{r}_i) \quad (1.58)$$

où $\varphi_B(\mathbf{r}_i)$ est le potentiel créé par les charges du système B aux points où se trouvent les charges du système A. Si les systèmes sont éloignés les uns des autres, le potentiel $\varphi_B(\mathbf{r}_i)$ à l'intérieur de l'espace occupé par le système A est faible. Dans ce cas, en utilisant le développement de $\varphi_B(\mathbf{r}_i)$ en puissances de \mathbf{r}_i , l'énergie devient :

$$\varphi_B(\mathbf{r}_i) = \varphi_B(0) + \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial \varphi_B}{\partial x_{\alpha}} \right)_0 x_{i\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \left(\frac{\partial^2 \varphi_B}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} \right)_0 x_{i\alpha} x_{i\beta} \quad (1.59)$$

où les $x_{i\alpha}$ sont les composantes cartésiennes du vecteur \mathbf{r}_i .

Si l'on substitue l'équation 1.59 dans l'équation 1.58 (nous ne donnerons pas les détails de ce calcul), nous trouvons les termes des interactions multipolaires. Pour chaque terme, la dépendance à la distance est déterminée par la dérivé correspondante de la série 1.57. Les premières contributions sont présentées dans le Tableau 1.1.

Tableau 1.1 – Dépendance à la distance des interactions multipolaires.

	Monopôle	Dipôle	Quadripôle
Monopôle	$1/R$	$1/R^2$	$1/R^3$
Dipôle	$1/R^2$	$1/R^3$	$1/R^4$
Quadripôle	$1/R^3$	$1/R^4$	$1/R^5$

Différentes contributions d'interaction multipôle-multipôle existent pour différents types de molécules en interaction. Par exemple, entre des molécules polaires, l'interaction dipôle-dipôle est proportionnelle à $1/R^3$. Dans le cas de molécules diatomiques homonucléaires, l'interaction électrostatique est décrite par un terme d'interaction quadripôle-quadripôle en $1/R^5$.

La polarisation. Les nuages électroniques des molécules agissent l'un sur l'autre et sont polarisables. Le déplacement des densités électroniques engendre des forces regroupées sous le nom général de polarisation. Ces forces apparaissent à partir du second ordre de perturbation. Dans la suite de cette illustration, nous négligerons l'échange.

$$E_{\text{pol.}} = - \sum_{n,m} \frac{|\langle \Phi_n^A \Phi_m^B | \hat{V} | \Phi_0^A \Phi_0^B \rangle|^2}{(E_n^A - E_0^A) + (E_m^B - E_0^B)} = E_{\text{ind.}} + E_{\text{disp.}} \quad (1.60)$$

Ici, Φ_n^A et Φ_m^B sont des états excités des molécules A et B, caractérisés respectivement par n et m .

Les contributions au second ordre peuvent être séparées en deux termes suivant la localisation des excitations. Si l'excitation concerne une seule molécule ($m > 0$ et $n = 0$), on obtient la contribution d'*induction* qui correspond au changement de densité électronique de la molécule A induite par le champ produit par la molécule B , ou la contribution symétrique ($m = 0$ et $n > 0$) du changement de la densité de B induite par A .

$$E_{\text{ind.}} = - \sum_{m \neq 0} \frac{|\langle \Phi_0^A \Phi_m^B | \hat{V} | \Phi_0^A \Phi_0^B \rangle|^2}{E_m^B - E_0^B} - \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle \Phi_n^A \Phi_0^B | \hat{V} | \Phi_0^A \Phi_0^B \rangle|^2}{E_n^A - E_0^A} \quad (1.61)$$

L'induction est une contribution qui existe dans un modèle classique.

Si deux molécules sont simultanément excitées ($m > 0$ et $n > 0$), on obtient la contribution de *dispersion* (ou *contribution de London*), qui fait apparaître l'interaction entre des dipôles induits fluctuants sur A et B :

$$E_{\text{disp.}} = - \sum_{n, m \neq 0} \frac{|\langle \Phi_n^A \Phi_m^B | \hat{V} | \Phi_0^A \Phi_0^B \rangle|^2}{(E_n^A - E_0^A) + (E_m^B - E_0^B)}. \quad (1.62)$$

La dispersion est une contribution purement quantique.

Les contributions d'induction et de dispersion sont toujours négatives et engendrent donc des forces attractives.

L'approximation multipolaire des distributions de transition permet de développer les contributions de second ordre sous forme de séries multipolaires. En négligeant l'échange, la première contribution à l'induction est celle entre un dipôle de transition et une charge (si l'une des molécules est chargée) donc en $1/R^4$. Si le système n'est pas chargé, le premier terme sera de type dipôle-dipôle, donc en $1/R^8$. La première contribution à la dispersion résulte de l'interaction entre les dipôles de transition sur A et B et est donc en $1/R^6$. Ces formes en $1/R^4$ pour l'induction et en $1/R^6$ pour la dispersion sont souvent utilisées pour améliorer empiriquement les théories dans lesquelles ces termes ne sont pas explicitement calculés. C'est le cas par exemple de l'interaction de dispersion en DFT pour des fonctionnelles LDA et GGA.

1.3 Méthodes fondées sur la densité

Les méthodes de la fonction d'onde, telles que MP2 ou CC, donnent des résultats très précis et permettent d'obtenir des caractéristiques structurales et énergétiques de molécules et de petits agrégats. Cependant, le gros désavantage de ces méthodes est leurs coûts de calcul élevés. Ainsi, la taille des systèmes moléculaires que l'on peut traiter est limitée (jusqu'à 10–20 atomes pour CC par exemple). Ainsi, est apparu le besoin de développer des méthodes plus efficaces qui donnent des résultats précis et en même temps qui permettent de traiter des grands systèmes.

En 1920, Thomas et Fermi ont proposé un nouveau modèle de calcul de l'énergie de l'atome [50, 51]. Ce modèle allait permettre de développer une vision nouvelle du calcul de la structure électronique des systèmes chimiques. Dans leur premiers travaux, Thomas et Fermi proposaient

d'exprimer l'énergie de l'atome comme la somme de l'énergie cinétique de ses électrons, cette dernière se présentant sous forme d'une fonctionnelle de la densité électronique, et des énergies potentielles d'interaction des électrons avec le noyau et des électrons entre eux.

Cependant, ce premier modèle ne tenait pas compte de l'interaction d'échange et ne donnait pas de résultat satisfaisant pour les molécules. En 1928, Dirac tenta d'affiner ce modèle en ajoutant un terme décrivant l'interaction d'échange qu'il exprima sous la forme d'une fonctionnelle de la densité électronique [52]. Malgré ces efforts, le modèle de Thomas-Fermi-Dirac n'a pas conduit à des résultats satisfaisants pour deux raisons principales : la corrélation électronique n'était pas prise en compte et la forme de la fonctionnelle d'énergie cinétique était beaucoup trop sommaire.

1.3.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La vraie révolution dans la voie ouverte par Thomas et Fermi a été réalisée par Hohenberg et Kohn qui ont apporté une base théorique solide aux développements méthodologiques fondés sur la densité électronique. C'est grâce à ces développements que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour *Density Functional Theory* en anglais) a acquis son statut actuel pour l'étude de la structure électronique [53]. La formulation proposée par Hohenberg et Kohn est applicable à tout système de particules en interaction évoluant sous l'action d'un potentiel externe et repose sur deux théorèmes fondateurs qui furent énoncés et démontrés en 1964. Dans ce qui suit, nous considérons que le potentiel extérieur est indépendant du temps et correspond au potentiel d'interaction électrons-noyaux. De plus, nous nous placerons dans l'approximation de Born-Oppenheimer pour ne résoudre qu'une équation de Schrödinger électronique.

Avant de décrire les dispositions fondamentales du formalisme de Hohenberg et Kohn, introduisons quelques notations. $n(\mathbf{r})$ désignera la densité électronique totale, $n_f(\mathbf{r})$ est la densité électronique de l'état fondamental, $E[n(\mathbf{r})]$ est l'énergie totale du système qui s'exprime comme une fonctionnelle de la densité $n(\mathbf{r})$ et E_0 est l'énergie de l'état fondamental, c'est-à-dire la valeur minimale de la fonctionnelle $E[n(\mathbf{r})]$.

Premier théorème de Hohenberg et Kohn. Pour tout système électronique en interaction et soumis à un potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$, il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$ et la densité totale $n_f(\mathbf{r})$ du système dans son état fondamental. Ceci implique qu'il existe une fonctionnelle universelle $E[n(\mathbf{r})]$ reliant l'énergie E_0 du système à la densité électronique de son état fondamental $n_f(\mathbf{r})$ valide pour tout potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$. Cela signifie également que toutes les propriétés du système à l'état fondamental peuvent être complètement déterminées si l'on connaît sa densité électronique.

Second théorème de Hohenberg et Kohn. Il s'agit d'un théorème variationnel sur la densité électronique. Pour chaque potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$ particulier, l'énergie E_0 de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise la fonctionnelle de l'énergie en fonction des variations de la densité électronique associée. Cette énergie minimale correspond alors à la densité exacte $n_f(\mathbf{r})$ de l'état fondamental.

À partir des théorèmes de Hohenberg et Kohn on peut écrire une fonctionnelle de l'énergie

totale du système comme une somme de l'énergie cinétique des électrons $T[n(\mathbf{r})]$, et de l'énergie d'interaction électronique $V_{ee}[n(\mathbf{r})]$:

$$E[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + V_{ee}[n(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (1.63)$$

le dernier terme exprime l'interaction coulombienne entre les électrons et les noyaux.

Pour déterminer l'énergie de l'état fondamental à partir de cette équation, on peut appliquer le principe des variations par rapport à $n(\mathbf{r})$. Pour ce faire, il faut connaître la forme de $T[n(\mathbf{r})]$ et $V_{ee}[n(\mathbf{r})]$.

I.3.2 Formalisme de Kohn-Sham

Le problème de la théorie de Hohenberg et Kohn réside dans l'impossibilité d'exprimer les termes $T[n(\mathbf{r})]$ et $V_{ee}[n(\mathbf{r})]$ pour un système de particules en interaction. Pour résoudre cette question, Kohn et Sham ont d'abord proposé d'examiner le problème d'électrons sans interactions, donc parfaitement indépendants, uniquement soumis au potentiel $V_{ext}(\mathbf{r})$ [54]. Pour un tel système imaginaire, la densité totale se développe de manière unique sous la forme :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.64)$$

où les $\phi_i(\mathbf{r})$ sont des fonctions d'onde monoélectroniques, également appelées orbitales de Kohn-Sham, qui constituent la fonction d'onde polyélectronique représentée par un déterminant de Slater.

L'énergie totale du système selon Kohn et Sham s'écrit comme suit :

$$E[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (1.65)$$

où $T_s[n(\mathbf{r})]$ est l'énergie cinétique des électrons non-interagissants et $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ est appelée fonctionnelle d'échange-corrélation et permet de lier le système réel (les électrons en interaction) et imaginaire (les électrons sans interaction). Cette fonctionnelle est définie comme :

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] - T_s[n(\mathbf{r})] + V_{ee}[n(\mathbf{r})] - \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (1.66)$$

La minimisation de l'énergie du système par rapport aux orbitales de Kohn-Sham sous la contrainte de conservation du nombre total de particules conduit aux équations dites de Kohn-Sham :

$$\hat{H}^{KS} \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (1.67)$$

où l'hamiltonien de Kohn-Sham, \hat{H}^{KS} , s'écrit :

$$\hat{H}^{KS} = \frac{\delta E[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (1.68)$$

où le premier terme est le potentiel d'énergie cinétique des électrons, le second terme est le potentiel de Hartree (noté $V_H(\mathbf{r})$), le troisième terme est le potentiel externe et le dernier terme est le potentiel d'échange-corrélation (noté $V_{xc}(\mathbf{r})$).

I.3.3 Fonctionnelle d'échange-corrélation

Jusqu'à ce point, la fonctionnelle d'échange-corrélation n'a pas été définie. Nous discutons ci-dessous les différentes formes utilisées.

Le problème majeur de la théorie de la fonctionnelle de la densité, telle que nous venons de la présenter, est que l'expression exacte du potentiel d'échange-corrélation reste inconnue. Il faut donc lui donner une forme mathématique approchée et pour cela faire des approximations. Au fil des années, de très nombreuses fonctionnelles ont été proposées. Bien qu'elles soient toutes différentes, il est possible de les regrouper par familles en fonction de spécificités communes. Parmi les plus connues, on notera :

- les fonctionnelles LDA pour *Local Density Approximation* en anglais,
- les fonctionnelles GGA pour *Generalized Gradient Approximation* en anglais,
- les fonctionnelles meta-GGA,
- les fonctionnelles hybrides.

Fonctionnelles LDA. Il s'agit de la première approximation de $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ proposée [54]. Elle est basée sur la description du gaz homogène d'électrons pour lequel l'expression analytique de l'énergie d'échange $\varepsilon_x^{hom}(n(\mathbf{r}))$ par électron est connue. L'énergie de corrélation $\varepsilon_c^{hom}(n(\mathbf{r}))$ par électron de ce même gaz peut être calculée pour différentes densités en utilisant des approches numériques. Une expression analytique paramétrée pour $\varepsilon_c^{hom}(n(\mathbf{r}))$ peut ensuite être formulée comme celle de Perdew et Zunger basée sur les simulations Monte-Carlo quantiques de Ceperley et Alder [55, 56]. On obtient ainsi l'expression suivante pour la fonctionnelle d'échange-corrélation :

$$E_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int [\varepsilon_x^{hom}(n(\mathbf{r})) + \varepsilon_c^{hom}(n(\mathbf{r}))]n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (1.69)$$

On parle ici d'approximation de la densité locale puisque cette expression peut être évaluée indépendamment en chaque point de l'espace si $n(\mathbf{r})$ est connue en ce point. Cette formulation locale de $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ est une restriction sévère puisqu'il est admis que la fonctionnelle est en réalité purement non-locale, c'est-à-dire que son évaluation en un point donné dépend de la valeur de $n(\mathbf{r})$ en tous points de l'espace. De plus, étant donné que l'échange est traité de façon approximative, une part non-négligeable de "*self-interaction*" contribue à l'énergie totale calculée. Malgré cette simplification, l'approximation LDA fournit des résultats raisonnables, en particulier pour les solides et les métaux où l'hypothèse d'une répartition homogène des électrons est plus justifiable.

Une formulation applicable aux systèmes polarisés a également été proposée. L'approximation de la densité de spin locale ou LSDA (*Local Spin Density Approximation* en anglais) est

donnée par [57] :

$$E_{xc}^{LSDA}[n(\mathbf{r})] = \int [\varepsilon_x^{hom}(n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})) + \varepsilon_c^{hom}(n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r}))]n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (1.70)$$

où $n^\uparrow(\mathbf{r})$ et $n^\downarrow(\mathbf{r})$ représentent respectivement les densités de spin “up” et “down”. Dans le cas d’un système polarisé, seul le potentiel d’échange-corrélation de l’équation Kohn-Sham dépend du spin des électrons.

Fonctionnelles GGA. Pour les systèmes atomiques ou moléculaires ainsi que pour des densités qui varient rapidement dans l’espace, l’hypothèse d’une densité électronique uniforme devient obsolète et l’approximation LDA est non applicable. Par exemple, les énergies de liaison dans les molécules sont généralement surestimées par cette approximation. Pour résoudre ce problème, une nouvelle famille de fonctionnelles (les fonctionnelles GGA) qui comprend une contribution du gradient de la densité électronique $\nabla n(\mathbf{r})$ a été développée [54, 58, 59] sous la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[n(\mathbf{r})] = \int [\varepsilon_x(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) + \varepsilon_c(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))]n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (1.71)$$

La construction de ces fonctionnelles est moins évidente que pour l’approximation LDA. En effet, la correction au gradient qu’elles apportent dépend des conditions aux limites utilisées pour satisfaire les propriétés physiques désirées. Une part d’empirisme supplémentaire est donc introduite.

Du fait des nombreuses contraintes physiques potentiellement applicables, diverses fonctionnelles GGA existent. Parmi elles, on notera en particulier la fonctionnelle de Perdew, Burke et Enzerhof (PBE) [60, 61]. Cette fonctionnelle a montré de très bonnes performances pour le calcul de différentes propriétés pour divers systèmes chimiques, en particulier pour les solides [62, 63, 64, 65, 66].

Fonctionnelles hybrides. Cette génération de fonctionnelle a tout d’abord été proposée par Becke en 1993 [67, 68]. L’idée principale est que pour un système non-corrélé, l’énergie HF est exacte alors que pour un système très corrélé, une énergie LDA ou GGA est plus appropriée. Ces deux états sont alors connectés par un continuum de systèmes réels partiellement corrélés et de densité identique. Cette connexion est décrite par la formule de connexion adiabatique :

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = \int_0^1 E_{xc}[n(\mathbf{r})]\lambda d\lambda \quad (1.72)$$

où $\lambda = 0$ correspond au cas non-corrélé et $\lambda = 1$ au cas entièrement corrélé. L’utilisation d’une fonctionnelle hybride, c’est-à-dire une fonctionnelle qui inclut une part d’énergie d’échange HF dans les fonctionnelles qui viennent d’être décrites, semble intéressante. Les fonctionnelles LDA et/ou GGA utilisées ainsi que la quantité d’échange HF à faire intervenir sont des paramètres *a priori* ajustables.

Différentes approches de construction existent et se distinguent notamment par le nombre de

paramètres ajustables, par exemple, les fonctionnelles à trois paramètres ajustables [67, 68, 69] :

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = E_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] + a_0(E_{HF}^x - E_{LDA}^x) + a_x E_{GGA}^x + a_c E_{GGA}^c \quad (1.73)$$

Parmi elles, on notera en particulier la fonctionnelle B3LYP qui a été utilisée au cours de ce travail de thèse [70]. Elle est basée sur les corrections d'échange et de corrélation de Becke (B) et de Lee, Yang et Parr (LYP) avec les paramètres a_0 , a_x et a_c déterminés de manière à reproduire un ensemble de propriétés pour un jeu de molécules le plus large possible.

Les fonctionnelles hybrides fournissent des résultats de qualité supérieure à ceux fournis par des fonctionnelles LDA et GGA pour l'étude des propriétés moléculaires.

1.4 Représentation pratique des orbitales moléculaires

Dans les calculs de type fonction d'onde et théorie de la fonctionnelle de la densité, il faut pouvoir représenter les orbitales moléculaires (OM). Dans la plupart des cas, une base de fonctions de forme analytique connue est utilisée et les OM sont alors exprimées comme une combinaison linéaire de ces fonctions. Les poids ou coefficients de ces combinaisons linéaires deviennent ainsi les inconnues à déterminer.

Dans les approches de type combinaison linéaire d'orbitales atomiques (CLOA) développée par Slater [71], les fonctions de base utilisées sont très proches des orbitales atomiques (OA), c'est-à-dire des solutions analytiques exactes de l'équation de Schrödinger pour les atomes hydrogénoïdes. Ces fonctions, de forme bien déterminée, sont légèrement simplifiées. En particulier, leur partie polynomiale est modifiée de manière à supprimer la structure nodale de leur partie radiale, ce qui conduit aux orbitales de Slater dont l'expression est la suivante :

$$\chi_{\zeta nlm}(r, \theta, \phi) = N Y_{lm}(\theta, \phi) r^{n^*-1} e^{-\zeta r} \quad (1.74)$$

où r est la distance entre l'électron et le noyau, N est un facteur de normalisation, les $Y_{lm}(\theta, \phi)$ sont les harmoniques sphériques, n^* est un nombre quantique équivalent au nombre quantique principal de l'électron dans l'atome d'hydrogène et qui est déterminé de façon empirique. Des valeurs de ces nombres quantiques équivalents sont présentées dans le Tableau 1.2. Enfin, ζ est un exposant dont une valeur indicative moyenne est donnée par la formule $\zeta = \frac{Z-s}{n^*}$ pour une charge du noyau égale à Z et une constante d'écrantage s .

Certains logiciels de chimie quantique utilisent des ensembles de fonctions de type Slater analogues aux orbitales de type Slater (*Slater Type Orbitals* ou STO en anglais), mais avec des exposants variables choisis pour minimiser l'énergie totale. Le fait que le produit de deux orbitales de type Slater portées par des atomes distincts est difficile à exprimer, a amené à développer d'autres approches.

En 1950, Boys a proposé d'utiliser des bases de fonctions gaussiennes à la place des orbitales de type de Slater dans le cadre du calcul de la structure électronique [72]. Bien que ces dernières aient une origine plus physique puisqu'elles dérivent des solutions analytiques exactes

Tableau 1.2 – Correspondance entre nombre quantique principal n et nombre quantique équivalent n^* .

n	1	2	3	4	5	6
n^*	1,0	2,0	3,0	3,7	4,0	4,2

de l'équation de Schrödinger pour les atomes hydrogénoïdes, les fonctions de base gaussiennes sont numériquement plus pratiques à manipuler. En effet, le théorème du produit gaussien qui assure que le produit de deux fonctions gaussiennes centrées sur deux atomes différents est une gaussienne centrée sur un point sur l'axe qui les connecte, permet de simplifier un grand nombre de calculs où interviennent des produits de fonctions de base. L'expression de ces fonctions est donnée par :

$$\chi_{\zeta nlm}(r, \theta, \phi) = NY_{lm}(\theta, \phi)r^{n^*-1}e^{-\zeta r^2} \quad (1.75)$$

Plusieurs fonctions gaussiennes doivent être utilisées par OA du système chimique considéré. Cet ensemble de fonctions constitue ce que l'on appelle la base. Les bases les plus simples sont les bases de type *STO-nG* [73]. Il s'agit de bases minimales car chaque OA du système est représentés par une fonction unique qui est elle même constituée de n orbitales gaussiennes dites primitives ajustées de manière à correspondre au mieux à une orbitale de type de Slater. n varie généralement entre 2 et 6. Dans la plupart des liaisons chimiques, ce sont les électrons de valence qui participent à la liaison. Compte tenu de ce fait, il est courant de représenter les orbitales atomiques de valence par plus d'une fonction de base, chacune d'entre elles étant composée d'une combinaison linéaire bien déterminée de fonctions gaussiennes primitives. Les bases comprenant des fonctions multiples correspondant à chaque orbitale atomique de valence, sont appelées bases de valence *double*, *triple* ou *quadruple zeta*. D'autres bases, dites "*à valence séparée*" (ou *split valence* en anglais), ont été proposées. On notera en particulier les bases de type X-YZg proposées par l'équipe de Pople [74]. Dans cette notation, qui correspond à une base double zéta, X représente le nombre de gaussiennes primitives utilisé pour décrire chaque orbitale atomique de cœur. Y et Z indiquent que les orbitales de valence sont décomposées chacune en deux fonctions, la première étant elle-même une combinaison linéaire de Y fonctions gaussiennes primitives, la deuxième une combinaison linéaire de Z fonctions gaussiennes primitives. Des exemples classiques de bases de ce type sont *3-21g*, *6-31g*, *6-311g*.

En plus de ces fonctions de base, une description précise de la structure électronique de certaines espèces requiert des fonctions supplémentaires qui sont de deux types :

- **Fonctions de polarisation.** Les orbitales atomiques de type s , p , d et f d'atomes isolés sont correctement décrites à l'aide des bases précédentes. Cependant, lors de la formation de liaisons, les atomes se rapprochent et leur densité électronique subit un effet de polarisation qui déforme les orbitales atomiques. Cette déformation peut se comprendre en termes d'hybridation des OA. Par exemple, les orbitales s s'hybrident avec les orbitales p , les orbitales p avec les d . Pour tenir compte de cette hybridation des OA, il faut utiliser des fonctions de base supplémentaires appelées fonctions de

polarisation. Un astérisque (*) à la fin de la dénomination d'une base indique qu'elle contient des orbitales de polarisation de type p , par exemple dans $6-31g^*$. Un double astérisque (**) signifie que des fonctions de polarisation d ont été prises en compte en plus des orbitales p , par exemple dans $6-311g^{**}$.

- **Fonctions diffuses.** Si l'on s'intéresse aux anions ou aux états excités, il est nécessaire d'ajouter des fonctions diffuses. Ce sont des fonctions de base gaussiennes très peu profondes, qui représentent plus précisément les "queue" des orbitales atomiques. Les fonctions diffuses supplémentaires sont disponibles pour les bases à valence séparée. Un (+) signifie que sont prises en compte les orbitales p , alors que les signes (++) les orbitales s et p , par exemple, $3-21+G$, $6-311++G$.

Plus récemment, des bases dites à "*corrélacion consistante polarisée*" (*correlation consistent polarized basis sets*) ont été développées par Dunning *et al.* [75] et sont devenues largement employées. La dénomination de ces bases commence par cc-p pour *correlation consistent polarized*. Elles peuvent être de type double, triple, quadruple voire quintuple ζ pour les orbitales de valence et incluent successivement des couches de fonctions de la polarisation et la corrélation de plus en plus grandes (d, f, g, etc.) qui permettent la convergence de l'énergie de corrélation électronique vers la limite de base complète. Ces bases peuvent être augmentées par ajout de fonctions diffuses, on obtient alors des bases de type aug-cc-pVDZ par exemple.

1.5 La théorie "Density-Functional based Tight-Binding"

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une méthode qui donne des résultats généralement précis et qui permet d'obtenir des caractéristiques structurales et énergétiques de molécules et d'agrégats de taille allant jusqu'à quelques dizaines voire la centaine d'atomes. L'avantage principal de cette méthode par rapport aux méthodes basées sur la fonction d'onde est son efficacité de calcul. Toutefois, lorsque l'on souhaite étudier des changements configurationnels, des propriétés thermodynamiques ou les aspects dynamiques de la réactivité, la vitesse de calcul de la DFT ne suffit plus. En effet, pour réaliser des simulations de dynamique moléculaire avec un échantillonnage statistique suffisant des conditions initiales ou bien propager des trajectoires suffisamment longues, il est nécessaire de simplifier davantage la méthode de calcul de la structure électronique, afin de réduire le temps de calcul pour chaque configuration visitée.

Les méthodes de type Hückel (en chimie) ou Tight-Binding (TB) (en physique de la matière condensée) ont été des outils phénoménologiques conceptuels très féconds mais surtout qualitatifs [76, 77, 78]. L'objectif de ces approches est un calcul simplifié de la structure électronique en utilisant un ensemble approximatif de fonctions d'onde basé sur la superposition des fonctions d'onde des atomes isolés. Foulkes et Haydock ont montré que ces approches pouvaient être dérivées de la méthode DFT [79]. Plus tard, Seifert, Porezag et Frauenheim ont utilisé des idées similaires pour proposer une façon systématique de construire les paramètres de liaisons fortes (tight binding) à partir de calculs DFT [80].

I.5.1 Linéarisation

Pour comprendre comment cela est réalisé en pratique, revenons à l'expression de l'énergie électronique d'un système dans le cadre du formalisme de Kohn-Sham. L'énergie de l'équation 1.65 peut être réécrite en termes des orbitales de Kohn-Sham 1.64 comme suit :

$$E[n(\mathbf{r})] = \sum_i^{occ} \langle \phi_i | -\frac{\Delta}{2} + V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' | \phi_i \rangle - + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (1.76)$$

La dérivation de la méthode ‘‘Density-Functional based Tight-Binding’’ (DFTB) consiste à exprimer la densité de l'état fondamental $n_f(\mathbf{r})$ comme la somme d'une densité de référence $n_0(\mathbf{r})$ et de sa fluctuation $\delta n(\mathbf{r})$ [79]. Pour appliquer ce concept au système des particules, on réécrit l'énergie totale afin de transformer les éléments principaux de matrice. Pour simplifier les équations qui suivent, on notera $E[n(\mathbf{r})] = E$, $V_{ext}(\mathbf{r}) = V_{ext}$, $\int d\mathbf{r} \rightarrow \int$, $\int d\mathbf{r}' \rightarrow \int'$, $n(\mathbf{r}) \rightarrow n$, $n(\mathbf{r}') \rightarrow n'$:

$$E = \sum_i^{occ} \langle \phi_i | -\frac{\Delta}{2} + V_{ext} + \int' \frac{n'_0}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{xc}[n_0] | \phi_i \rangle - \quad (1.77)$$

$$\frac{1}{2} \int \int' \frac{n'_0(n_0 + \delta n)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \int V_{xc}[n_0](n_0 + \delta n)$$

$$+ \frac{1}{2} \int \int' \frac{\delta n'(n_0 + \delta n)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[n_0 + \delta n]$$

Après avoir exprimé l'énergie d'échange-corrélation en fonction de la densité de référence (par un développement de Taylor sur E_{xc}) nous obtenons l'énergie totale au second ordre par rapport aux fluctuations de la densité. Il est important de voir que les termes linéaires en δn s'éliminent quel que soit n_0 :

$$E = \underbrace{\sum_i^{occ} \langle \phi_i | \hat{H}^{DFTB} | \phi_i \rangle}_{E_{band}} + \underbrace{\frac{1}{2} \int \int' \left(\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \left. \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta n \delta n'} \right|_{n_0} \right) \delta n \delta n'}_{E_{2nd}} - \quad (1.78)$$

$$\underbrace{\frac{1}{2} \int \int' \frac{n'_0 n_0}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \int V_{xc}[n_0] n_0 + E_{xc}[n_0]}_{E_{rep}}$$

L'énergie totale du système dans le cadre de la méthode DFTB est la somme des trois termes principaux : l'énergie de liaison forte (E_{band}), l'énergie du second ordre (E_{2nd}), qui décrit les interactions coulombiennes aux longues distances et l'énergie répulsive (E_{rep}). Ce développement de l'énergie par rapport à la densité pose les bases de la méthode DFTB qui se décline ensuite en deux versions principales :

- NCC-DFTB (Non-self-Consistent Charge DFTB) : on néglige l'énergie du second ordre, c'est à dire que l'énergie du système est calculée comme $E = E_{band} + E_{rep}$,
- SCC-DFTB (Self-Consistent Charge DFTB) : on garde les trois termes, et l'énergie du système est calculée comme $E = E_{band} + E_{2nd} + E_{rep}$.

Dans ces deux versions, et comme dans toute approche de type TB, seuls les électrons de valence sont considérés. Ceci permet bien évidemment un gain significatif en efficacité de calcul, qualitativement analogue à l'usage des pseudopotentiels dans les calculs *ab initio* WF ou DFT.

I.5.2 L'énergie des liaisons fortes

Pour trouver l'énergie minimale du système, tous les termes de l'équation 1.78 doivent être définis. Ci-dessous, nous considérons de manière plus détaillée comment déterminer l'énergie des liaisons fortes dans la méthode DFTB.

On a :

$$E_{\text{band}} = \sum_i^{\text{occ}} \langle \phi_i | \hat{H}^{DFTB} | \phi_i \rangle \quad (1.79)$$

Ici, les orbitales de Kohn-Sham ϕ_i et l'hamiltonian \hat{H}^{DFTB} pas encore définis.

Dans cette approche, les orbitales moléculaires ϕ_i sont exprimées comme une somme de fonctions atomiques ϕ_ν avec les coefficients $c_{\nu i}$ dans l'approximation CLOA :

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_\nu c_{\nu i} \phi_\nu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha) \quad (1.80)$$

où ces orbitales atomiques sont utilisées dans une représentation de type Slater.

La forme de l'hamiltonien \hat{H}^{DFTB} est similaire à la forme de l'hamiltonien de Kohn-Sham 1.68, avec la différence que ces termes dépendent de n_0 , au lieu de n :

$$\hat{H}^{DFTB} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \int' \frac{n'_0}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{\text{ext}} + V_{xc}[n_0] = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \hat{V}^{DFTB}[n_0] \quad (1.81)$$

où nous avons combiné les trois derniers termes dans l'opérateur $\hat{V}^{DFTB}[n_0]$.

Connaissant la forme de l'hamiltonien, pour deux atomes α et β , pour lesquelles les orbitales atomiques ϕ_μ et ϕ_ν sont définies, on peut trouver les éléments de la matrice de Hamilton correspondant ($H_{\mu\nu}^{DFTB}$) :

$$H_{\mu\nu}^{DFTB} = \langle \phi_\mu | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \hat{V}^{DFTB}[n_0] | \phi_\nu \rangle, \quad \forall \mu \in \alpha, \quad \nu \in \beta \quad (1.82)$$

A cette étape, le problème est que la densité n_0 dont l'opérateur \hat{V}^{DFTB} dépend est la somme des densités centrées sur chacun des atomes du système, à savoir $n_0 = \sum_{\lambda=1}^{N_{\text{at}}} n_0^\lambda$, où N_{at} est le nombre total d'atomes dans le système. Ainsi, on ne peut pas utiliser l'opérateur sous cette forme pour les calculs réels. Pour simplifier la situation, on fait l'approximation, que les éléments hors-diagonaux de $H_{\mu\nu}^{DFTB}$ sont approximés comme des termes à deux centres, c'est-à-dire que les interactions à trois centres et plus sont négligées. Dans ce cas, $\hat{V}^{DFTB} = \hat{V}_\alpha^{DFTB} + \hat{V}_\beta^{DFTB}$. Donc, plusieurs éléments de matrice 1.82 sont négligés. Finalement, on a trois cas ($\mu = \nu$, $\alpha \neq \beta$

et le reste) :

$$H_{\mu\nu}^{DFTB} = \begin{cases} \varepsilon_{\mu}^{\text{atome libre}} & , \text{ si } \mu = \nu \\ \langle \phi_{\mu} | \hat{T} + \hat{V}_{\alpha}^{DFTB} + \hat{V}_{\beta}^{DFTB} | \phi_{\nu} \rangle & , \text{ si } \alpha \neq \beta \\ 0 & , \text{ autrement} \end{cases} \quad (1.83)$$

On voit que les valeurs propres de l'atome libre sont les éléments diagonaux, ce qui garantit une limite correcte pour les atomes isolés.

Ces éléments sont calculés une fois pour chaque paire d'atomes DFT (la fonctionnelle LDA ou PBE d'habitude) et ils sont stockés. Les paramètres de ce fichier sont utilisés dans tous les calculs DFTB. Par exemple, pour décrire une molécule d'eau par la méthode DFTB, tout d'abord il faut trouver et sauvegarder les éléments de la matrice 1.83 par DFT pour les paires H-H, O-O, O-H.

Il est nécessaire de noter, jusqu'à la dernière étape du calcul des éléments de matrice, on n'a pas déterminé la forme explicite de la densité n_0 , de laquelle les opérateurs \hat{V}_{α}^{DFTB} et \hat{V}_{β}^{DFTB} dépendent. À ce stade cette densité n_0 est équivalente à la densité n dans la méthode DFT.

1.5.3 L'énergie du second ordre

On revient à l'équation 1.78 et on considère le second terme, qui est très important à prendre en compte dans les systèmes où les liaisons chimiques sont contrôlées par un délicat équilibre des charges entre les différents atomes, par exemple, dans les systèmes chargés ou dans les semi-conducteurs polaires.

Afin d'inclure les effets associés dans un concept TB, d'abord, on développe δn en contributions atomiques centrées qui décroissent rapidement lorsque les distances interatomiques augmentent. Ainsi, le terme du second ordre de l'équation 1.78 s'écrit comme suit :

$$E_{2\text{nd}} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \int \int' \left[\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta^2 E_{xc}[n]}{\delta n \delta n'} \right] \delta n_{\alpha} \delta n'_{\beta} \quad (1.84)$$

où δn est un analogue de l'expansion de $n_0 = \sum_{\lambda=1}^{N_{\text{at}}} n_0^{\lambda}$ en contributions atomiques centrées.

Pour un atome α , δn_{α} est ensuite développé en série de fonctions radiales F_{00}^{α} et non-angulaires :

$$\delta n_{\alpha} = \Delta q_{\alpha} F_{00}^{\alpha}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|) \quad (1.85)$$

Dans cette expression, la charge totale du système est conservée, c'est à dire que $\sum_{\alpha} \Delta q_{\alpha} F_{00}^{\alpha} = \int \delta n$.

En substituant l'expression 1.85 dans l'équation 1.84, nous obtenons l'expression finale de l'éner-

gie du second ordre :

$$E_{2\text{nd}} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \Delta q_\alpha \Delta q_\beta \gamma_{\alpha\beta} \quad (1.86)$$

Après ces simplifications, pour calculer la valeur de l'énergie de second ordre, il reste à déterminer la fluctuation de charge pour chaque atome Δq_α et le paramètre $\gamma_{\alpha\beta}$ pour chaque paire d'atomes.

Le paramètre $\gamma_{\alpha\beta}$ s'exprime comme suit :

$$\gamma_{\alpha\beta} = \int \int' \Gamma[\mathbf{r}, \mathbf{r}', n_0] \frac{F_{00}^\alpha(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|) F_{00}^\beta(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\beta|)}{4\pi} \quad (1.87)$$

où $\Gamma[\mathbf{r}, \mathbf{r}', n_0]$ rassemble la partie sous les intégrales dans l'équation 1.84.

Cependant, cette forme du calcul n'est pas utilisée dans la pratique en raison de sa complexité. On utilise une approximation simple, qui est basée sur les observations de Pariser en 1956 [81], dans laquelle le paramètre peut être calculé comme une différence entre le potentiel d'ionisation (IP) et l'affinité électronique (AE). Considerons sur un exemple simple d'un atome de carbone à quatre électrons de valence dans un état neutre ($[\text{He}] 2s^2 2p^2$). On écrit les énergies de l'atome chargé négativement (+1 électron), neutre et chargé positivement (-1 électron) sont :

$$\varepsilon_{C^-} = 2\varepsilon_s + 3\varepsilon_p + \frac{1}{2}\gamma_{CC} \quad (1.88)$$

$$\varepsilon_{C^0} = 2\varepsilon_s + 2\varepsilon_p \quad (1.89)$$

$$\varepsilon_{C^+} = 2\varepsilon_s + \varepsilon_p + \frac{1}{2}\gamma_{CC} \quad (1.90)$$

Donc, on a :

$$IP = -\varepsilon_p + \frac{1}{2}\gamma_{CC} \quad (1.91)$$

$$AE = -\varepsilon_p - \frac{1}{2}\gamma_{CC} \quad (1.92)$$

Il est facile de voir que $IP - AE = \gamma_{CC}$. Pour chaque atome α , le paramètre $\gamma_{\alpha\alpha}$ est ainsi lié à la dureté chimique η_α [82] et au paramètre de Hubbard U_α : $\gamma_{\alpha\alpha} = IP - AE = 2\eta_\alpha = U_\alpha$.

Ces paramètres ont déjà été calculés pour chaque paire d'atomes et sont connus dans la littérature. Pour un calcul DFTB, ils sont également écrits à l'avance dans le fichier où les autres paramètres approximés sont stockés.

Revenons à l'équation 1.86. Nous avons déjà déterminé le paramètre γ , nous pouvons donc considérer maintenant les fluctuations de charges. Dans l'approche DFTB, la fluctuation de charge sur l'atome α s'exprime comme la différence de charge sur cet atome entre la molécule considérée, q_α , et isolé, q_α^0 : $\Delta q_\alpha = q_\alpha - q_\alpha^0$. Dans le formalisme original, ces charges sont estimées à partir de l'analyse des charges de Mulliken [83] :

$$q_\alpha = \frac{1}{2} \sum_i^{occ} n_i \sum_{\mu \in \alpha} \sum_{\nu} (c_{\mu i}^* c_{\nu i} S_{\mu\nu} + c_{\nu i}^* c_{\mu i} S_{\nu\mu}). \quad (1.93)$$

où $S_{\mu\nu}$ sont les éléments de la matrice de recouvrement :

$$S_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle \quad \forall \mu \in \alpha, \quad \forall \nu \in \beta \quad (1.94)$$

Ainsi que l'ont proposé Rapacioli et collaborateurs [84], une amélioration de la description des interactions électrostatiques entre agrégats moléculaires peut être obtenue en remplaçant les charges de Mulliken (utilisées dans l'approche SCC-DFTB originale) par d'autres charges plus représentatives de la réalité du système chimique. Au sein de notre équipe de recherche, nous utilisons notamment les charges dites Classe III - Charge Modèle 3 (CM3) [85, 86], définies par :

$$q_\alpha^{CM3} = q_\alpha^{Mull} + \sum_{\alpha' \neq \alpha}^{atoms} [D_{Z_\alpha Z_{\alpha'}} B_{\kappa\kappa'} + C_{Z_\alpha Z_{\alpha'}} B_{\kappa\kappa'}^2], \quad (1.95)$$

où $B_{\kappa\kappa'}$ est l'ordre de liaison de Mayer [87], et $C_{Z_\alpha Z_{\alpha'}}$, $D_{Z_\alpha Z_{\alpha'}}$ sont des paramètres empiriques à déterminer pour chaque paire d'atome. Dans la version de la méthode qui nous avons utilisé $C_{Z_\alpha Z_{\alpha'}}=0$.

1.5.4 Principe variationnel

Maintenant que nous avons une expression pour l'énergie totale de l'équation 1.78, nous pouvons obtenir les équations seculaires de la DFTB, qui sont analogues aux équations 1.67 dites Kohn-Sham en DFT. En appliquant le principe variationnelle, en d'autres termes, en minimisant l'énergie totale du système par rapport aux coefficients $c_{\nu i}$, on a :

$$\sum_{\nu} c_{\nu i} (H_{\mu\nu}^{SCC-DFTB} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) = 0 \quad \forall \mu, i \quad (1.96)$$

Il convient de noter que, puisque on a utilisé l'expression complète de l'énergie, y compris le terme du second ordre, la matrice d'Hamilton a été modifiée :

$$H_{\mu\nu}^{SCC-DFTB} = \underbrace{\langle \phi_\mu | \hat{H}^{DFTB} | \phi_\nu \rangle}_{H_{\mu\nu}^{DFTB}} + \underbrace{\frac{1}{2} S_{\mu\nu} \sum_{\xi} (\gamma_{\alpha\xi} + \gamma_{\beta\xi} \Delta q_{\xi})}_{H_{\mu\nu}^1} \quad (1.97)$$

Les termes $H_{\mu\nu}^{DFTB}$ et $S_{\mu\nu}$ sont identiques aux éléments des matrices du formalisme NCC-DFTB. La correction qui décrit les fluctuations de charge est représentée par une contribution non-diagonale dépendant des charges notée $H_{\mu\nu}^1$.

I.5.5 L'énergie de répulsion

Le dernier terme de l'équation 1.78 a une forme complexe, qui correspond à l'énergie répulsive dans le système. Comme quelques autres paramètres dans la méthode DFTB, cette énergie n'est pas calculée à chaque fois, elle est approximée à l'avance et stockée pour chaque paire d'atomes.

On ne détaille pas ici, mais on peut montrer qu'avec l'approximation TB l'énergie repulsive peut être approximée comme une somme des énergies répulsives pour chaque paire d'atomes :

$$E_{\text{rep}} = \sum_{\alpha, \beta} E_{\text{rep}}(\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta) \quad (1.98)$$

Pour chaque paire d'atomes l'énergie peut être calculée comme la différence entre l'énergie totale du système et les deux premiers termes de l'équation 1.78 :

$$E_{\text{rep}}(\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta) = E_{\text{ref}} - E_{\text{band}} - E_{2\text{nd}} \quad (1.99)$$

où E_{ref} est l'énergie totale du système, calculée par la méthode DFT (avec fonctionnelle LDA ou PBE d'habitude).

I.5.6 Interaction de van der Waals

Pour décrire correctement les énergies de systèmes moléculaires, il faut tenir compte des forces de type van der Waals (dispersion et polarisation). Comme nous l'avons décrit dans la section I.2.2, ces interactions contribuent à l'énergie totale du systèmes à longue distance.

Dans notre étude des agrégats d'eau le terme de dispersion joue un rôle important. La dispersion E_{disp} est ajoutée sous la forme de London [49, 88] :

$$E_{\text{disp}}(\mathbf{R}_{\alpha\beta}) = - \sum_{\alpha < \beta} f(\mathbf{R}_{\alpha\beta}) \frac{C_6^{\alpha\beta}}{(\mathbf{R}_{\alpha\beta}^6)} \quad (1.100)$$

où $f(\mathbf{R}_{\alpha\beta})$ est une fonction de coupure et $C_6^{\alpha\beta}$ est un coefficient empirique, calculé pour chaque paire d'atome [88, 89].

I.5.7 Forces

L'une des principales applications de la méthode DFTB est la dynamique moléculaire, parce qu'elle permet d'accélérer considérablement le calcul de l'énergie du système. Pour exploiter la DFTB en dynamique moléculaire, il est nécessaire de pouvoir calculer les forces interatomiques. Cela peut être fait en différenciant l'expression finale de l'énergie SCC-DFTB par rapport aux coordonnées nucléaires. Ainsi, la force agissant sur l'atome α s'exprime :

$$\mathbf{F}_\alpha = - \sum_i^{\text{occ}} n_i \sum_{\mu\nu} c_{\mu i} c_{\nu i} \left[\frac{\partial H_{\mu\nu}^0}{\partial \mathbf{R}_\alpha} - \left(\varepsilon_i - \frac{H_{\mu\nu}^1}{S_{\mu\nu}} \right) \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \right] - \Delta q_\alpha \sum_\xi^N \frac{\partial \gamma_{\alpha\xi}}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \Delta q_\xi - \frac{\partial E_{\text{rep}}}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \quad (1.101)$$

Il convient de noter que dans le cas de la version NCC-DFTB, les termes correspondant à la dérivée de l'énergie du second ordre disparaissent et l'équation est considérablement simplifiée.

I.5.8 Applications

Porezag *et al.* ont appliqué la méthode NCC-DFTB pour calculer certaines propriétés de molécules contenant du carbone [80]. Ils ont déterminé les géométries d'équilibre d'agrégats de carbone C_2 - C_{10} et C_{60} , les modes de vibration de fullerène C_{60} , les géométries d'équilibre, les énergies d'atomisation et les modes de phonons de molécules d'hydrocarbure simples. Ils ont également déterminé les énergies de réaction typiques de la chimie organique comme $C_2H_n + \frac{8-n}{2} H_2 \longrightarrow 2 CH_4$ (1) et $C_nH_m + k CH_4 \longrightarrow \frac{n+k}{2} C_2H_6$ (2). Ils ont ainsi montré que la méthode NCC-DFTB permet de décrire les géométries d'équilibre avec une erreur inférieure à 5 % par rapport aux calculs *ab initio*. Les propriétés générales des spectres de phonons de C_{60} et des hydrocarbures ont été décrits par NCC-DFTB avec une erreur moyenne de 10 % (dans les deux cas) par rapport aux calculs SCF-LDA et aux données expérimentales, respectivement. Pour les énergies d'atomisation, l'erreur moyenne par rapport aux données expérimentales était de 3,5 kcal.mol⁻¹ et pour les énergies de réaction (1) et (2) 14,3 et 35,2 kcal.mol⁻¹, respectivement. Ces auteurs ont montré que la méthode NCC-DFTB donne des résultats suffisamment bons pour décrire les propriétés des composés de carbone. Plus tard, en collaboration avec Widany et Uhlmann, la gamme de molécules traitées pour tester la méthode NCC-DFTB a été élargie avec l'étude des caractéristiques structurales, des énergies de cohésion et des modes de vibration de BN- H_n (par exemple, H-BN-H et H₂-BN-H₂) et $C_iN_jH_k$ ou encore des systèmes Si et Si-H à plusieurs échelles, allant des petits agrégats jusqu'à l'état solide [90, 91]. La méthode a également été appliquée pour décrire la reconstruction des surfaces de SiC (110), Ge (100), GaAs (110), (100) et (111) [92, 93, 94]. Tous les auteurs ont noté que malgré sa simplicité, la transférabilité de la méthode NCC-DFTB était satisfaisante et sa précision comparable à des méthodes plus sophistiquées et notamment à l'approximation LDA de la DFT. La méthode NCC-DFTB décrit bien la structure polyatomique de systèmes dont la densité électronique ne s'éloigne pas trop des densités atomiques, c'est à dire des densités de référence. Cependant, dans les systèmes où la contribution des charges atomiques joue un rôle important, tels que les semi-conducteurs polaires ou les molécules hétéronucléaires, l'erreur de l'approche NCC-DFTB est considérablement augmentée. Par conséquent, afin d'améliorer le calcul des énergies totales et des forces et ainsi améliorer la transférabilité des potentiels DFTB, les auteurs de cette méthode l'ont étendu en prenant en compte les termes de second ordre qui sont négligés dans la formulation NCC-DFTB.

Afin de vérifier l'applicabilité de la méthode SCC-DFTB pour décrire les molécules organiques, Elstner *et al.* [95] ont l'appliqué pour optimiser les géométries de 63 molécules organiques contenant des liaisons C-C, C-O, C-H, C-N et N-H. Ils ont montré que les écarts absolus par rapport à l'expérience pour les longueurs des liaisons et les angles étaient 0,012 Å et 1,80°, respectivement. Les auteurs ont également calculés les énergies des 36 réactions d'hydrogénation de petites molécules organiques contenant C, O, N et H, et comparés avec l'expérience. Un écart

moyen par rapport à l'expérience était $12,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Toutes ces données se comparent bien à l'expérience, ce qui indique que la méthode SCC-DFTB permet de décrire un grand nombre de molécules organiques. La méthode SCC-DFTB permet également de décrire des molécules et des agrégats inorganiques, comme par exemple, les agrégats d'eau que nous étudions dans cette thèse. Simon *et al.* [96] ont étudié les structures, l'énergétique et la spectroscopie du monomère et du dimère d'eau adsorbés sur coronène ($\text{C}_{24}\text{H}_{12}$). Ces auteurs ont montré que la distance intermoléculaire et l'énergie de dissociation du dimère de l'eau calculées par la méthode SCC-DFTB sont comparables à l'expérience (2,84 par rapport à 2,91 Å et 3,08 par rapport à 3,16 kcal.mol^{-1}). Ainsi, on peut supposer que la méthode SCC-DFTB est également applicable à la description de plus grands agrégats de molécules d'eau, ce qui sera réalisées au cours de ce travail. D'une manière générale, il existe un grand nombre d'études qui démontrent l'applicabilité de la méthode SCC-DFTB dans des directions différentes, telles que, le comportement des agrégats d'eau en matrice d'argon [97], les interactions des molécules organiques avec des agrégats de gaz rare [98], l'étude d'agrégats d'eau adsorbés sur des composés aromatiques polycycliques [99], ou d'agrégats d'eau protonés [100, 101], ou encore les biomolécules [95, 102, 103, 104, 105], etc.

II. *Dynamique moléculaire*

La dynamique moléculaire (DM), dans sa formulation classique, est un des outils essentiels dans le domaine de la modélisation informatique des processus physiques et chimiques à l'échelle atomique. En effet, cette technique, précédée et complétée par des méthodes de la physique statistique telles que les simulations Monte Carlo [106], est l'outil principal utilisé pour l'étude des systèmes caractérisés par un grand nombre de degrés de liberté. Les premiers travaux dans ce domaine furent publiés en 1957 par Alder et Wainwright qui présentèrent des résultats obtenus par ordinateur portant sur l'intégration des équations classiques du mouvement pour un système de sphères dures [107]. Cette nouvelle approche, par la suite nommée "*dynamique moléculaire*", connut un essor extrêmement rapide dans les années qui suivirent. En effet, durant une vingtaine d'années, des travaux successifs portant sur la modélisation de systèmes atomiques [108, 109, 110, 111] puis moléculaires [112, 113, 114, 115] ont été publiés. Ces travaux furent rendus possibles par la mise au point de potentiels d'interaction réalistes qui ont rapidement permis l'étude de systèmes complexes donnant ainsi naissance au concept de "modélisation atomistique". [109, 110, 111, 113, 114, 115] L'intérêt premier de cette approche est de fournir une description au niveau atomique et/ou moléculaire d'espèces et de processus dont la caractérisation expérimentale est limitée. C'est donc une technique qui est souvent couplée à des mesures expérimentales pour en faciliter l'interprétation mais qui possède également un fort potentiel prédictif permettant ainsi de motiver la mise en œuvre d'expériences nouvelles.

De nos jours, le domaine d'application de la DM est extrêmement large puisqu'elle permet, entre autres choses, l'étude de propriétés structurales [116, 117, 118], spectroscopiques [119, 120,

121], thermodynamiques [122, 123, 124], dynamiques [125, 126] (telles que la diffusion [127, 128], la viscosité [129, 130]), la conductivité thermique [131, 132] pour une large variété de systèmes tels que les liquides, les métaux, les semi-conducteurs, les systèmes d'intérêt biologique, les espèces covalentes ou ioniques, les polymères, les cristaux liquides, les agrégats moléculaires et atomiques [133, 134, 135, 136, 137, 138, 139]. De plus, elle ne se limite pas à l'étude de systèmes homogènes mais permet de décrire des équilibres de phases, la relaxation d'états métastables et la dynamique de processus aux interfaces. Enfin elle permet de modéliser des réactions chimiques dans des environnements complexes et des processus se déroulant aussi bien à l'équilibre thermodynamique que des processus hors équilibre.

Dans cette seconde partie, nous présenterons tout d'abord les concepts de base de la dynamique moléculaire et en particulier la manière d'intégrer les équations classiques du mouvement. Dans un second temps, nous parlerons de la façon de présenter le potentiel d'interaction intermoléculaire. Enfin, nous discuterons qui contraignent la température (thermostats).

II.1 Bases de la dynamique moléculaire classique

En *dynamique moléculaire classique*, l'évolution temporelle d'un système d'atomes ou de particules en interaction est décrite par les équations du mouvement de la dynamique newtonienne. La dynamique moléculaire classique diffère donc des approches de *dynamique quantique* dans lesquelles l'évolution temporelle d'un système est décrite par l'équation de Schrödinger dépendante du temps (voir équation 1.1). Parmi elles, on notera par exemple l'approche MCTDH (pour *MultiConfiguration Time-Dependent Hartree* en anglais) [140], DVR (pour *Discrete-Variable Representations* en anglais) [141]. Ces approches, bien que particulièrement précises, ne permettent de traiter qu'un nombre limité de degrés de liberté. Elles ne sont par conséquent pas adaptées aux problématiques qui nous intéressent et ne seront donc pas décrites plus avant. Ainsi, dans la suite, nous utiliserons le terme dynamique moléculaire pour désigner la dynamique moléculaire classique.

II.1.1 Equation de Newton et intégration

Dans la formulation classique de la dynamique moléculaire, chaque particule ou chaque noyau du système (cette différence sera précisée plus bas lorsque nous discuterons du calcul des forces en dynamique moléculaire) est représenté par une masse ponctuelle qui interagit avec toutes les autres particules via un potentiel à définir. La dynamique de N particules ou N atomes est alors décrite en utilisant la deuxième loi de Newton :

$$m_\alpha \ddot{\mathbf{R}}_\alpha = \mathbf{F}_\alpha, \quad \alpha = 1, \dots, N \quad (1.102)$$

où m_α est la masse de l'atome ou de la particule α , $\ddot{\mathbf{R}}_\alpha$ son accélération et \mathbf{F}_α est la force totale agissant sur α . \mathbf{F}_α est définie comme la dérivé de l'énergie potentielle du système par rapport

à la position de α , c'est à dire \mathbf{R}_α :

$$\mathbf{F}_\alpha = -\frac{\partial V(\mathbf{R}_\alpha)}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \quad (1.103)$$

où le potentiel V dépend des positions de l'ensemble des positions $\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_N$. Ceci conduit à un système de $f \times N$ équations différentielles du second ordre où f est la dimension de l'espace. Connaissant les positions ($\mathbf{R}_1(t=0), \dots, \mathbf{R}_N(t=0)$) et vitesses ($\mathbf{v}_1(t=0), \dots, \mathbf{v}_N(t=0)$) initiales des particules ainsi que les forces s'exerçant sur elles ($\mathbf{F}_1(t=0), \dots, \mathbf{F}_N(t=0)$), une résolution numérique des équations 1.102 peut être obtenue en utilisant un algorithme d'intégration adéquat. L'algorithme d'intégration donne ainsi accès aux positions, vitesses et forces agissant sur les particules à tout instant t dans la limite du pas d'intégration numérique et du nombre d'intégrations réalisées. Nous reviendrons sur ces deux derniers points plus tard. De nombreux algorithmes d'intégration ont été proposés, notons parmi eux le prédicteur-correcteur de Gear [142], les algorithmes d'Euler [143], de Runge-Kutta [144, 145, 146] et les trois algorithmes de Verlet : le Verlet simple [109], le leapfrog Verlet (LFV) [147] et le Velocity Verlet (VV) [148]. Ce dernier est très largement utilisé dans de nombreux codes de dynamique moléculaire et c'est celui que nous avons utilisé au cours de ce travail de thèse. Nous allons donc décrire succinctement son principe.

L'algorithme VV est un algorithme d'intégration d'ordre deux, qui permet un bon compromis entre mémoire utilisée, rapidité et précision de calcul. En appliquant à $\mathbf{R}_\alpha(t)$ un développement de Taylor à l'ordre deux et à $\mathbf{v}_\alpha(t + \frac{1}{2}\Delta t)$ un développement de Taylor à l'ordre un, on obtient les deux équations suivantes :

$$\mathbf{R}_\alpha(t + \Delta t) = \mathbf{R}_\alpha(t) + \mathbf{v}_\alpha(t)\Delta t + \frac{\mathbf{F}_\alpha(t)}{2m_\alpha}\Delta t^2 \quad (1.104)$$

$$\mathbf{v}_\alpha\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) = \mathbf{v}_\alpha(t) + \frac{\mathbf{F}_\alpha(t)}{2m_\alpha}\Delta t \quad (1.105)$$

où Δt est le pas d'intégration à définir. En couplant ces deux équations, on obtient :

$$\mathbf{R}_\alpha(t + \Delta t) = \mathbf{R}_\alpha(t) + \mathbf{v}_\alpha\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right)\Delta t \quad (1.106)$$

Les forces au temps $t + \Delta t$ peuvent être déduites des positions à $t + \Delta t$ et la propagation des vitesses peut finalement être complétée de la manière suivante :

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) + \frac{\mathbf{F}_\alpha(t + \Delta t)}{2m_\alpha}\Delta t \quad (1.107)$$

La propagation des positions, vitesses et forces est donc réalisée en quatre étapes consécutives :

1. $\mathbf{v}_\alpha \left(t + \frac{1}{2} \Delta t \right) = \mathbf{v}_\alpha(t) + \frac{\mathbf{F}_\alpha(t)}{2m_\alpha} \Delta t$
2. $\mathbf{R}_\alpha(t + \Delta t) = \mathbf{R}_\alpha(t) + \mathbf{v}_\alpha \left(t + \frac{1}{2} \Delta t \right) \Delta t$
3. Calcul des nouvelles forces $\mathbf{F}_\alpha(t + \Delta t)$ à partir de $\mathbf{R}_\alpha(t + \Delta t)$
4. $\mathbf{v}_\alpha(t + \Delta t) = \mathbf{v}_\alpha \left(t + \frac{1}{2} \Delta t \right) + \frac{\mathbf{F}_\alpha(t + \Delta t)}{2m_\alpha} \Delta t$

qui peuvent être condensées sous forme de deux équations :

$$\mathbf{R}_\alpha(t + \Delta t) = \mathbf{R}_\alpha(t) + \mathbf{v}_\alpha(t) \Delta t + \frac{\mathbf{F}_\alpha(t)}{2m_\alpha} \Delta t^2 \quad (1.108)$$

$$\mathbf{v}_\alpha(t + \Delta t) = \mathbf{v}_\alpha(t) + \frac{\mathbf{F}_\alpha(t + \Delta t) + \mathbf{F}_\alpha(t)}{2m_\alpha} \Delta t \quad (1.109)$$

Un schéma représentatif de cet algorithme est représenté sur la Figure 1.2. Cet algorithme présente plusieurs avantages en terme de simplicité d'implémentation et surtout de stabilité numérique. En effet, l'impératif primordial de ces algorithmes d'intégration est d'assurer deux propriétés intrinsèques des équations classiques du mouvement. La première est la réversibilité temporelle, c'est à dire l'invariance des trajectoires par la transformation $t = -t$. La conséquence de cette symétrie est l'indépendance de la dynamique du système microscopique vis-à-vis de la direction du temps. La deuxième caractéristique fondamentale est la conservation de la fonction hamiltonienne dans le temps. En effet, si l'on considère les équations de Hamilton (qui sont équivalentes à l'équation 1.102) :

$$\frac{d\mathbf{R}_\alpha}{dt} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{P}_\alpha} \quad ; \quad \frac{d\mathbf{P}_\alpha}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \quad (1.110)$$

où $\mathbf{P}_\alpha = m_\alpha \dot{\mathbf{R}}_\alpha$ est la quantité de mouvement de la particule α et \mathbf{R}_α est les coordonnées de la particule, et que l'on différencie la fonction de Hamilton par rapport au temps, on obtient :

$$\frac{dH}{dt} = \sum_{\alpha=1}^N \left[\frac{\partial H}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \dot{\mathbf{R}}_\alpha + \frac{\partial H}{\partial \mathbf{P}_\alpha} \dot{\mathbf{P}}_\alpha \right] = \sum_{\alpha=1}^N \left[\frac{\partial H}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \frac{\partial H}{\partial \mathbf{P}_\alpha} - \frac{\partial H}{\partial \mathbf{P}_\alpha} \frac{\partial H}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \right] = 0 \quad (1.111)$$

Cette conservation de la fonction de Hamilton est équivalente à la conservation de l'énergie totale du système au cours de la simulations. Du fait de la discrétisation des trajectoires, cette conservation n'est pas nécessairement assurée. Ainsi, un algorithme d'intégration stable doit imposer cette conservation pour des pas de temps Δt suffisamment grands pour permettre d'accéder à des temps de simulation longs. L'algorithme de Velocity Verlet est suffisamment stable numériquement pour permettre cela. Enfin, à la fin de chaque pas d'intégration, l'algorithme de Velocity Verlet permet d'accéder directement à $\mathbf{R}(t + \Delta t)$, $\mathbf{v}_\alpha(t + \Delta t)$ et $\mathbf{F}_\alpha(t + \Delta t)$. Ceci est particulièrement utile pour les simulations qui nécessitent des modifications *on-the-fly* des vitesses : simulations dans l'ensemble canonique, simulations avec contraintes, *etc.*

Dans tout ce qui vient d'être présenté, un terme reste à déterminer, il s'agit des forces \mathbf{F}_α .

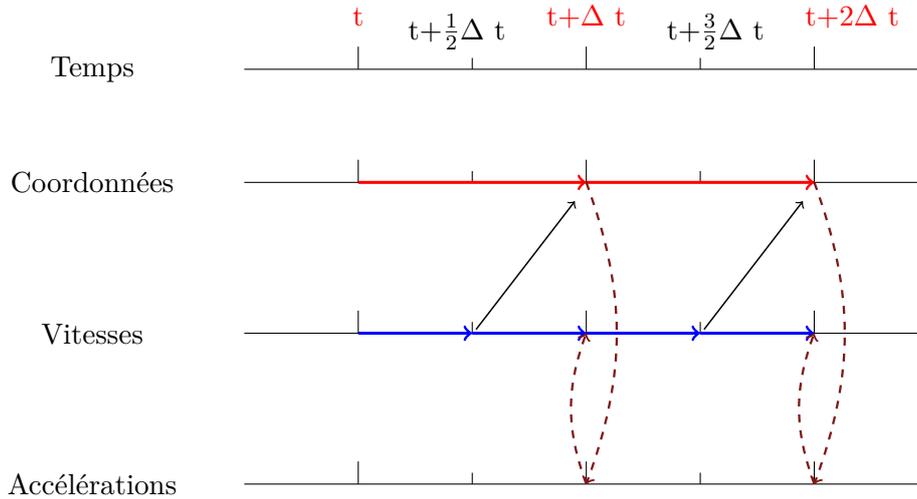


Figure 1.2 – Schéma explicatif de l'algorithme Velocity Verlet.

Le calcul de ce terme est central puisque c'est lui qui va déterminer le niveau de précision de l'énergie potentielle dans la simulation, sa durée et son coût de calcul. Différentes approches de calcul des forces sont utilisées, chacune présentant des avantages et des inconvénients. Nous présentons maintenant certaines de ces approches.

II.1.2 Calcul des forces \mathbf{F}_α

Champ de forces. En dynamique moléculaire classique, les forces \mathbf{F}_α peuvent être décrites par des champs de forces (CF). Dans ce cas, les interactions dans le système sont déterminées à partir de potentiels paramétrés ayant une forme analytique plus ou moins complexe. Dans ce type de simulations, la structure électronique n'est pas décrite explicitement. Chaque atome, c'est à dire noyau et électrons, constitue un ensemble unique appelé particule. Les particules interagissent entre elles au travers du champ de force et l'algorithme d'intégration s'applique à la particule dans son ensemble. Ceci conduit dans la plupart des cas à une perte significative de précision dans la description du système mais à une diminution drastique du coût de calcul permettant ainsi la modélisation de systèmes contenant plusieurs dizaines voire centaines de milliers de particules.

Historiquement, de très nombreuses formes de potentiels ont été proposées depuis les années 1960 [149, 150, 151, 152, 153, 49]. Parmi eux, deux groupes principaux de potentiels peuvent être distingués : les potentiels de paires et les potentiels à plusieurs corps. Dans la première catégorie, la forme la plus élémentaire est une **interaction harmonique simple** :

$$V(R_{\alpha\beta}) = k(R_{\alpha\beta} - R_0)^2 \quad (1.112)$$

où $R_{\alpha\beta}$ est la distance entre deux particules α et β , R_0 est la distance de liaison à l'équilibre et k est la constante de force harmonique. Ce modèle est suffisant pour les systèmes qui ne dévient que très légèrement de R_0 et pour lesquels les interactions peuvent raisonnablement se limiter

à des paires adjacentes de particules. Cependant, pour les systèmes où de grandes déviations sont attendues, d'autres formes de potentiel doivent être utilisées. Par exemple, le physicien américain Morse a proposé de décrire l'énergie potentielle d'une molécule diatomique sous la forme analytique suivante appelée **potentiel de Morse** [149] :

$$V(R_{\alpha\beta}) = D_e(1 - e^{-a(R_{\alpha\beta}-R_0)})^2 \quad (1.113)$$

où D_e est la profondeur du puits de potentiel et a peut s'écrire en fonction de la constante de force au minimum du puits k_e :

$$a = \sqrt{k_e/2D_e} \quad (1.114)$$

Un potentiel très souvent utilisé pour décrire les interactions entre particules au sein d'un gaz monoatomique (type gaz rare) est le **potentiel de Lennard-Jones** [151] qui a pour expression :

$$V(R_{\alpha\beta}) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R_{\alpha\beta}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R_{\alpha\beta}} \right)^6 \right] = \varepsilon \left[\left(\frac{R_0}{R_{\alpha\beta}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R_0}{R_{\alpha\beta}} \right)^6 \right] \quad (1.115)$$

où ε est la profondeur du puits, σ est la distance à laquelle le potentiel s'annule et R_0 est la distance d'équilibre. Il existe de nombreux autres champs de forces qui sont plus ou moins précis pour les les systèmes atomiques mais que nous n'évoquerons pas ici.

Les choses se compliquent fortement pour les systèmes moléculaires dans lesquels les modes d'interaction entre molécules (intermoléculaires) et au sein de chaque molécule (intramoléculaires) diffèrent fortement. En effet, une description précise de tels systèmes nécessite de développer des champs de forces constitués de plusieurs types de potentiels, certains à deux corps et d'autres à trois corps et plus. De plus, la description d'ions ou de systèmes polarisés nécessite la définition et la prise en compte de charges atomiques et donc d'interactions coulombiennes. Ces charges peuvent être fixes, on parlera dans ce cas d'un potentiel non-polarisable, ou variables pour un potentiel dit polarisable. L'exemple qui est peut être le plus frappant et qui illustre le mieux la complexité du développement d'un champs de forces pour les systèmes moléculaires est l'eau. Cette molécule a donné lieu au développement de plusieurs dizaines de champs de forces : TIP4P [154], TIP4P/2005 [155], q-TIP4P/F [156], TIP5P [157], Thole-type (TTM) potentials [158, 159, 160, 161, 162], SPC/E [163], SPC/Fw [164] and q-SPC/Fw [165]. Cependant, aucun d'entre eux ne surclasse les autres et le développement de potentiels pour la modélisation de l'eau reste un sujet d'actualité [166]. De la même façon, de nombreux champs de forces plus ou moins spécialisés sont utilisés pour la modélisation des macromolécules biologiques, des agrégats ou de la matière condensée. Parmi eux, on notera par exemple les champs de forces MM3 [167], MM4 [168], Dreiding [169], SHARP [170], VALBON [171], UFF [172], CFF95 [173], AMBER [174], CHARMM [175], OPLS [176], MMFF [177]. Ces potentiels sont généralement construits sur la même base mais différent par leur paramétrisation. L'énergie

peut être représentée comme la somme de plusieurs termes :

$$V_{\text{tot}} = V_{\text{liaisons}} + V_{\text{angles}} + V_{\text{diédres}} + V_{\text{vdW}} + V_{\text{Coulomb}} \quad (1.116)$$

Cette somme se compose de deux groupes de termes : les interactions liées (termes 1-3) qui décrivent les liaisons covalentes dans la molécule et les interactions non-liées (termes 4 et 5) qui décrivent les interactions intermoléculaires telles que la répulsion entre molécules proches, les interactions faibles et l'interaction coulombienne.

- Le **premier terme** de l'équation 1.116 décrit la contribution à l'énergie potentielle provenant de l'interaction entre paires d'atomes liés au sein d'une même molécule. Dans le cas le plus simple, le potentiel harmonique décrit plus haut (voir équation 1.112) est utilisé. On peut alors facilement exprimer les forces agissant sur les deux atomes α et β :

$$\mathbf{F}_{\alpha}^{\text{liaisons}} = 2k_{\alpha\beta}(R_{\alpha\beta} - R_0) \frac{\mathbf{R}_{\alpha\beta}}{R_{\alpha\beta}} \quad (1.117)$$

$$\mathbf{F}_{\beta}^{\text{liaisons}} = -2k_{\alpha\beta}(R_{\alpha\beta} - R_0) \frac{\mathbf{R}_{\alpha\beta}}{R_{\alpha\beta}} \quad (1.118)$$

- Le **terme angulaire** (second terme de l'équation 1.116) peut s'écrire de la manière suivante :

$$V_{\alpha\beta\gamma}^{\text{angles}} = k_{\alpha\beta\gamma}(\theta_{\alpha\beta\gamma} - \theta_0)^2 \quad (1.119)$$

c'est à dire comme un potentiel harmonique agissant sur les angles entre atomes liés dans une molécule. La dérivé de cette expression par rapport aux positions atomiques conduit aux forces agissant sur chacun des trois atomes :

$$\mathbf{F}_{\alpha}^{\text{angles}} = -2 \frac{k_{\alpha\beta\gamma}(\theta_{\alpha\beta\gamma} - \theta_0)}{k_{\alpha\beta\gamma} \sin \theta_{\alpha\beta\gamma}} \left(\frac{\mathbf{R}_{\beta\gamma}}{R_{\beta\gamma}} - \frac{\mathbf{R}_{\alpha\beta}}{R_{\alpha\beta}} \cos \theta_{\alpha\beta\gamma} \right) \quad (1.120)$$

$$\mathbf{F}_{\beta}^{\text{angles}} = -2 \frac{k_{\alpha\beta\gamma}(\theta_{\alpha\beta\gamma} - \theta_0)}{k_{\alpha\beta\gamma} \sin \theta_{\alpha\beta\gamma}} \left(\frac{\mathbf{R}_{\alpha\beta}}{R_{\alpha\beta}} - \frac{\mathbf{R}_{\beta\gamma}}{R_{\beta\gamma}} \cos \theta_{\alpha\beta\gamma} \right) \quad (1.121)$$

$$\mathbf{F}_{\gamma}^{\text{angles}} = -\mathbf{F}_{\alpha}^{\text{angles}} - \mathbf{F}_{\beta}^{\text{angles}} \quad (1.122)$$

- Le troisième terme correspond à l'**interaction de torsion** qui se produit en raison de la modification des angles diédres entre quatre particules. Pour ce terme on a :

$$V_{\alpha\beta\gamma\delta}^{\text{diédres}} = k_{\alpha\beta\gamma\delta} [1 + \cos(\eta_{\alpha\beta\gamma\delta} \chi_{\alpha\beta\gamma\delta} - \phi_{\alpha\beta\gamma\delta})] \quad (1.123)$$

où $\chi_{\alpha\beta\gamma\delta}$ est l'angle dièdre entre les particules α , β , γ et δ , $\eta_{\alpha\beta\gamma\delta}$ est la divisibilité qui est égale à 1, 2 ou 3, et $\phi_{\alpha\beta\gamma\delta}$ décrit une phase. La force agissant sur l'atome α est alors calculée comme suit :

$$\mathbf{F}_{\alpha}^{\text{diédres}} = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_{\alpha}} V_{\alpha\beta\gamma\delta}^{\text{diédres}} = -k_{\alpha\beta\gamma\delta} \eta_{\alpha\beta\gamma\delta} \sin(\eta_{\alpha\beta\gamma\delta} \chi_{\alpha\beta\gamma\delta} - \phi_{\alpha\beta\gamma\delta}) \frac{\partial \chi_{\alpha\beta\gamma\delta}}{\partial \mathbf{R}_{\alpha}} \quad (1.124)$$

- Très souvent, l'**énergie d'interaction de van der Waals**, ou énergie d'interaction intermoléculaire, (quatrième terme de l'équation 1.116) est approximée par un potentiel de Lennard-Jones décrit plus haut. Dans ce cas, la force qui agit sur l'atome α prend la forme suivante :

$$\mathbf{F}_{\alpha}^{\text{vdW}} = -\frac{12\varepsilon}{R_{min}^2} \sum_{\beta=1 \neq \alpha}^N \left[\left(\frac{R_{min}}{R_{\alpha\beta}} \right)^{14} - \left(\frac{R_{min}}{R_{\alpha\beta}} \right)^8 \right] \mathbf{R}_{\alpha\beta} \quad (1.125)$$

- Enfin, le dernier terme de l'équation 1.116 correspond à l'**énergie de Coulomb** qui peut s'écrire comme :

$$V_{\alpha\beta}^{\text{Coulomb}} = \frac{z_{\alpha}z_{\beta}}{4\pi\epsilon_0 R_{\alpha\beta}}. \quad (1.126)$$

La force sur α est :

$$\mathbf{F}_{\alpha}^{\text{Coulomb}} = - \sum_{\beta=1 \neq \alpha}^N \frac{z_{\alpha}z_{\beta}}{4\pi\epsilon_0 R_{\alpha\beta}^3} \mathbf{R}_{\alpha\beta} \quad (1.127)$$

Bien entendu, les équations 1.117 à 1.127 ne sont que des exemples de potentiels utilisés dans les champs de forces et il en existe bien d'autres. De même, l'équation 1.116 n'est pas représentative de l'ensemble des champs de forces existants puisque certains termes peuvent être retirés et d'autres ajoutés. Comme nous l'avons mentionné plus haut, l'avantage principal des champs de forces est leur faible coût de calcul qui permet la simulation de systèmes contenant plusieurs dizaines voire centaines de milliers de particules. Ce gain en performances est contrebalancé par une précision généralement moindre et une transférabilité très limitée voire nulle. Ce deuxième point est important puisqu'il nécessite la re-paramétrisation du potentiel pour tout nouveau système chimique. De plus, la grande majorité des potentiels ne permettent pas de décrire la brisure et la formation de liaisons covalentes, ce qui empêche toute modélisation de processus réactifs. Enfin, toutes les propriétés dérivant explicitement de la structure électronique, telle que les spectres d'excitation électronique, ne peuvent être modélisées par de telles approches. Ainsi, dans de nombreux problèmes chimiques et physiques, l'utilisation de champs de forces n'est pas adaptée et il faut alors se tourner vers des approches dérivant de manière explicite du calcul de structure électronique.

Potentiels dérivés du calcul de la structure électronique. Comme nous en avons discuté dans la première partie de ce chapitre, les forces s'exerçant sur un atome peuvent être obtenues par un calcul quantique de la structure électronique. On parle alors de **dynamique moléculaire *ab initio*** (pour *AIMD ab initio Molecular Dynamics* en anglais). Dans ce cadre, l'application de l'approximation de Born-Oppenheimer permet de découpler les degrés de liberté électroniques et nucléaires. Deux approches principales permettent alors de propager ces deux groupes de degrés de liberté.

- La **dynamique moléculaire dite de Born-Oppenheimer** (BOMD pour *Born-Oppenheimer molecular dynamics* en anglais) dans laquelle les noyaux sont propagés grâce aux équations classiques du mouvement par l'intermédiaire d'un des algorithmes d'intégration

évoqués plus haut. A chaque pas d'intégration, les forces $\mathbf{F}_1(t)\dots\mathbf{F}_N(t)$ correspondant aux positions $\mathbf{R}_1(t)\dots\mathbf{R}_N(t)$ sont déterminées par la résolution de l'équation de Schrödinger définie par ces positions $\mathbf{R}_1(t)\dots\mathbf{R}_N(t)$. Le choix de la méthode de résolution de cette équation dépend de la balance entre précision et efficacité de calcul souhaitée. Le calcul des forces est alors réalisé de manière analytique dans la grande majorité des cas, ou de manière numérique dans certains cas plus spécifiques [178, 179].

- La **dynamique moléculaire dite de Car-Parrinello** (CPMD pour *Car-Parrinello Molecular Dynamics* en anglais) dans laquelle la propagation de degrés de liberté électroniques est couplée à celles des noyaux par l'utilisation d'un Lagrangien et l'introduction d'une masse fictive associée aux orbitales monoélectroniques [180]. Cette dernière est au cœur de cette approche puisque c'est elle qui permet d'associer une "trajectoire" classique aux électrons ou plus précisément aux coefficients des orbitales monoélectroniques. Cette approche n'est pas une remise en question de l'approximation de Born-Oppenheimer mais une optimisation algorithmique qui permet de limiter le coût de calcul associé aux diagonalisations de matrices qui est le point limitant de la dynamique moléculaire Born-Oppenheimer.

Dans le cadre de ce travail de thèse, l'ensemble des simulations de dynamique moléculaire ont été réalisées en dynamique moléculaire Born-Oppenheimer. La résolution de l'équation de Schrödinger et le calcul des forces à chaque pas d'intégration a été effectué dans l'approximation SCC-DFTB. Notons qu'une formulation CPMD existe dans le cadre de la SCC-DFTB [181].

III. Notions de mécanique statistique et thermostats

Pour décrire l'évolution temporelle des processus réels qui se déroulent dans les conditions de l'environnement ou les conditions de l'expérience, la dynamique moléculaire utilise des concepts issus de la physique statistique et en particulier la notion d'ensemble statistique. Dans cette section nous allons donc introduire certains de ces concepts et la notion de thermostat en dynamique moléculaire.

Ensembles statistiques. Le concept d'ensemble statistique a été introduit par Josiah Willard Gibbs en 1902, et c'est l'un des concepts fondamentaux de la physique statistique. En effet, les simulations de dynamique moléculaire (de même que les simulations Monte-Carlo) sont réalisées, au niveau microscopique, donc sur un système de taille extrêmement restreinte. La conversion des données extraites de ces simulations en quantités macroscopiques est le domaine de la physique statistique qui est donc primordial si l'on souhaite comparer des simulations à des résultats expérimentaux par exemple. Au niveau macroscopique, l'état thermodynamique d'un système est complètement défini par un nombre limité de variables telles que la température, la pression ou le nombre de particules, les autres propriétés thermodynamiques pouvant être obtenues à l'aide des équations d'état et des relations fondamentales de la thermodynamique. La notion d'ensemble thermodynamique introduite par Gibbs permet de faire le lien entre ces

variables et des données telles que les position ou les vitesses qui sont extraites des simulations sans avoir à recourir à une moyenne dans le temps du comportement d’une particule. Ainsi, d’après la définition de Gibbs, *un ensemble statistique* est une abstraction qui consiste à considérer une collection de répliques d’un système physique dans l’ensemble des états accessibles où il est susceptible de se trouver, compte tenu des contraintes extérieures qui lui sont imposées telles que le volume, le nombre de particules, l’énergie ou la température. Quatre ensembles statistiques principaux sont utilisés, lesquelles correspondent aux situations suivantes :

- Le système est isolé thermodynamiquement, c’est à dire qu’il ne peut échanger ni énergie, ni particules avec le milieu extérieur. Dans ce cas, son volume V , son énergie totale E et le nombre de particules N du système sont des paramètres extérieurs, ils ont des valeurs fixes. L’ensemble correspondant est *l’ensemble microcanonique* ou ensemble NVE .
- Si le système est en contact avec un thermostat, sa température T est spécifiée mais son énergie totale n’est plus définie en raison des échanges avec le thermostat. Pour un tel système qui présente en plus un nombre de particules N ainsi qu’un volume V fixes, l’ensemble visité est *l’ensemble canonique* ou ensemble NVT .
- Si le système est en contact avec un barostat, sa pression interne P est spécifiée mais son volume n’est plus défini en raison des échanges avec le barostat. Pour un tel système qui présente en plus un nombre de particules N ainsi qu’une température T fixes, l’ensemble visité est *l’ensemble isotherme-isobare* ou ensemble NPT .
- Enfin, lorsque ni l’énergie E ni le nombre de particules N ne sont pas fixés et si le volume V , la température T et le potentiel chimique μ sont des constantes, l’ensemble statistique adapté est *l’ensemble grand-canonique* ou ensemble μVT .

Comme nous l’avons montré plus haut, pour une simulation de dynamique moléculaire qui obéit aux équations de Newton on a $\frac{dE}{dt} = 0$ et l’énergie totale du système E est constante. Ainsi l’ensemble thermodynamique caractéristique de telles simulations est l’ensemble microcanonique. Malheureusement, cet ensemble ne correspond pas nécessairement aux conditions expérimentales. En effet, la plupart des expériences sont réalisées à température et/ou à pression constantes : la formation et la caractérisation d’agrégats en phase gazeuse ou la formation de certaines variétés de glace d’eau amorphes ou cristallines en sont des exemples. Par ailleurs, certains développements méthodologiques pour des applications dérivées comme l’optimisation globale par *recuit simulé* [182, 183] nécessitent de modifier et de contrôler la température au cours des simulations. Nous verrons dans la section suivante que l’approche de dynamique moléculaire “*parallel-tempering*” [184, 185, 186] implique également le contrôle de la température du système.

Ainsi, pour pouvoir étendre les domaines d’application de la dynamique moléculaire, il a fallu développer des méthodes permettant de travailler dans des ensembles thermodynamiques autre que l’ensemble NVE . Au cours de cette thèse, nous avons principalement travaillé dans l’ensemble NVT . Pour décrire correctement cet ensemble, le système étudié doit être couplé à un *thermostat*. Différentes approches pour incorporer un tel thermostat ont été mises au point. Parmi elle, les techniques les plus populaires sont *le thermostat d’Andersen* [187], *le thermostat de Berendsen* [188], *le thermostat de Nosé-Hoover*, [189, 190, 191, 192, 106], *le thermostat de*

Langevin [193] ou la renormalisation stochastique des vitesses [194, 195]. Nous présentons ici brièvement certaines de ces méthodes.

Thermostats. Les thermostats que nous allons présenter fonctionnent tous sur le même principe : ils consistent à modifier les vitesses du système au cours de la simulation pour que son énergie cinétique moyenne soit égale à l'énergie cinétique correspondant à la température cinétique cible T_0 . Pour cela, on définira la température cinétique à un instant t comme suit :

$$T(t) = \frac{2E_{cin.}(t)}{k_B 3N} \quad (1.128)$$

où $3N$ représente ici le nombre de degrés de liberté d'un système de N particules sans contrainte. Si des contraintes sont appliquées, ce nombre doit être ajusté. Par exemple, dans le cas d'un agrégat dont le centre de masse est figé (c'est à dire dans lequel la translation du système est supprimée), le nombre de degrés de liberté tombe à $3N - 3$.

La première méthode proposée pour contrôler la température cinétique d'un système consistait à renormaliser les vitesses à chaque pas de simulation (*velocity-rescaling* en anglais) [196]. Dans sa formulation la plus simple, la méthode consiste à multiplier les vitesses de toutes les particules par le même facteur α . Ce dernier est calculé de manière à ce que la valeur de l'énergie cinétique $E_{cin.}$ à chaque pas d'intégration reste égale à l'énergie cinétique moyenne, $\bar{E}_{cin.}$, correspondant à la température cible :

$$\alpha = \sqrt{\frac{E_{cin.}}{\bar{E}_{cin.}}} \quad (1.129)$$

Cependant, un inconvénient majeur de cette méthode est qu'elle conduit à de fortes discontinuités des impulsions dans l'espace des phases du fait du fort couplage entre le système et le bain thermique. De plus, elle ne reproduit pas les fluctuations de température qui sont normalement présentes dans une simulation dans l'ensemble canonique. Pour surmonter le premier problème, Berendsen a introduit une méthode dans laquelle le couplage avec le bain externe est beaucoup plus faible, ou tout du moins contrôlable [188], on parlera dans ce cas de **thermostat de Berendsen**. Dans cette méthode, les vitesses sont renormalisées à chaque pas d'intégration de telle sorte que la variation de température soit proportionnelle à la différence entre la température instantanée et la température cible :

$$\frac{dT}{dt}(t) = \frac{1}{\tau}(T_0 - T(t)) \quad (1.130)$$

où τ est le paramètre de couplage qui est typiquement de l'ordre de 0,1 ps. Le facteur d'échelle permettant la renormalisation des vitesses ($\mathbf{v} \rightarrow \lambda\mathbf{v}$) s'écrit :

$$\lambda^2(t) = 1 + \frac{\Delta t}{\tau} \left(\frac{T_0}{T(t)} - 1 \right) \quad (1.131)$$

Il apparait clairement sur cette équation qu'un paramètre τ très proche de Δt est équivalent au *velocity-rescaling*, c'est à dire à un couplage fort, alors qu'une valeur de τ très grande devant Δt

revient à réaliser une simulation dans l'ensemble NVE. Tout comme le *velocity-rescaling*, le thermostat de Berendsen ne permet pas de décrire correctement les fluctuations d'énergie cinétique de l'ensemble canonique. Cependant, pour des systèmes très étendus, c'est-à-dire constitués de plusieurs milliers de particules, et pour un paramètre de couplage suffisamment grand, les résultats obtenus sont satisfaisants, en particulier pour la phase d'équilibration. Cependant, une fois l'équilibre thermodynamique atteint, il est généralement préférable d'utiliser un thermostat qui décrit correctement l'ensemble canonique.

Une approche quelque peu différente pour maintenir des conditions de température constante au cours d'une simulation a été proposée par Andersen [187]. Cette approche considère que les atomes ou particules subissent des collisions aléatoires, chacune d'elle étant un événement instantané qui affecte la dynamique d'une seule particule. La mise en œuvre de cette approche est simple. Le long de la simulation, la vitesse de particules choisies de façon aléatoire est réinitialisée de manière à leur affecter une vitesse aléatoire dans une distribution de Boltzmann à la température cible. Le **thermostat d'Andersen** permet ainsi de reproduire les fluctuations d'énergie cinétique correctes de l'ensemble canonique. Cependant, la dynamique obtenue est discontinue en temps ce qui empêche, entre autres choses, le calcul de fonctions de corrélation.

Le dernier thermostat que nous évoquerons ici est le **thermostat de Nosé-Hoover** [189, 190, 191, 192, 106]. C'est probablement le plus largement utilisé dans la littérature que ce soit pour des simulations en champs de forces ou des simulations *ab initio* car il permet d'atteindre une exploration correcte de l'ensemble canonique. Dans cette approche, qui est purement déterministe, l'évolution temporelle du système est couplée à l'évolution temporelle d'une variable artificielle ξ associée à une masse effective Q . Ainsi, le système simulé est un système étendu qui englobe le système d'étude et la variable artificielle qui décrit le thermostat. Cette dernière suit une loi de propagation déterministe qui peut être intégrée à l'algorithme Velocity-Verlet.

$$M_\alpha \ddot{\mathbf{R}}_\alpha = -\frac{\partial U(\mathbf{R}_\alpha)}{\partial \mathbf{R}_\alpha} - M_\alpha \dot{\xi} \mathbf{R}_\alpha, \quad (1.132)$$

$$Q \ddot{\xi} = \sum_\alpha M_\alpha \dot{\mathbf{R}}_\alpha^2 - g k_B T \quad (1.133)$$

où $\dot{\xi}$ est équivalent à un coefficient de friction.

L'évolution de la variable artificielle ξ permet un échange d'énergie entre le thermostat et le système d'étude. Ainsi, l'énergie de ce dernier n'est plus conservée mais sa température est régulée. Cependant, il existe toujours une *énergie conservée* dans ce type de simulation qui est la somme de l'énergie du système d'étude et des énergies liées à la variable ξ . Cette quantité conservée n'existe pas pour les thermostats présentés précédemment. Le thermostat de Nosé-Hoover est le seul à permettre une exploration correcte de l'ensemble canonique dans le cadre d'une simulation continue. Il a cependant été démontré qu'il souffre d'un comportement non-ergodique dans un certain nombre de cas pathologiques, le plus simple d'entre eux étant l'oscillateur harmonique [192]. Ceci signifie que même si l'exploration de l'ensemble canonique est théoriquement possible, elle ne pourra être réalisée que pour des simulations infiniment longues, c'est-à-dire non-accessibles dans le domaine de temps des simulations. Pour pallier cette

déficience, une extension a été proposée appelée la chaîne de Nosé-Hoover [197] : le thermostat initial est lui-même en contact avec un second thermostat qui est lui-même en contact avec un troisième et ainsi de suite. Le nombre de thermostats dans cette chaîne est un paramètre à définir au même titre que la masse effective Q . Cette approche résout le problème de non-ergodicité du thermostat de Nosé-Hoover et est également bien plus efficace pour réguler la température d'un système. Ainsi, au cours de cette thèse, l'ensemble des simulations réalisées dans l'ensemble NVT l'ont été grâce à une chaîne de Nosé-Hoover.

Notons enfin qu'il existe des thermostats stochastiques basés sur les équations du mouvement de Langevin [194, 193, 195]. Des formulations locales [194] et globales [193] existent. En particulier, la **renormalisation stochastique des vitesses** proposée par Bussi et collaborateurs est une approche dans laquelle les vitesses sont renormalisées, comme dans le thermostat de Berendsen par exemple, mais le facteur λ de renormalisation est défini de manière à assurer une évolution temporelle de l'énergie cinétique du système qui est physique. Les simulations correspondantes sont donc canoniques et continues.

IV. Dynamique moléculaire “parallel-tempering”

De manière générale, les surfaces d'énergie potentielle (SEP) sont susceptibles de présenter un grand nombre de configurations stables reliées par des barrières énergétiques. Ceci est vrai pour des systèmes aussi bien atomiques que moléculaires qu'ils soient finis ou en phase condensée. Pour pouvoir étudier les propriétés structurales, dynamiques et thermodynamiques de tels systèmes, il est nécessaire d'explorer ces surfaces d'énergie aussi exhaustivement que possible. Malheureusement, la dynamique moléculaire réalisée, même dans l'ensemble NVT, ne permet pas de franchir ces barrières dans un temps de simulation raisonnable. Les simulations ne sont pas ergodiques. En effet, **à basse température**, une simulation explore un puits donné de la SEP mais il y a un fort risque que cette simulation reste bloquée dans ce puits. Ceci est dû aux barrières d'énergie qui sont trop hautes pour être franchies (voir schéma Figure 1.3a). Dans ce cas, si E_b désigne la hauteur de la barrière et T la température de la simulation, on peut considérer que $E_b \gg k_B T$. **À une température moyenne** la probabilité de franchir les barrières énergétiques au cours d'une simulation est accrue. Cependant, une telle simulation ne garantit pas que la SEP soit explorée de manière exhaustive (voir schéma Figure 1.3b). Pour **les hautes températures** (voir schéma Figure 1.3c), il y a une forte probabilité de franchir les barrières mais les fonds de puits ne sont pas explorés en détails. Ainsi, jouer uniquement sur la température d'une simulation ne permet pas à la fois de passer les barrières et d'explorer correctement les fonds de puits.

De nombreuses approches ont été proposées pour résoudre ce problème. Elles sont regroupées sous le terme de **méthodes d'échantillonnage amélioré** ou *enhanced sampling methods* en anglais et se divisent en deux catégories :

- Les méthodes biaisées dans lesquelles la dynamique du système est perturbée par un

facteur extérieur, généralement une force non-physique. Cette force permet de pousser le système hors des bassins même à basse température. Parmi elles, on trouve par exemple l'**Umbrella Sampling** [198], le **Conformational Flooding** [199], l'**Adaptive Force Bias** [200] ou la **Métadynamique** [201, 202].

- Les méthodes non-biaisées dans lesquelles la dynamique du système n'est pas directement modifiée. Parmi elles, on trouve le **recuit simulé** ou *simulated annealing* en anglais [183] et les approches multi-répliques telles que la dynamique moléculaire multi-températures ou "*parallel-tempering*" en anglais [203, 204, 205, 184, 186].

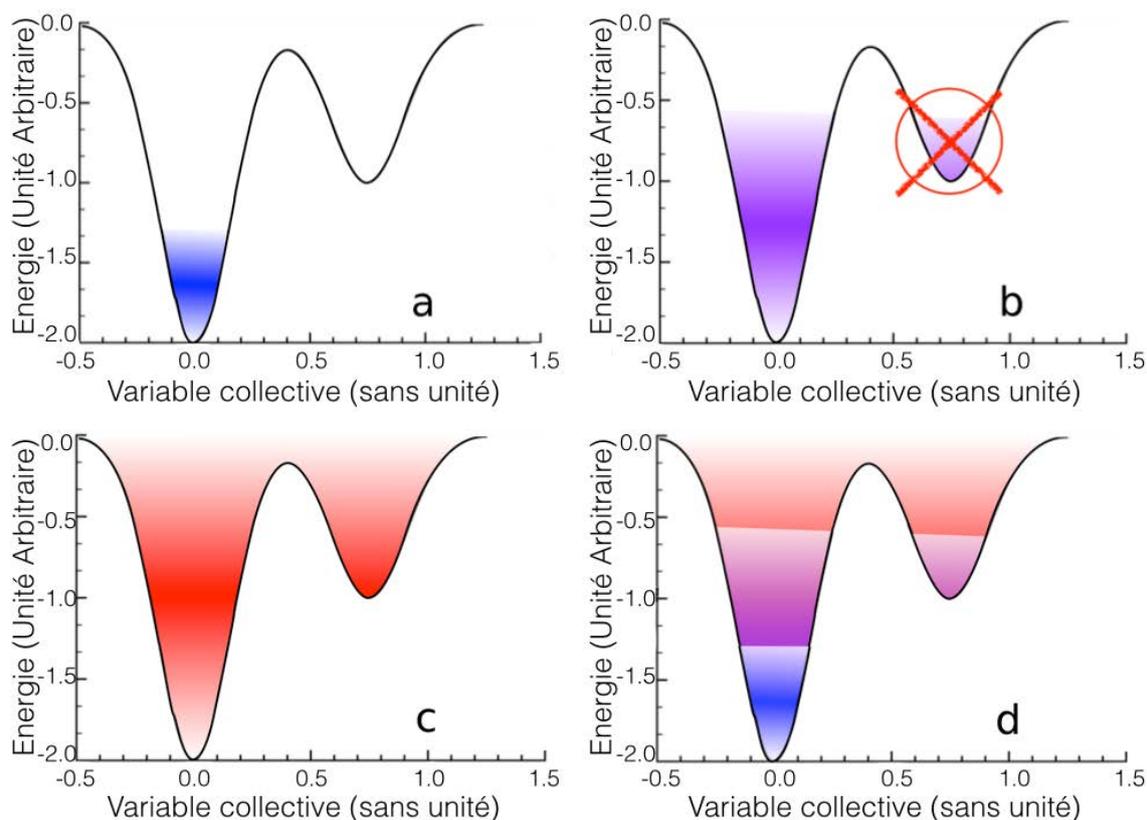


Figure 1.3 – Exploration de la surface d'énergie potentielle à basse température (a), à température moyenne (b), à haute température (c) et en utilisant la méthode MDPT (d).

La dynamique moléculaire *parallel tempering* (MDPT) est la méthode que nous avons choisi d'utiliser dans le cadre de ce travail de thèse. Elle consiste à générer N répliques C_i ($i = 1, \dots, N$) du même système et à simuler la dynamique de ces N répliques en parallèle chacune dans l'ensemble canonique mais chacune à une température différente T_i ($i = 1, \dots, N$). L'évolution de chaque réplique est indépendante de celle des autres mais des échanges de configurations entre répliques voisines C_i et C_j , où $T_i < T_j$ et $i = j - 1$ sont permises. Le principe de la méthode présentée sur la Figure 1.4.

La probabilité d'effectuer un échange de configurations entre deux répliques est donnée par un critère de Metropolis :

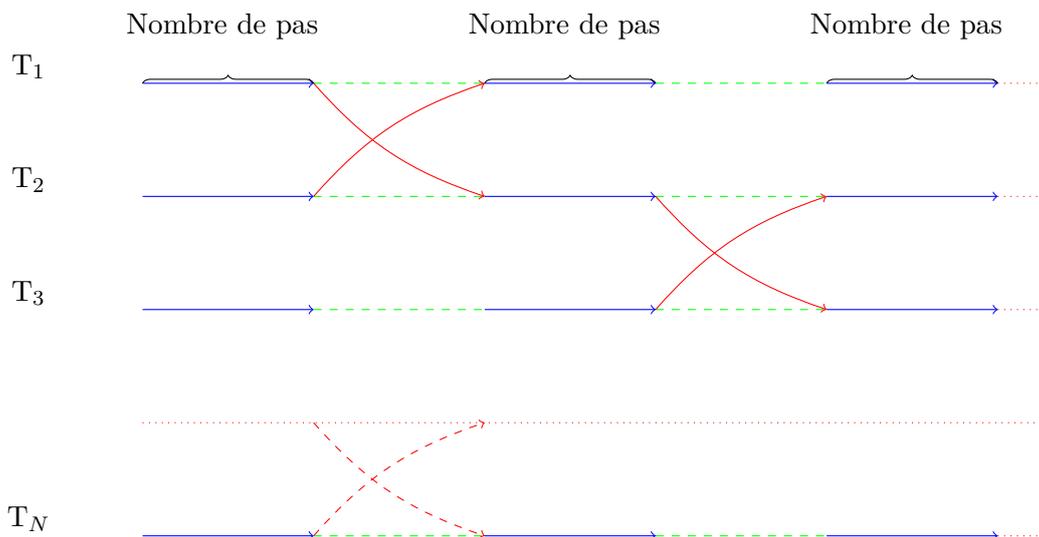


Figure 1.4 – Schéma représentant le principe de fonctionnement de l’approche de dynamique moléculaire “*parallel-tempering*”.

$$W(C_i \longleftrightarrow C_j) = \min(1, e^\Delta), \quad (1.134)$$

où $W(C_i \rightarrow C_j)$ est la probabilité d’échange entre deux répliques voisines C_i et C_j et $\Delta = \Delta\beta\Delta E$. $\Delta\beta = \beta_i - \beta_j$ correspond à la différence des températures inverses et $\Delta E = E(C_i) - E(C_j)$ est la différence d’énergie potentielle entre les configurations C_i et C_j . Si la réplique j de haute température a une énergie plus faible que la réplique i de basse température (*i.e.* $\Delta E > 0$ sachant que $\Delta\beta > 0$), alors l’échange est autorisé puisque Δ est positif. Si Δ est négatif, alors e^Δ est comparé à un nombre aléatoire ξ compris entre 0 et 1. L’échange entre configurations n’est autorisé que si $e^\Delta > \xi$. Pour accélérer l’équilibration du système après échange, les vitesses de toutes les particules sont renormalisées de la manière suivante :

$$v_\alpha^{\text{new}} = \sqrt{\frac{T^{\text{new}}}{T^{\text{old}}}} v_\alpha^{\text{old}} \quad (1.135)$$

Le choix des températures extrêmes T_1 et T_N est évidemment important pour que l’algorithme soit optimal. T_1 doit être une température à laquelle des simulations usuelles sont bloquées dans un minimum d’énergie. La température la plus haute, T_N , doit être choisie de manière à ce que toutes les barrières d’énergie significatives puissent être franchies durant la simulation. Enfin, les températures intermédiaires doivent être choisies de manière à conduire à un recouvrement suffisant entre les densités d’états des répliques adjacentes. En effet, si ce recouvrement est trop petit alors la probabilité d’échange est très faible rendant l’algorithme MDPT inefficace ce qui aboutira à une mauvaise exploration de la surface d’énergie potentielle du système. S’il est trop grand, cela signifie qu’une grande quantité d’informations redondantes seront produites et donc que des ressources de calcul sont utilisées inutilement.

V. *Extraction des propriétés à partir de simulations de dynamique moléculaire*

La méthode de la DM est un outil puissant pour l'étude des propriétés de systèmes moléculaires polyatomiques. Chaque trajectoire contient une information sur l'évolution de la structure et de l'énergie interne du système étudié pendant quelques pico- ou nanosecondes. Cela signifie que pour chacune de ces trajectoires, plusieurs millions de structures et de données dynamiques ou thermodynamiques correspondant à des caractéristiques différentes. Cependant, avec une énorme quantité de données enregistrés, la question se pose de savoir quelles propriétés spécifiques nous souhaitons étudier et comment elles peuvent être extraites. La première étape est la définition des propriétés recherchées. Dans ce travail, nous examinerons des applications de la DM dans trois directions : -(i)- optimisation structurale globale et recherche des isomères de basse énergie, -(ii)- l'étude de la phase transition "solide-liquide" d'agrégats d'eau, c'est-à-dire détermination de leurs courbes de capacités calorifiques, -(iii)- les aspects dynamiques de la réactivité sur des agrégats d'eau. Dans cette section, nous décrivons plusieurs méthodes d'exploitation et d'analyse des trajectoires de DM, utilisées respectivement pour l'étude des propriétés structurales, thermodynamiques et dynamiques.

V.1 *Études structurales*

Nous souhaitons déterminer les propriétés structurales des agrégats de molécules d'eau $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-20$), qui contiennent des espèces sulfurées, tels que le dianion sulfate SO_4^{2-} et l'acide sulfurique H_2SO_4 . Cette étude comporte deux directions principales : la recherche des structures de basse énergie et l'analyse des changements structuraux en fonction de la température du système. Pour décrire correctement ces propriétés il faut bien explorer la SEP à différentes températures. La recherche des structures de basse énergie n'est pas directement liée à l'évolution temporelle d'un système (comme, par exemple, dans l'étude des propriétés dynamiques), mais la dynamique permet d'explorer le paysage d'énergie potentielle. Nous avons opté pour des simulations dans l'ensemble canonique et l'algorithme MDPT (Molecular Dynamics with Parallel Tempering), où chaque trajectoire est propagée à une température donnée.

Pour comprendre comment les caractéristiques structurales des systèmes étudiés évoluent dans une plage de température, nous avons effectué une analyse statistique du réseau topologique des liaisons hydrogène entre molécules d'eau pour chaque trajectoire de MDPT. Nous avons appliqué l'algorithme proposé par Yuan et Cormack [206]. Cette technique est basée sur le fait qu'un réseau topologique est formé par deux types d'éléments : les sommets, qui sont des points connectés dans le réseau et les arêtes, qui sont des connexions des paires de sommets. Donc, dans le cas des agrégats moléculaires, les structures peuvent être simplifiées pour un réseau topologique, où les atomes sont des sommets et les liaisons interatomiques sont des arêtes. On peut ensuite déterminer un chemin comme une série d'atomes et des liaisons

connectés séquentiellement sans recouvrement. Enfin, un cycle d'atomes est un chemin fermé. Ainsi, le calcul des distributions de probabilité des différents d'atomes dans l'agrégat à différentes températures, va nous permettre d'analyser les changements structuraux en fonction de la température.

V.2 Transition "solide-liquide" dans les agrégats

La SEP des agrégats d'eau contient un grand nombre d'isomères ayant des énergies similaires. Il est intéressant d'étudier les processus d'isomérisation et leur dépendance à la température, ainsi que les changements de phase. Nous étudierons par la suite la transition "solide-liquide" dans les agrégats. Nous devons d'abord définir certaines fonctions thermodynamiques qui sont utilisés pour obtenir les relations entre la chaleur spécifique et la température.

En thermodynamique, la fonction la plus importante est la densité d'états, $\Omega(V)$, qui conduit à toutes les autres fonctions thermodynamiques :

$$\Omega(E) = \int \delta(\hat{H}(\mathbf{R}_\alpha, \mathbf{P}_\alpha) - E) d\mathbf{R}_\alpha d\mathbf{P}_\alpha \quad (1.136)$$

où E est l'énergie totale du système, \hat{H} est l'hamiltonien qui dépend des coordonnées \mathbf{R}_α et des impulsions \mathbf{P}_α , et comme nous l'avons défini plus tôt, il a la forme $\hat{H} = \sum_{\alpha=1}^N \frac{\mathbf{P}_\alpha^2}{2m_\alpha} + V(\mathbf{R}_\alpha)$. Donc, nous pouvons séparer la densité d'états en deux composantes : cinétique (Ω_k) et configurationnelle (Ω_c) :

$$\Omega_k(E_k) = \int \delta(E_k - \sum_{\alpha=1}^N \frac{\mathbf{P}_\alpha^2}{2m_\alpha}) d\mathbf{P}_\alpha, \quad (1.137)$$

$$\Omega_c(E) = \int \delta(E - V(\mathbf{R}_\alpha)) d\mathbf{R}_\alpha \quad (1.138)$$

où E_k est l'énergie cinétique. La densité d'états totale peut être obtenu par produit de convolution de Ω_k et Ω_c :

$$\Omega(E) = \int_0^E \Omega_c(E - E_k) \Omega_k(E_k) dE_k \quad (1.139)$$

La densité d'états nous permet de déterminer les différentes fonctions thermodynamiques. Par exemple, la probabilité d'observer l'énergie cinétique E_k à l'énergie totale E dans l'ensemble microcanonique :

$$P(E, E_k) = \frac{\Omega_c(E - E_k) \Omega_k(E_k)}{\Omega(E)} \quad (1.140)$$

L'entropie microcanonique peut être aussi déterminée :

$$S(E) = k_B \ln \Omega(E) \quad (1.141)$$

Pour étudier les propriétés des agrégats en fonction de la température, il faut utiliser l'ensemble

canonique. Ci-dessous, nous allons voir comment extraire la relation entre la capacité calorifique et la température à partir de simulations dans cet ensemble.

On suppose qu'on réalise une série des simulations à différents températures T_i dans l'ensemble canonique. Dans la simulation dynamique (dans notre cas, la MDPT), la probabilité de trouver un agrégat moléculaire donné avec une énergie potentielle V_j à la température T_i est donnée par l'équation suivant :

$$P_{ji}^{\text{simul.}} = \frac{n_{ij}}{\sum_j n_{ij}}, \quad (1.142)$$

où n_{ij} est le nombre de configurations d'énergie V_j , trouvées à la température T_i .

En théorie, cette probabilité est donné par la distribution canonique :

$$P_{ji}^{\text{théor.}} = P(V_j, T_i) = \frac{\Omega_c(V_j) \exp(-\beta_i V_j)}{Z(\beta_i)}, \quad (1.143)$$

où $Z(\beta_i)$ est la fonction de partition configurationnelle à la température $T_i = \frac{1}{k_B \beta_i}$, $\Omega_c(V_j)$ est la densité d'états configurationnelle.

L'incertitude statistique associée est :

$$\frac{\delta P_{ji}}{P_{ji}} = \delta(\ln(P_{ji}^{\text{théor.}}) - \ln(P_{ji}^{\text{simul.}})) = \frac{1}{\sqrt{n_{ij}}} \quad (1.144)$$

En utilisant le logarithme et l'expression pour l'entropie configurationnelle à l'énergie V_j ($S_j = k_B \ln(\Omega_c(V_j))$), nous pouvons réécrire l'équation 1.143 comme suit :

$$\ln(n_{ij}) + \beta_i V_j = \frac{S_j}{k_B} + \alpha_i \quad (1.145)$$

où

$$\alpha_i = \ln \left(\sum_j n_{ij} \right) - \ln(Z(\beta_i)), \quad (1.146)$$

Grâce à une minimisation par moindres carrés sur l'ensemble des configurations et une différenciation par rapport à α_i et S_j , nous obtenons :

$$S_j = k_B \left(\frac{\sum_i n_{ij} [\ln(n_{ij}) + \beta_j V_j] - \sum_i n_{ij} \alpha_i}{\sum_i n_{ij}} \right), \quad (1.147)$$

une fois les S_j sont connus, la fonction de partition du système $Z(\beta_i)$ peut être facilement

calculée à partir de :

$$Z(T_i) = \sum_j^N \left(S_j - \frac{V_j}{k_B T_i} \right). \quad (1.148)$$

La connaissance de $Z(T_i)$ permet ensuite de calculer l'énergie interne, $U(T_i)$:

$$U(T_i) = \langle E \rangle = - \frac{\partial \ln Z(T_i)}{\partial \beta_i} = \frac{\sum_i^N \exp(S_j - \frac{V_j}{k_B T_i})}{Z(T_i)} \quad (1.149)$$

Enfin, la capacité calorifique, $C_v(T_i)$, est donnée par :

$$C_v(T_i) = \frac{\partial U(T_i)}{\partial T_i} = \frac{1}{k_B T_i^2} (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2) \quad (1.150)$$

Cette équation nous permet d'obtenir des courbes de la capacité calorifique.

La dépendance de la capacité calorifique (C) à la température (T), nous donne la possibilité de déterminer les limites approximatives de la transition de phase "solide-liquide". Lorsque nous parlons d'une transition de phase appliquée aux agrégats, nous voulons dire les changements structuraux sous l'influence de la température qui conduisent à une fluctuation de l'énergie potentielle du système. La forme de la courbe $C(T)$ décrit ces changements. Lorsque la température commence à augmenter, la population des isomères augmente et le système visite de plus en plus d'isomères de basse énergie et devient fluctuant, ce qui augmente la fluctuation de l'énergie totale du système. Donc, on observe une augmentation de la capacité calorifique sur la courbe $C(T)$. La Figure 1.5 montre un exemple d'une telle courbe. Le point (O1) peut

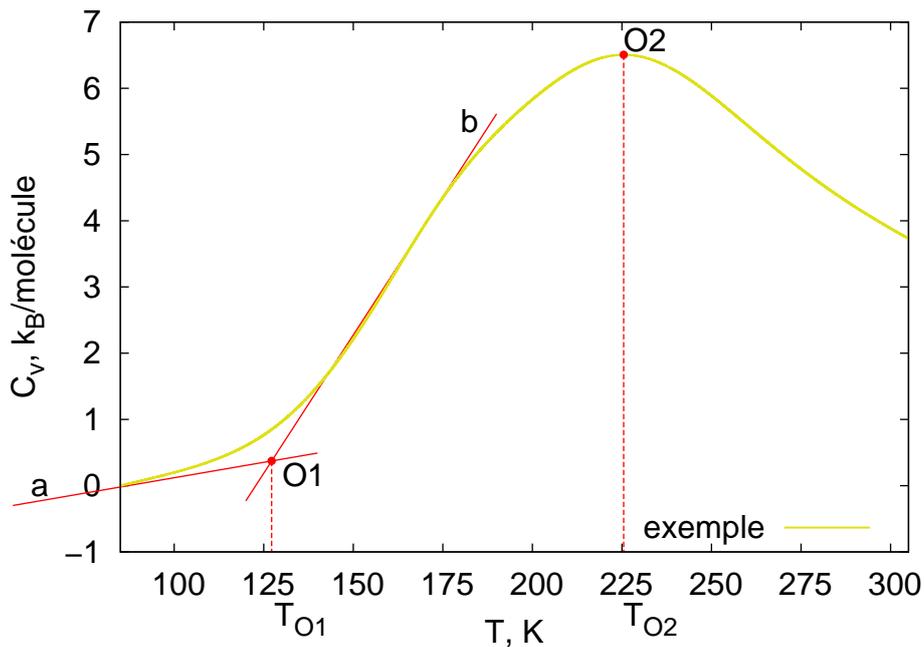


Figure 1.5 – Un exemple de courbe de capacité calorifique.

être défini comme le point de croisement des droites a et b . La valeur de la température au point ($O1$) est considéré comme la température du début de la transition de phase. Le point maximum de la courbe ($O2$) correspond à la fluctuation maximale dans le système. Ainsi, nous pouvons dire que dans l'intervalle de température $O1 - O2$ il y a un changement de phase d'une structure solide vers un état désordonné (ici correspondant à l'état liquide). Cette méthode, qui s'appelle l'approche des "histogrammes multiples" a été développée par Labastie et Whetten [207].

V.3 Fonction d'auto-corrélation

L'image dynamique de la rupture et de la formation de liaisons hydrogène dans les nanogoutelettes d'eau dopées est analysée au cours de la DM. La comparaison des simulations de DM dans l'ensemble NVT à des températures différentes peut donner des informations sur les changements structuraux en fonction de la température et sur les transitions de phase au sein d'un agrégat. Dans ce travail, l'évolution structurale des agrégats a été décrite par la fonction d'auto-corrélation des distances oxygène-oxygène et oxygène-hydrogène.

Deux types de fonctions d'auto-corrélation temporelle ont été utilisées pour caractériser les fluctuations des distances interatomiques :

$$C(t) = \langle h(0)h(t) \rangle / \langle h \rangle \quad (1.151)$$

$$S(t) = \langle h(0)H(t) \rangle / \langle h \rangle. \quad (1.152)$$

La première, $C(t)$, décrit la relaxation structurale des liaisons [208, 209, 210]. Le critère retenu pour cette fonction est : -(i)- $h(t) = 1$ si la distance étudiée d'une paire de molécules est inférieure à R_{max} à l'instant t , et -(ii)- $h(t) = 0$ autrement. La deuxième fonction d'auto-corrélation, $S(t)$, permet d'estimer la dynamique de la rupture des liaisons et décrit la probabilité qu'une paire initialement liée le reste au cours de la simulation [125, 211]. Cela signifie que : -(i)- $H(t) = 1$ si la distance étudiée d'une paire de molécules reste continuellement inférieure à R_{max} , et -(ii)- $H(t) = 0$ autrement. Pour les deux fonctions $C(t)$ et $S(t)$, $\langle \dots \rangle$ est la moyenne des toutes les paires de molécules, $h(0)$ est une valeur à l'instant $t = t_0$, et $\langle h \rangle$ est la moyenne temporelle sur toutes les paires. Un exemple du schéma de construction pratique des fonctions d'auto-corrélation, $C(t)$ et $S(t)$, est présenté sur la Figure 1.6.

Pour chaque température, nous avons également estimé un temps de vie d'amplitude pondérée, τ , des liaisons O-O et O-H en utilisant un paramétrage de la fonction $S(t)$ [212] :

$$S(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) + A_3 \exp(-t/\tau_3). \quad (1.153)$$

Pour déterminer les valeurs de τ nous avons ajusté les fonctions de corrélation à cette somme des fonctions exponentielles avec des valeurs d'amplitudes fixées ($A_1 = 0,7$, $A_2 = 0,2$, $A_3 = 0,1$) :

$$\tau = A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2 + A_3 \tau_3. \quad (1.154)$$

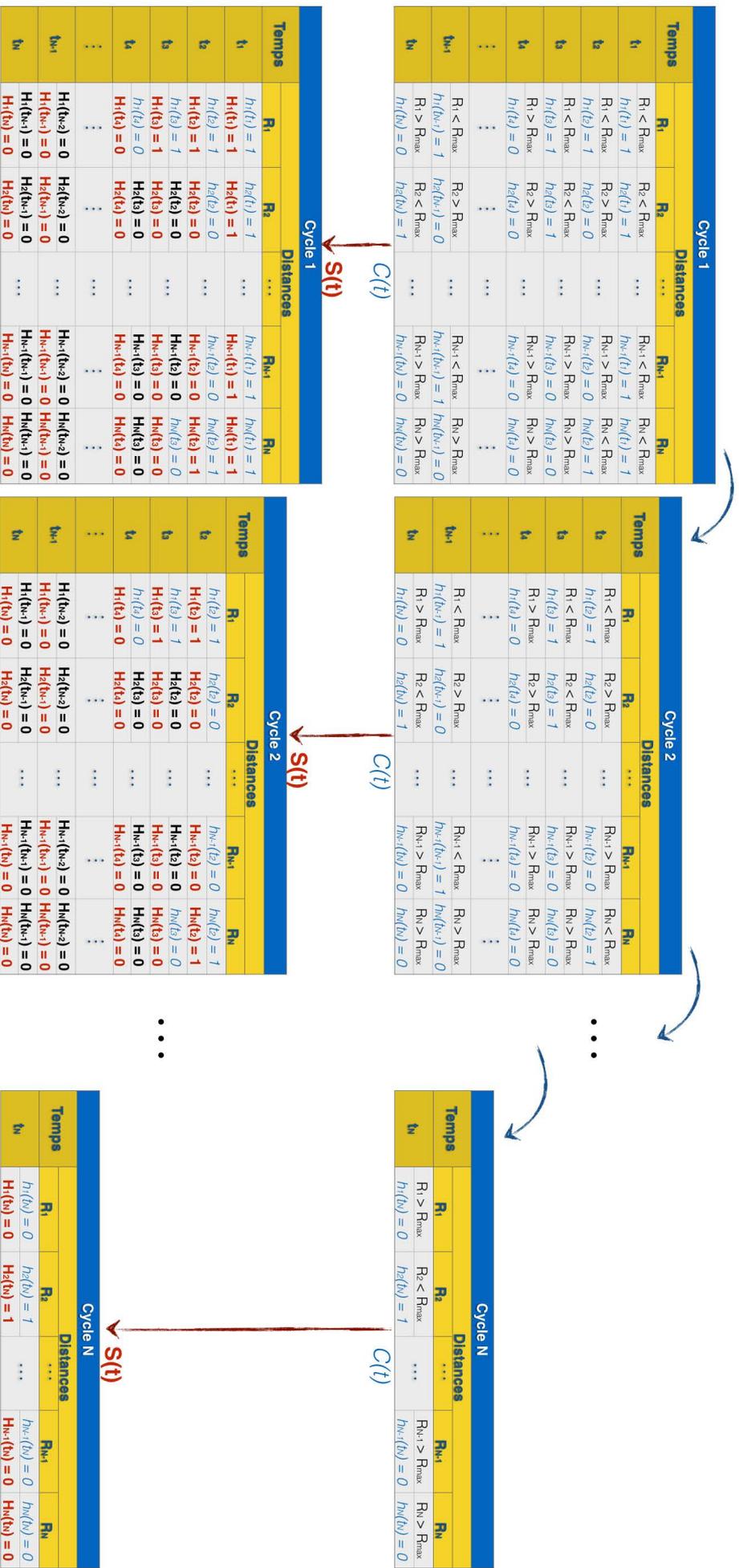


Figure 1.6 – Le schéma de la construction de fonctions d'auto-corrélation de type C ou S

Étude des propriétés structurales d'agrégats d'eau soufrés

Étude des propriétés structurales d'agrégats d'eau soufrés

I. Introduction

Les processus chimiques qui se produisent dans les couches inférieures de l'atmosphère (troposphère et stratosphère) sont d'un intérêt fondamental car ils ont un fort impact sur le climat et son évolution [213, 214]. Par conséquent, depuis le début des années 1970, un effort significatif a été consacré à la caractérisation expérimentale de la composition chimique et du comportement des particules atmosphériques [215, 216, 217, 218, 219, 220]. Parmi ces études, des mesures *in situ* de leur composition en ions ont montré l'existence d'agrégats moléculaires chargés dans la stratosphère [216, 217, 218], en particulier des espèces chargées négativement telles que des nitrates et des sulfates agrégés à des molécules d'eau. Plus tard, Starik et Yu ont montré que dans la troposphère, de nombreuses espèces contenant des sulfates peuvent être formées à la suite de la combustion des carburants dans les moteurs d'avion [221, 222]. Ces produits conduisent à la formation de couches d'aérosols après leur passage dans les couches inférieures de l'atmosphère où les rayonnements solaires facilitent la nucléation, la recombinaison ion-ion, l'échange et la croissance des particules [223, 224, 222, 225]. Cette croissance initie les processus de formation des nuages acides et les particules participent à des réactions conduisant à la destruction des couches d'ozone dans les régions polaires [226, 227, 228, 229]. Tout ceci suggère que les agrégats d'eau contenant des sulfates ont un fort impact sur les propriétés physico-chimiques de l'atmosphère et représentent une classe d'espèces promouvant des phénomènes importants. Les sulfates ont également des applications industrielles importantes, par exemple pour la fabrication d'engrais ou leur utilisation en tant qu'algicides.

D'un point de vue expérimental, la spectroscopie infrarouge (IR) a été largement utilisée pour caractériser la structure des agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$, depuis les petites tailles ($n=3$) jusqu'aux nanogoutelettes ($n=250$) [230, 231, 232, 233, 234, 235]. Ces études ont montré que l'anion SO_4^{2-} a besoin d'au moins trois molécules d'eau pour être stabilisé. Jusqu'à $n=6$, seules des liaisons hydrogène (LH) entre molécules d'eau et SO_4^{2-} sont observées à basse température tandis que pour $n \geq 7$ une signature IR des LH entre molécules d'eau apparaît [232]. Le nombre de molécules d'eau requis pour compléter la première couche de solvatation de SO_4^{2-} a fait l'objet d'une controverse. Selon des études récentes, la fermeture de cette première couche

aurait lieu pour $n \sim 12$ molécules d'eau [230, 232], bien que le nombre exact soit encore soumis à discussion [236]. Pour les plus grands agrégats (jusqu'à $n=250$), O'Brien et co-auteurs ont observé deux types de signaux IR distincts, correspondant soit aux groupes OH liés soit aux OH libres [234]. Il est intéressant de noter que pour les agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$ avec $n < 43$, les spectres ne présentent aucun atome d'hydrogène libre alors que pour $n > 43$, la bande correspondante aux groupes OH libres a été détectée. Cette différence de signal suggère donc un changement important dans la structure de l'agrégat. Ces mêmes auteurs ont également montré que le réseau de LH entre molécules d'eau dans la deuxième et dans la troisième couche de solvation de l'ion n'implique que des hydrogènes liés [235].

La spectroscopie de photoélectrons a également fourni des informations importantes sur la structure des agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$ [237, 238]. En particulier, les études réalisées par Yang et collaborateurs sur les agrégats de petite et moyenne taille ($n=4-40$) ont montré que les spectres de photoélectrons des petits agrégats sont proches des caractéristiques d'émission du di-anion isolé. À partir de la taille $n \sim 13$, de nouvelles caractéristiques liées à l'ionisation des molécules d'eau apparaissent jusqu'à la taille $n=30$ au delà de laquelle la signature de SO_4^{2-} disparaît entièrement [237]. Les auteurs expliquent ces résultats en avançant l'hypothèse que SO_4^{2-} est au centre de l'agrégat et que la première couche de solvation est constituée de ~ 12 molécules d'eau. Plus tard, Wang *et al.* ont montré une diminution de l'énergie de liaison des électrons des petits agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$ ($n=4-7$) avec une augmentation de la température de 12 K à la température ambiante [238]. Cela a été interprété comme la coexistence à haute température de plusieurs isomères présentant des énergies de liaison des électrons inférieures à celles des minima globaux.

Les études expérimentales des systèmes $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{SO}_4$ se sont majoritairement concentrées sur l'établissement et la compréhension des mécanismes de nucléation possibles dans l'atmosphère. Ainsi, les premières mesures de vitesse de nucléation en fonction de différentes variables externes telles que la température et le taux d'humidité ont été réalisées dans les années 90 par Wyslouzil *et al.* [239] et Ball *et al.* [240]. Les premiers ont par exemple mesuré des vitesses de nucléation pour des binaires $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ à des humidités relatives (Rh, pour *relative humidities* en anglais) allant de 0,006 à 0,650 et à des acidités relatives (Ra, pour *relative acidities* en anglais) allant de 0,04 à 0,46 et cela à trois températures ($T = 20, 25$ et 30 °C). Ils ont montré que la vitesse de nucléation varie de $0,01$ à $100 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ et qu'elle est fortement dépendante du niveau de saturation et de la température. Ainsi, la vitesse de nucléation peut augmenter de deux à quatre ordres de grandeur lorsque la température est augmentée de seulement 5 °C. Les résultats de mesure de vitesse de nucléation en fonction de la concentration en acide sulfurique et de l'humidité relative présentés par Ball *et al.* sont en bon accord avec ces conclusions. Leurs expériences, menées à 22 °C, ont consisté à varier la concentration de H_2SO_4 entre $2 \cdot 10^9$ et $12 \cdot 10^9$ molécules par cm^{-3} et cela à différentes valeurs de Rh. Il a été observé que la vitesse de nucléation en fonction de la concentration en acide sulfurique augmente de $0,01$ à $100 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ si $\text{Rh} < 5 \%$ et de 1 à $1000 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ si $\text{Rh} > 8 \%$. Plus tard, une série d'expériences visant à détecter de nouvelles particules $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ a été effectuée [241, 242, 243]. Parmi ces travaux, Hanson et Lovejoy ont mesuré les paramètres thermodynamiques caractéristiques du processus

de formation d'hydrates $(\text{H}_2\text{O})_z(\text{H}_2\text{SO}_4)_y$ ($y=2-6$, $z < 5$) dans les conditions atmosphériques en utilisant la spectrométrie de masse et l'ionisation chimique [241]. Les constantes d'équilibre ($K_p = \frac{\sum_i P_{2,i}}{(\sum_i P_{1,i})^2}$, où $P_{1,i}$ et $P_{2,i}$ sont les pressions partielles de l'hydrate i -ième du monomère et du dimère, respectivement) pour les agrégats contenant le monomère et le dimère d'acide sulfurique ont été déterminées aux températures atmosphériques et à différentes humidités relatives. Cette étude a montré que les constantes K_p sont très faiblement dépendantes de Rh. Par contre, lorsque la température est abaissée de 260 à 230 K, les valeurs de K_p augmentent significativement. Les auteurs ont également déterminé les énergies libres de formation de ces mêmes hydrates ainsi que les constantes de vitesse de réaction de leur formation. Ces résultats ont montré que le dimère est l'agrégat le moins stable par rapport à l'évaporation de H_2SO_4 , c'est-à-dire que l'agrégat d'eau contenant le dimère d'acide sulfurique est un agrégat critique. Les agrégats plus grands ont une vitesse de formation plus élevée que leur vitesse d'évaporation, ils sont donc thermodynamiquement plus stables. Berndt *et al.* ont détecté la formation de particules $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ de plus de 3 nm de diamètre pour une concentration en H_2SO_4 de $\sim 10^6-10^7 \text{ cm}^{-3}$ à 273 K, ce qui correspond à la concentration atmosphérique en acide sulfurique [242]. Ces mêmes auteurs ont ensuite étudié la formation des particules $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ à différents taux d'humidité (Rh=10-60 %) [243]. Pour une concentration de H_2SO_4 égale à $\sim 10^7 \text{ cm}^{-3}$ et à Rh=42 %, des particules de ~ 2 nm de diamètre ont été observées. Plus récemment, certains groupes se sont engagés dans la recherche d'agents chimiques accélérant les processus de nucléation. Par exemple, Zhang *et al.* ont étudié une nouvelle voie de formation de particules à partir d'acides organiques : ils ont montré que la présence d'acides aromatiques, tels que l'acide benzoïque et les acides p- et m-méthylbenzoïque, améliore considérablement la nucléation de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$. La théorie classique de la nucléation binaire d'acide sulfurique et d'eau ne peut pas expliquer la plupart des observations faites dans la basse atmosphère. Par conséquent, une nouvelle théorie a été mise au point pour expliquer la formation de ces particules. Il s'agit d'une théorie de nucléation homogène ternaire qui tient compte de l'ammoniac, de l'acide sulfurique et de l'eau. Dans le cadre de cette théorie, des résultats contradictoires sur la détermination du rôle de l'ammoniac dans la formation d'aérosols ont été obtenus [244, 245, 246, 247]. Par exemple, Kim *et al.* ont étudié le système $\text{NH}_3/\text{SO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{air}$ et ont conclu que NH_3 est un agent efficace pour accélérer le processus de nucléation [244]. Les auteurs ont montré que l'effet de l'addition de NH_3 sur la formation de particules est fortement dépendant de la concentration en eau. Ainsi, à une faible concentration en molécules d'eau (50 ppm), la présence de NH_3 conduit à une concentration en particules de 9 à 50 fois supérieure à celle obtenue en l'absence de NH_3 . Lorsque la concentration en molécules d'eau est de 1000 ppm, la concentration en particules est seulement 2-4 fois plus élevée. Toutefois, Anttila *et al.* [245], Yu *et al.* [246], ainsi que Kurtén *et al.* [247] n'ont pas confirmé ces résultats. En particulier, Anttila *et al.* ont proposé d'élargir le modèle de la nucléation homogène ternaire pour prendre en compte la formation de bisulfates d'ammonium, négligées jusque là. Cette prise en compte a conduit à des vitesses de nucléation calculées dix ordres de grandeur plus basses que les vitesses calculées par l'ancien modèle. Tout cela montre clairement que de nombreuses questions restent ouvertes sur la physico-chimie des particules atmosphériques et que l'apport d'outils théoriques est donc essentiel dans ce domaine.

Cependant c'est une physico-chimie complexe car elle nécessite la prise en compte de plusieurs espèces, des effets de température et de la taille des systèmes.

Pour compléter ces études expérimentales, de nombreuses études théoriques ont été menées, parfois en parallèle, pour caractériser les structures d'équilibre sur la surface d'énergie potentielle (SEP) des agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$ ($n=1-50$) [232, 234, 235, 248, 249, 250, 251, 252, 253, 238, 236, 254, 255, 256, 257, 258] et $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{SO}_4$ ($n=1-9$) [259, 260, 261, 226, 262, 263, 264]. Ces études sont d'un intérêt fondamental pour une meilleure compréhension de la structure de ces agrégats et l'assignation des signaux IR expérimentaux à des isomères spécifiques. Cependant, comme il était prévisible pour ce type d'agrégats moléculaires complexes, ces études ont mis en évidence une très grande variété de structures dans une gamme d'énergies relatives relativement faible pour chaque taille d'agrégat. Par exemple, Lambrecht *et al.* ont identifié 16 isomères ayant une énergie inférieure à $1,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ au-dessus du minimum global de $(\text{H}_2\text{O})_7\text{SO}_4^{2-}$ [254]. Plus important, la sensibilité de l'ordre énergétique par rapport à l'approche de calcul utilisée a également été démontrée [254, 256], questionnant ainsi fortement le niveau de théorie approprié pour caractériser les agrégats d'eau soufrés. Les études théoriques citées plus haut ont utilisé trois niveaux principaux de théorie :

- des calculs *ab initio* types fonction d'onde (WF) comme la théorie de la perturbation au second ordre de Møller-Plesset (MP2) et la théorie Coupled Cluster (CC) incluant les excitations simples et doubles de manière variationnelle et les triples de façon perturbative (CCSD(T)),
- les méthodes fondées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT),
- les champs de forces paramétré (CF).

Les potentiels CF permettent de décrire des systèmes de grande taille et d'explorer efficacement les SEP lorsqu'ils sont combinés à un algorithme d'optimisation globale efficace. Par exemple, une telle étude a été réalisée par Smeeton *et al.* pour les agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$ ($n=3-50$) [257]. Le CF polarisé AMOEBA (*Atomic Multiple Optimized Energetics for Biomolecular Applications* en anglais) développé par Ponder *et al.* [265, 266, 267, 268, 269, 270, 271] s'est également avéré décrire efficacement et avec bonne précision les SEP des agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$ [269, 254, 236, 256]. Ce potentiel fournit des énergies relatives entre configurations les plus basses qualitativement comparables aux énergies de référence obtenues par RIMP2 + $\Delta\text{CCSD(T)}$ (l'écart obtenu est de l'ordre de $\sim 2 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Cependant, ces potentiels ont des faiblesses. Par exemple, ils présentent une mauvaise transférabilité, ils ne peuvent pas décrire la formation et/ou la rupture d'une liaison chimique et ils ne fournissent pas une description explicite de la structure électronique. Les méthodes WF ou DFT sont plus générales, plus fiables et plus précises, même si les fonctionnelles, les bases et les corrections de dispersion doivent être choisies avec soin ainsi que l'ont montré Mardirossian *et al.* [256]. Par ailleurs, le coût de calcul de ces approches interdit une exploration exhaustive de la SEP et une recherche des minima globaux même pour des agrégats de petite taille. Ainsi, il est souhaitable de développer des méthodes de calcul intermédiaires permettant des explorations exhaustives des SEP tout en conservant une bonne transférabilité et la possibilité de décrire la formation et la rupture de liaisons covalentes.

La méthode SCC-DFTB que nous avons présentée au cours du chapitre 1 de ce manuscrit,

offre un niveau de théorie intermédiaire entre les approches CF et *ab initio*. En effet, elle fournit une description explicite de la structure électronique, permet de décrire la rupture et la formation de liaisons covalentes, tout en présentant un faible coût de calcul en raison d’une base de valence minimale et l’utilisation d’intégrales paramétrées. Ce second chapitre de mon travail de thèse est une contribution à l’évaluation et à la validation de l’approche SCC-DFTB pour la description des agrégats d’eau contenant du soufre. Nous présentons ainsi une étude structurale globale des agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$ ($n=2-6, 10, 12, 13, 15, 20$) et $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{SO}_4$ ($n=2-6, 10, 15, 20$) en utilisant une description SCC-DFTB combinée à l’algorithme de dynamique moléculaire “*parallel tempering*”. Cela nous a permis de réaliser une exploration complète des SEP suivie d’étapes intensives de relaxation locale pour obtenir une variété d’isomères de basse énergie. Les caractéristiques structurales et les propriétés de stabilité sont analysées en comparaison de résultats que nous avons obtenus avec des méthodes DFT et/ou WF et sont également discutées à la lumière des études théoriques déjà existantes.

II. Aspects méthodologiques spécifiques

II.1 Description de la surface d’énergie potentielle

Paramétrisation de la méthode SCC-DFTB. L’approche SCC-DFTB utilisée au cours de ce travail est celle que nous avons décrite dans le chapitre 1 de ce manuscrit et qui est implémentée dans le code *deMonNano* [272]. Nous avons utilisé l’ensemble *mio* des tables d’intégrales Slater-Koster [95]. De plus, étant donné que le modèle des charges CM3 [84] a été inclus dans le calcul de l’énergie d’interaction, il a été nécessaire de déterminer les valeurs des paramètres empiriques D_{OH} et D_{OS} . Pour la paire O–H, nous avons utilisé le paramètre précédemment défini par Simon *et al.* (c’est à dire la valeur $D_{\text{OH}}=0,12873$) qui fournit des résultats précis pour la description du dimère d’eau et des agrégats d’eau de plus grande taille [96, 273, 274]. La valeur de D_{SH} a été fixée à 0. La valeur de D_{OS} a été déterminée afin de reproduire les valeurs de charges issues de calculs MP2/aug-cc-pVTZ, ces dernières étant optimisées pour reproduire les potentiels électrostatiques engendrés sur la surface de Van der Waals, pour les systèmes SO_4^{2-} et H_2SO_4 . Les valeurs des charges atomiques ainsi obtenues pour ces deux molécules sont données dans le Tableau 2.1.

Nous pouvons voir dans le cas de l’anion SO_4^{2-} que les charges sur tous les atomes sont reproduites avec une très bonne précision, ce qui assure une bonne description des interactions électrostatiques avec d’autres molécules aussi que de leur polarisation. Dans le cas de l’acide sulfurique, la valeur de la charge sur l’atome de soufre est clairement trop élevée. Cependant, cet atome n’est pas directement impliqué dans la formation des liaisons hydrogène. Par conséquent, nous avons supposé que la valeur exacte de la charge SCC-DFTB sur cet atome, surestimée de $\sim 0,67$ a.u. par rapport à MP2, n’aura pas d’influence significative sur les propriétés des agrégats étudiés. Les valeurs des charges sur les atomes d’oxygène et d’hydrogène sont décalées de

Tableau 2.1 – Charges atomiques obtenues avec les approches MP2/aug-cc-pVTZ et SCC-DFTB pour les molécules SO_4^{2-} et H_2SO_4 .

Molécule	Atome	Charge	
		MP2/aug-cc-pVTZ	SCC-DFTB
SO_4^{2-}	S	1,789212	1,789057
	O	-0,947157	-0,947261
	O	-0,947160	-0,947262
	O	-0,947495	-0,947264
	O	-0,947400	-0,947270
Molécule	Atome	Charge	
		MP2/aug-cc-pVTZ	SCC-DFTB
H_2SO_4	S	1,186350	1,853017
	O	-0,501703	-0,658966
	O	-0,502118	-0,658966
	O	-0,538482	-0,687578
	O	-0,537186	-0,687578
	H	0,447401	0,420036
	H	0,445738	0,420036

seulement $\sim 0,16$ et $\sim 0,03$ a.u., ce qui devrait permettre de décrire avec une bonne précision les liaisons hydrogène formées entre la molécule H_2SO_4 et l’agrégat d’eau. Il convient de souligner que tous les paramètres de la méthode SCC-DFTB sont les mêmes pour les deux types de systèmes : $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$ et $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{SO}_4$. Cela nous permettra donc de comparer les propriétés d’agrégats d’eau contenant des espèces sulfurées différentes.

Calculs basés sur la fonction d’onde et la DFT. Afin de déterminer des énergies de liaison de référence, nous avons effectué des calculs *ab initio* MP2 en combinaison avec la base aug-cc-pVTZ de Dunning *et al.* [75, 275]. Ce niveau de calcul avait déjà été utilisé comme référence dans un certain nombre d’études sur les petits agrégats d’eau sulfurés [254, 276], fournissant en particulier des énergies de liaison proches de méthodes de niveau plus élevé telles que CCSD(T)/aug-cc-pVTZ et CCSD(T)/CBS* [256]. Mise à part dans une étude [262], aucun calcul de ce type n’a été réalisé pour les clusters d’eau contenant de l’acide sulfurique. Nous avons également effectué des calculs DFT avec trois fonctionnelles d’échange-corrélation distinctes :

- la fonctionnelle hybride B3LYP [277], utilisée dans la plupart des études sur les agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{SO}_4$, même si elle ne donne pas de bonnes énergies de liaison dans le cas des agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$ [254, 256],
- la fonctionnelle M11-L de la famille des fonctionnelles “Minnesota” qui se comporte de manière satisfaisante pour des molécules inorganiques et pour les interactions non-covalentes [278],
- la fonctionnelle hybride meta-GGA M11 qui fournit des énergies de liaison précises pour les agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$ [279, 256].

Tous ces calculs DFT ont été effectués en utilisant la base de type Pople 6-311++G(d,p)

[280]. Pour évaluer la sensibilité des calculs DFT aux effets de base, nous avons effectué des tests supplémentaires avec deux bases étendues. Dans le cadre de ces tests, les énergies de liaison ont été re-calculées en utilisant les fonctionnelles B3LYP et M11-L conjointement avec les bases TZVP [281, 282] et QZVP [283] qui sont triple- et quadruple-zeta pour les électrons de valence avec des fonctions de polarisation. Ces calculs ont été réalisés sans et avec correction de l’erreur de superposition de base (BSSE pour *Basis Set Superposition Error* en anglais) en utilisant la méthode du contreponds de Boys et Bernardi [284]. Tous les calculs DFT et WF/MP2 ont été effectués avec le logiciel Gaussian09 [285].

II.2 Exploration de la surface d’énergie potentielle

Une variété d’algorithmes existe pour réaliser des optimisations globales d’agrégats moléculaires. Dans ce travail, nous avons utilisé un schéma en deux étapes : une exploration à température finie de la SEP combinée à une minimisation périodique par gradient (*periodic gradient quenching* en anglais) afin d’obtenir les structures de plus basse énergie. L’exploration à température finie a été réalisée par dynamique moléculaire “*parallel-tempering*” (MDPT) [184, 185, 186], algorithme qui a été présenté au chapitre 1 et qui est implémenté dans le code *deMonNano* [272]. Nous avons utilisé une plage de température allant de 20 à 320 K avec 60 répliques, c’est-à-dire une distribution linéaire des températures avec un pas de 5 K. La durée des trajectoires est de 4 ns pour chaque agrégat et le pas d’intégration des équations du mouvement est de 0,2 fs. Nous avons constaté qu’un pas raisonnable pour les échanges des géométries est de 400 fs. Nous avons utilisé une chaîne de Nosé-Hoover de 5 thermostats avec des fréquences identiques de 800 cm^{-1} afin de réaliser les explorations dans l’ensemble canonique.

Pour obtenir les minima de plus basse énergie, nous avons procédé comme suit : pour les trajectoires correspondant à une température sur quatre, mille géométries ont été sélectionnées périodiquement et ont été optimisées localement par gradient conjugué [286]. Cela conduit à un total de 15000 géométries optimisées par agrégat. Pour analyser et classifier les isomères obtenus pour chaque agrégat $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$, nous avons utilisé la nomenclature “*n.s.w-l*” proposée par Lambrecht *et al.* [254]. Dans cette notation, n est le nombre de molécules d’eau, s est le nombre de LH entre sulfate et molécules d’eau, w est le nombre de LH entre les molécules d’eau et l est un index associé à chaque isomère dans une série “*n.s.w*” donnée. La classification des isomères $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{SO}_4$ a été faite de manière légèrement différente et utilise la nomenclature “*n.s.s’w-l*”, où s et s' correspondent à deux motifs de connexion différents : s pour un atome d’hydrogène d’une molécule d’eau lié à un oxygène de H_2SO_4 et s' pour un atome d’hydrogène de l’acide sulfurique lié à un atome d’oxygène d’une molécule d’eau. Pour différencier les isomères, les configurations optimisées ont été triées en fonction de leur énergie et de la topologie des atomes d’oxygène. Dans ce qui suit, les isomères sont caractérisés par leurs énergies relatives, E_{rel} , au-dessus du minimum absolu. $E_{\text{rel}}(\text{ZPE})$ est l’énergie relative calculée en incluant l’énergie du point zéro (*Zero Point Energy* en anglais, ZPE) calculée à partir des modes harmoniques. Afin d’évaluer la force de l’interaction entre sulfate (ou acide sulfurique) et molécules d’eau et afin

d'évaluer davantage la précision de l'approche SCC-DFTB, nous avons calculé les énergies de liaison, E_{bind} correspondant à la différence d'énergie entre les espèces solvatées (à leur géométrie d'équilibre) et celle de leurs fragments séparés (chacun à sa propre géométrie relaxée) :

$$E_{\text{bind}} = E_{(n.s.w-l)} - E_{(\text{SO}_4^{2-})} - n \cdot E_{(\text{H}_2\text{O})}, \quad (2.1)$$

La définition ci-dessus conduit donc à des énergies de liaison négatives. La même formule a été appliquée pour les agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{SO}_4$. Pour pouvoir comparer les énergies de liaison calculées en DFT avec corrections BSSE, nous avons aussi calculé les énergies de liaison comme la différence d'énergie entre l'énergie de l'agrégat à sa géométrie d'équilibre et celle de ses fragments chacun à sa géométrie dans la géométrie d'équilibre de l'agrégat.

III. Validation préliminaire de la méthode SCC-DFTB

Ainsi qu'il a été mentionné précédemment, l'approche SCC DFTB est une méthode paramétrée qui exige la mise en place de plusieurs paramètres empiriques. En plus des tables de Slater-Koster qui définissent les intégrales impliquées dans la méthode [95], les paramètres clés pour calibrer un potentiel SCC-DFTB sont les $D_{Z_\alpha Z_\alpha'}$ qui interviennent dans la définition des charges CM3 1.95. Ayant déterminé ces paramètres à partir de calculs de charges atomiques, il faut dans un premier temps déterminer leur validité pour la description de la géométrie des systèmes. Le potentiel SCC-DFTB obtenu conduit aux constatations suivantes : il reproduit correctement la symétrie T_d de SO_4^{2-} avec une distance S–O de 1,552 Å, à comparer à 1,513 Å au niveau MP2/aug-cc-pVTZ. Pour H_2SO_4 , l'isomère d'énergie minimale est celui de conformation "trans" de symétrie C_2 , en accord avec les données expérimentales [287]. Toutes les distances inter-atomiques sont bien reproduites (voir le Tableau 2.2), avec une erreur maximale de 0,05 Å pour la liaison simple S–O. Les valeurs des angles sont également satisfaisantes, sauf pour celle de l'angle S–O–H, surestimée de $\sim 11,5^\circ$ par rapport à d'autres méthodes de calcul. L'objectif principal de cette étude étant la description de l'interaction de l'acide sulfurique avec des molécules d'eau environnantes, cette légère erreur sur la structure de H_2SO_4 ne devrait avoir qu'un effet mineur.

Les géométries obtenues pour les dimères $(\text{H}_2\text{O})\text{SO}_4^{2-}$ et $(\text{H}_2\text{O})\text{H}_2\text{SO}_4$ sont représentées sur la Figure 2.1. La géométrie du dimère $(\text{H}_2\text{O})\text{SO}_4^{2-}$ est bien reproduite comme le montrent les données du Tableau 2.3. Les distances sont reproduites avec une erreur allant de 0,00 à 0,09 Å par rapport aux résultats MP2/aug-cc-pVTZ, et l'erreur sur les valeurs des angles est presque négligeable (écart maximal de $2,3^\circ$). L'écart maximal entre les valeurs de la distance entre H_2SO_4 et la molécule d'eau obtenues par les méthodes SCC-DFTB et MP2/aug-cc-pVTZ est de 0,12 Å. Un léger écart de $\sim 11,0^\circ$ dans la description des angles dans le cas de $(\text{H}_2\text{O})\text{H}_2\text{SO}_4$ est également observé, lié à l'écart décrit précédemment au sein de H_2SO_4 . Les données MP2 et DFT étant similaires, les résultats SCC-DFTB et DFT sont également en bon accord. En effet, dans le cas du système $(\text{H}_2\text{O})\text{SO}_4^{2-}$, toutes les valeurs SCC-DFTB de distance et d'angle sont si-

Tableau 2.2 – Géométries d'équilibre de H_2SO_4 obtenues avec les méthodes SCC-DFTB, B3LYP/6-311++G(d,p), M11-L/6-311++G(d,p) et MP2/aug-cc-pVTZ. Les valeurs expérimentales moyennes sont obtenues à partir de spectres de micro-ondes d'espèces normales et isotopiques de l'acide sulfurique gazeux [287].

Paramètre	SCC-DFTB	B3LYP	M11-L	MP2	Exp.[287]
Distance S=O, Å	1,43	1,44	1,40	1,43	1,42
Distance S-O, Å	1,63	1,63	1,56	1,59	1,57
Distance O-H, Å	0,96	0,97	0,96	0,97	0,95
$\angle (\text{O}=\text{S}=\text{O}), ^\circ$	124,5	124,6	122,7	124,0	123,3
$\angle (\text{O}-\text{S}-\text{O}), ^\circ$	100,4	101,5	97,0	102,0	101,3
$\angle (\text{S}-\text{O}-\text{H}), ^\circ$	120,5	109,5	109,6	109,0	108,5
$\angle (\text{O}-\text{S}-\text{O}-\text{H}), ^\circ$	-82,1	-80,4	-155,9	-86,9	-90,9

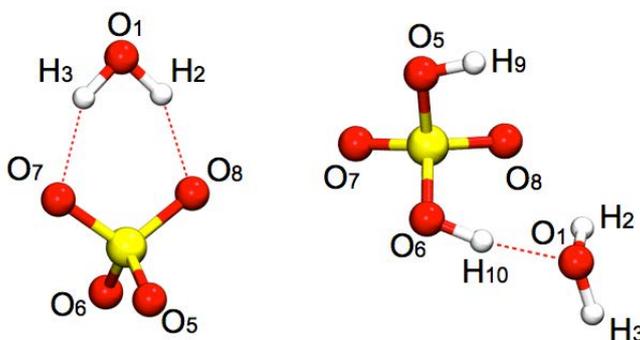


Figure 2.1 – Géométries d'équilibre des dimères $(\text{H}_2\text{O})\text{SO}_4^{2-}$ et $(\text{H}_2\text{O})\text{H}_2\text{SO}_4$ obtenues par la méthode SCC-DFTB.

milaires aux résultats des calculs B3LYP/6-311++G(d,p) et M11/6-311++G(d,p). Les résultats au niveau M11-L/6-311++G(d,p) sont légèrement différents puisque cette fonctionnelle tend à sous-évaluer les distances inter-atomiques. Dans le cas du dimère $(\text{H}_2\text{O})\text{H}_2\text{SO}_4$, les valeurs des distances intramoléculaires calculées par SCC-DFTB et DFT sont également en accord. Cependant, on voit qu'il y a un léger écart dans la description de la distance entre les deux molécules H_2O et H_2SO_4 (1,78 Å calculé par SCC-DFTB par rapport à 1,67-1,70 calculé par DFT). Dans la description des angles, l'écart moyen par rapport aux méthodes B3LYP/6-311++G(d,p) et M11-L/6-311++G(d,p) est de $\sim 12^\circ$, et $\sim 10^\circ$ par rapport à M11/6-311++G(d,p).

Les énergies de liaison des monomères $(\text{H}_2\text{O})\text{SO}_4^{2-}$ et $(\text{H}_2\text{O})\text{H}_2\text{SO}_4$ calculées dans l'approche SCC-DFTB sont comparables à celles des calculs de référence (voir les Tableaux 2.4 et 2.6). En effet, pour ces deux systèmes les énergies de liaison obtenues par la méthode SCC-DFTB sont égales à -31,12 et -12,33 kcal.mol⁻¹, respectivement, alors qu'elles sont de -29,90 et -11,85 kcal.mol⁻¹ au niveau MP2/aug-cc-pVTZ. Dans les deux cas, l'erreur de la méthode SCC-DFTB est de $\sim 4\%$ par rapport aux calculs de référence. Ces résultats pour $(\text{H}_2\text{O})\text{SO}_4^{2-}$ sont similaires à ceux récemment obtenus par Jahangiri *et al.* en utilisant diverses formulations de l'approche SCC-DFTB [276]. Il convient de noter que l'énergie de liaison de l'acide sulfurique avec une molécule d'eau est beaucoup plus faible que celle de SO_4^{2-} . Cette différence est liée à une contribution électrostatique plus forte pour SO_4^{2-} que dans le cas de H_2SO_4 .

Tableau 2.3 – Géométrie d'équilibre des agrégats $(\text{H}_2\text{O})\text{SO}_4^{2-}$ et $(\text{H}_2\text{O})\text{H}_2\text{SO}_4$ obtenues avec les méthodes SCC-DFTB, B3LYP/6-311++G(d,p), M11-L/6-311++G(d,p), M11/6-311++G(d,p) et MP2/aug-cc-pVTZ. La numérotation des atomes correspond à celle de la Figure 2.1.

Paramètres	DFTB	B3LYP	M11-L	M11	MP2
$(\text{H}_2\text{O})\text{SO}_4^{2-}$					
$r(\text{S-O}_6)$, Å	1,53	1,51	1,47	1,51	1,50
$r(\text{S-O}_7)$, Å	1,56	1,54	1,49	1,53	1,52
$r(\text{O}_1\text{-H}_2)$, Å	0,99	0,99	0,97	0,98	0,99
$r(\text{H}_2\text{...O}_8)$, Å	1,77	1,89	1,86	1,87	1,86
$\angle (\text{O}_5\text{-S-O}_6)$, °	110,3	110,3	110,3	110,4	110,4
$\angle (\text{O}_7\text{-S-O}_8)$, °	107,3	107,6	107,6	107,4	108,1
$\angle (\text{H}_2\text{-O}_1\text{-H}_3)$, °	95,0	94,2	93,2	94,9	92,3
$\angle (\text{S-O}_7\text{-H}_3)$, °	109,1	110,3	110,7	110,6	109,6
$(\text{H}_2\text{O})\text{H}_2\text{SO}_4$					
$r(\text{S-O}_5)$, Å	1,63	1,62	1,56	1,60	1,60
$r(\text{S-O}_6)$, Å	1,61	1,60	1,55	1,59	1,57
$r(\text{O}_6\text{-H}_{10})$, Å	0,98	0,99	0,98	1,00	1,00
$r(\text{H}_{10}\text{...O}_1)$, Å	1,78	1,67	1,70	1,68	1,65
$\angle (\text{S-O}_5\text{-H}_9)$, °	121,5	110,3	109,6	111,3	108,1
$\angle (\text{S-O}_6\text{-H}_{10})$, °	118,9	108,8	107,7	109,4	108,2
$\angle (\text{O}_6\text{-H}_{10}\text{-O}_1)$, °	148,2	164,7	161,9	160,6	167,1
$\angle (\text{O}_6\text{-S-O}_5\text{-H}_9)$, °	79,4	67,6	68,8	67,0	82,6
$\angle (\text{H}_2\text{-O}_1\text{-H}_{10}\text{-O}_6)$, °	-1,8	-9,8	-2,1	-4,0	-10,9

IV. Propriétés structurales de petits agrégats soufrés

Dans cette partie, nous décrivons les différentes structures de basse énergie obtenues avec la méthode SCC-DFTB pour les petits agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$ et $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{SO}_4$ ($n=2-6$). Ces structures, leurs énergies relatives et leurs énergies de liaison sont comparées à celles des structures précédemment rapportées et qui ont été décrites en utilisant des niveaux de théorie supérieurs.

IV.1 Propriétés structurales de petits agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$

La Figure 2.2 présente les quatre structures de basse énergie obtenues pour l'agrégat $(\text{H}_2\text{O})_2\text{SO}_4^{2-}$. Bien que 2.4.0-1 soit l'isomère de plus basse énergie dans cette série, nos simulations montrent que l'isomère 2.4.0-2 est très proche, seulement $0,07 \text{ kcal.mol}^{-1}$ au dessus, ce qui est compatible avec les résultats MP2/6-311++G** de Pye et Rudolph [248]. Ces derniers donnent une différence d'énergie inférieure à $0,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ entre ces deux isomères. Ces auteurs ont également décrit l'isomère 2.4.0-3 dans lequel deux atomes d'oxygène du sulfate sont doublement liés à deux molécules d'eau. La méthode SCC-DFTB donne des résultats similaires, elle prédit que 2.4.0-3 est moins stable que les deux autres isomères. Nous avons également identifié un autre isomère (2.3.1-1) qui n'a pas été décrit dans la littérature, probablement du fait de son énergie relative nettement plus haute. Cet isomère présente une LH entre les deux molécules d'eau, ce qui apparaît être énergétiquement défavorable dans le cas de cet agrégat. L'ordre énergétique des quatre structures de la Figure 2.2 n'est pas affecté par la prise en compte des corrections de ZPE qui n'influencent que très légèrement les énergies relatives.

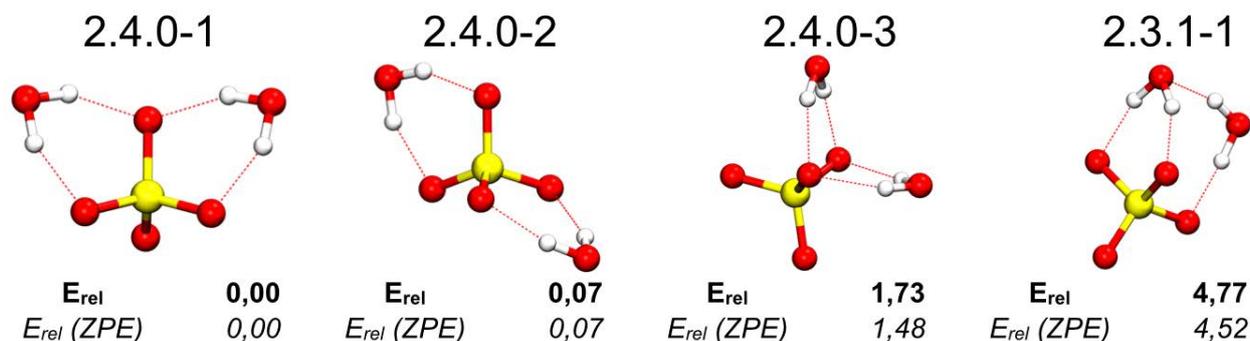


Figure 2.2 – Structures de basse énergie de l'agrégat $(\text{H}_2\text{O})_2\text{SO}_4^{2-}$. Les énergies relatives sont données en kcal.mol^{-1} . Les énergies relatives sans et avec corrections ZPE sont données en gras et italique, respectivement.

La Figure 2.3 présente les structures stables de l'agrégat $(\text{H}_2\text{O})_3\text{SO}_4^{2-}$. Ces structures appartiennent à trois groupes structuraux différents : quatre isomères sont classifiés 3.6.0, c'est-à-dire qu'ils ne présentent pas de LH entre les molécules d'eau, trois isomères appartiennent à la série 3.5.1, c'est-à-dire qu'ils présentent une LH entre molécules d'eau, et un isomère appartient à la classe 3.3.3. Les trois structures de plus basse énergie, c'est à dire 3.6.0-1, 3.6.0-2 et 3.6.0-3, sont quasi-dégénérées avec des différences d'énergie inférieures à $0,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Pye et Ru-

dolph ainsi que Lambrecht *et al.* ont identifié les trois mêmes isomères les plus bas [248, 254], bien que le minimum global diffère dans chaque étude : 3.6.0-1 dans notre travail, 3.6.0-3 pour Lambrecht *et al.* et 3.6.0-2 pour Pye et Rudolph. Les énergies relatives entre ces isomères étant inférieures à $0,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$, leur ordre énergétique est extrêmement sensible à la méthode de calcul appliquée. Cependant, les résultats SCC-DFTB sont tout à fait comparables aux calculs DFT. Les isomères 3.5.1-1 et 3.5.1-2 présentent une énergie légèrement supérieure (inférieure à $1,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$) à celle de la structure 3.6.0-1, ce qui est également compatible avec les résultats B3LYP/6-311++G** obtenus par Lambrecht *et al.* [254]. À des énergies supérieures à 2 kcal.mol^{-1} , nous trouvons deux autres isomères, 3.6.0-4 et 3.5.1-3, qui présentent un motif de liaison comparable à celui de l’isomère 2.4.0-3. Ces deux isomères sont obtenus pour la première fois. Nous avons également trouvé un isomère 3.3.3-1 qui présente un cycle à trois molécules d’eau. L’approche SCC-DFTB prévoit que cet isomère est situé à $\sim 2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ au dessus du minimum global, alors que l’approche B3LYP/6-311++G** le place à $\sim 1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ [254]. Bien qu’énergétiquement défavorable dans $(\text{H}_2\text{O})_3 \text{SO}_4^{2-}$, le cycle à trois molécules d’eau devient un élément important dans les plus grands agrégats. Il est intéressant de souligner que pour cette taille, les corrections ZPE ont à nouveau un impact mineur sur les énergies relatives (seul l’ordre entre 3.5.1-1 et 3.5.1-2 est modifié).

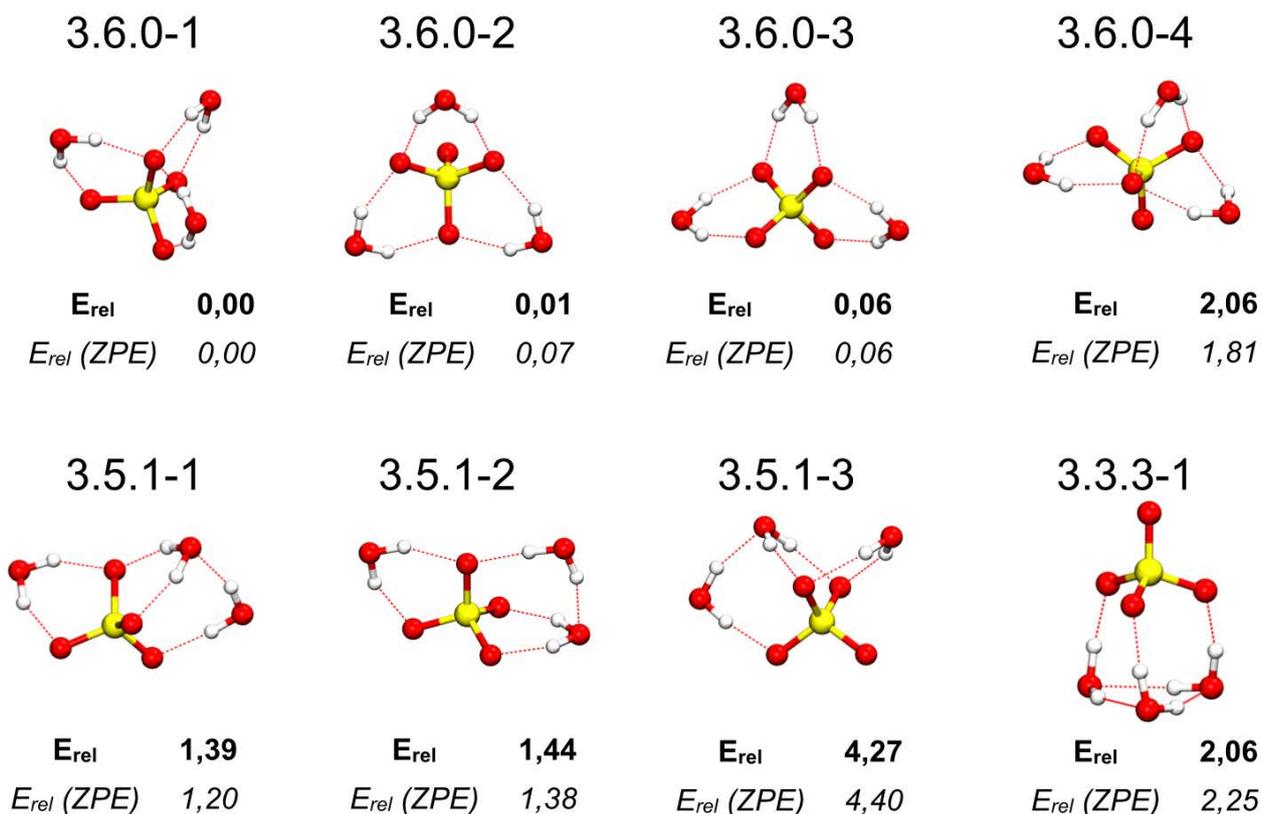


Figure 2.3 – Structures de basse énergie de l’agrégat $(\text{H}_2\text{O})_3 \text{SO}_4^{2-}$. Les énergies relatives sont données en kcal.mol^{-1} . Les énergies relatives sans et avec corrections ZPE sont données en gras et italique, respectivement.

Le spectre des configurations obtenues pour l’agrégat $(\text{H}_2\text{O})_4 \text{SO}_4^{2-}$ est représenté sur la Figure 2.4. Dix structures différentes appartenant à cinq groupes principaux (4.8.0, 4.7.1, 4.6.2,

4.5.3 et 4.4.4) ont été trouvées. Comme pour $(\text{H}_2\text{O})_3\text{SO}_4^{2-}$, les minima de plus basse énergie au niveau SCC-DFTB correspondent aux structures sans LH entre molécules d'eau. 4.8.0-2 et 4.8.0-4 correspondent aux deux isomères de type 4.8.0 décrits par Lambrecht *et al.* [254]. Nous avons trouvé deux isomères supplémentaires, 4.8.0-1 et 4.8.0-3, le premier étant le minimum global SCC-DFTB. Sa structure dérive de celle de l'isomère 3.6.0-2, un des trois isomères de plus basse énergie de l'agrégat $(\text{H}_2\text{O})_3\text{SO}_4^{2-}$. Les structures 4.8.0-1 et 4.8.0-2 sont très proches en énergie, alors que les énergies de 4.8.0-3 et 4.8.0-4 sont plus de 1 kcal.mol^{-1} plus élevées. Ceci est légèrement différent des résultats B3LYP/6-311++G** qui prédisent une différence entre 4.8.0-2 et 4.8.0-4 de seulement $0,18 \text{ kcal.mol}^{-1}$ [254]. Dans l'ensemble, pour cette taille, la méthode SCC-DFTB a tendance à favoriser les structures présentant uniquement des liaisons entre le sulfate et l'eau, tandis que B3LYP commence à favoriser les interactions eau-eau, le minimum global correspondant étant 4.5.3-1 [254]. Avec la méthode SCC-DFTB, cette structure est 1 kcal.mol^{-1} plus haute en énergie que le minimum global. Il est intéressant de souligner que d'autres études ont donné 4.8.0-2 comme minimum global [237, 255]. Notons que les corrections ZPE ne modifient pas l'ordre énergétique au sein de la série 4.8.0, alors qu'elles réorganisent fortement l'ordre énergétique des isomères avec LH entre les molécules d'eau.

La figure 2.5 présente les structures obtenues pour l'agrégat contenant cinq molécules d'eau, elles appartiennent aux cinq séries 5.10.0, 5.9.1, 5.8.2, 5.7.3 et 5.6.4. Comme l'ont auparavant souligné Lambrecht et collaborateurs, le nombre d'isomères dans une gamme d'énergie inférieure à 3 kcal.mol^{-1} au dessus du minimum global augmente de manière significative pour $(\text{H}_2\text{O})_5\text{SO}_4^{2-}$. A partir de cette taille, le réseau de LH entre molécules d'eau devient compétitif avec les LH entre le sulfate et l'eau. Cela conduit à une variété accrue d'isomères de basse énergie et à un ordre énergétique fortement sensible aux corrections ZPE. Comme pour les plus petites tailles d'agrégat, les structures présentant le plus grand nombre de LH entre le sulfate et l'eau sont les structures énergétiquement favorisées par l'approche SCC-DFTB. Ainsi, 5.10.0-1 est le minimum global, bien que certains isomères (par exemple 5.7.3-1) avec des LH entre les molécules d'eau soient relativement proches en énergie. Ces résultats sont cohérents avec les études de Gao *et al.*, Pye *et al.* et Wang *et al.* sur la nature du minimum global, mais différent des calculs de Lambrecht *et al.* dans lesquels l'isomère 5.7.3-1 est le minimum global. Dans notre étude, cet isomère apparaît $0,34 \text{ kcal.mol}^{-1}$ au-dessus de 5.10.0-1. Soulignons que les structures de basse énergie de la série 5.8.2 sont reportées ici pour la première fois. Lorsque les corrections ZPE sont prises en compte, l'ordre des isomères est modifié, en particulier, 5.6.4-3 devient le minimum global.

Pour $(\text{H}_2\text{O})_6\text{SO}_4^{2-}$, nous avons trouvé une large variété de minima de faible énergie qui ont été rapportés dans la littérature, et qui sont présentés sur la Figure 2.6. Ils appartiennent à cinq séries : 6.12.0, 6.9.3, 6.8.4, 6.7.5 et 6.6.6. Pour cette taille d'agrégat, l'isomère sans LH entre molécules d'eau, à savoir 6.12.0-1, n'est plus le minimum global lorsque les corrections ZPE ne sont pas prises en compte. Expérimentalement, Zhou *et al.* ont suggéré que jusqu'à $n=6$, seules des molécules d'eau liées uniquement à l'ion sulfate sont présentes à basse température, alors que pour $n \geq 7$ une signature IR de LH eau-eau apparaît [232]. Dans notre cas, ainsi que dans les autres études théoriques [238, 253, 254], cet effet semble survenir pour un nombre

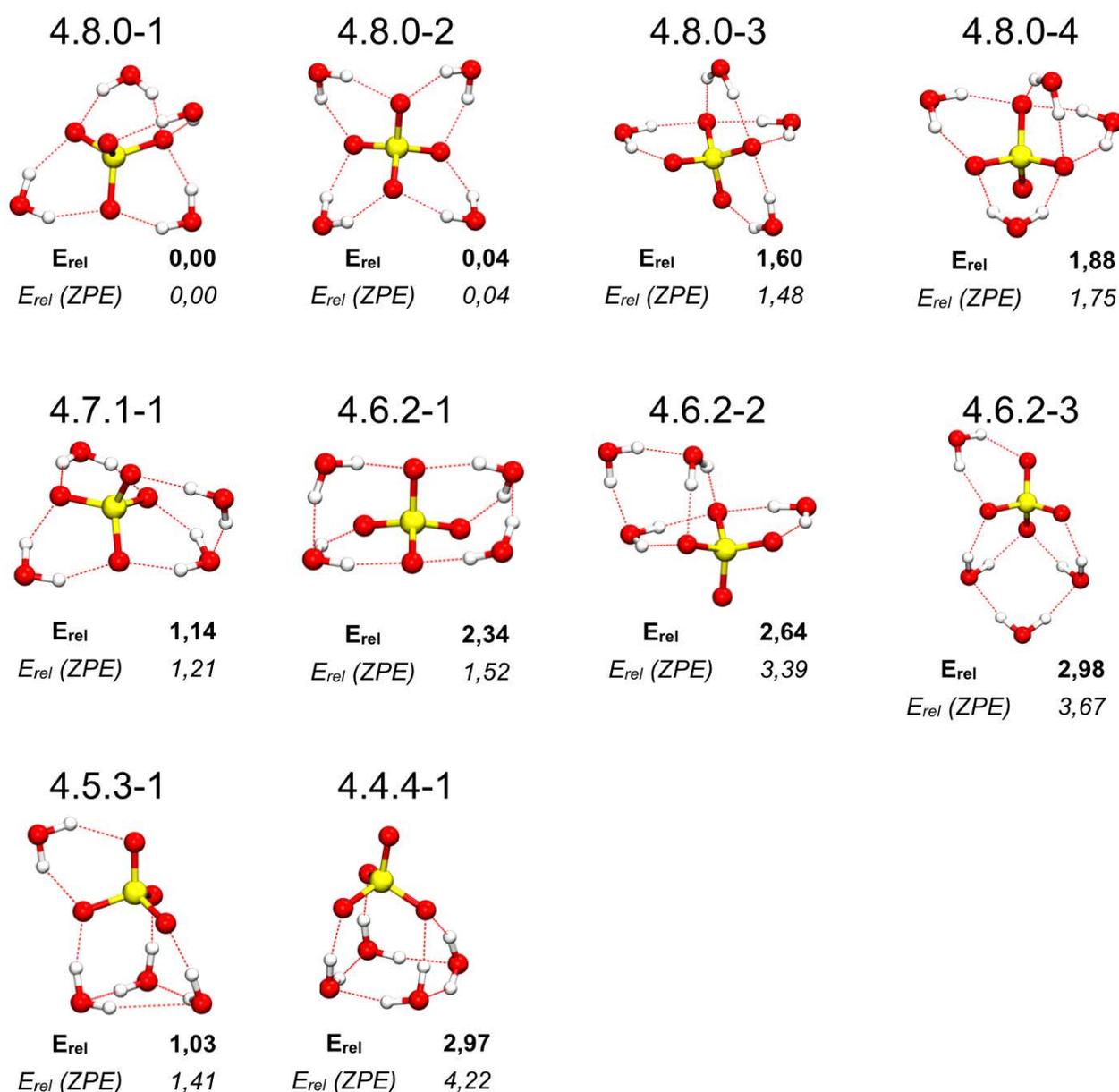


Figure 2.4 – Structures de basse énergie de l'agrégat $(\text{H}_2\text{O})_4\text{SO}_4^{2-}$. Les énergies relatives sont données en kcal.mol⁻¹. Les énergies relatives sans et avec corrections ZPE sont données en gras et italique, respectivement.

inférieure de molécule d'eau. Cela montre que l'approche SCC-DFTB est capable de reproduire des caractéristiques importantes des agrégats d'eau contenant des sulfates. Au niveau SCC-DFTB, sans considérer les corrections ZPE, deux isomères isoénergétiques, 6.9.3-1 et 6.8.4-1, sont en concurrence pour être la structure de plus basse énergie, et huit autres isomères ont une énergie à peine 1 kcal.mol⁻¹ supérieure. Notre minimum global (sans ZPE), l'isomère 6.9.3-1, est le même que dans les études de Gao *et al.* [253] et Wang *et al.* [238]. Lorsque la correction ZPE est prise en compte, 6.12.0-1 devient le minimum global. Enfin, il est intéressant de noter que l'on observe dans les isomères de $(\text{H}_2\text{O})_6\text{SO}_4^{2-}$ les trois principaux motifs structuraux des molécules d'eau caractéristiques de la première couche de solvation d'agrégats de plus grande taille (voir ci-dessous) :

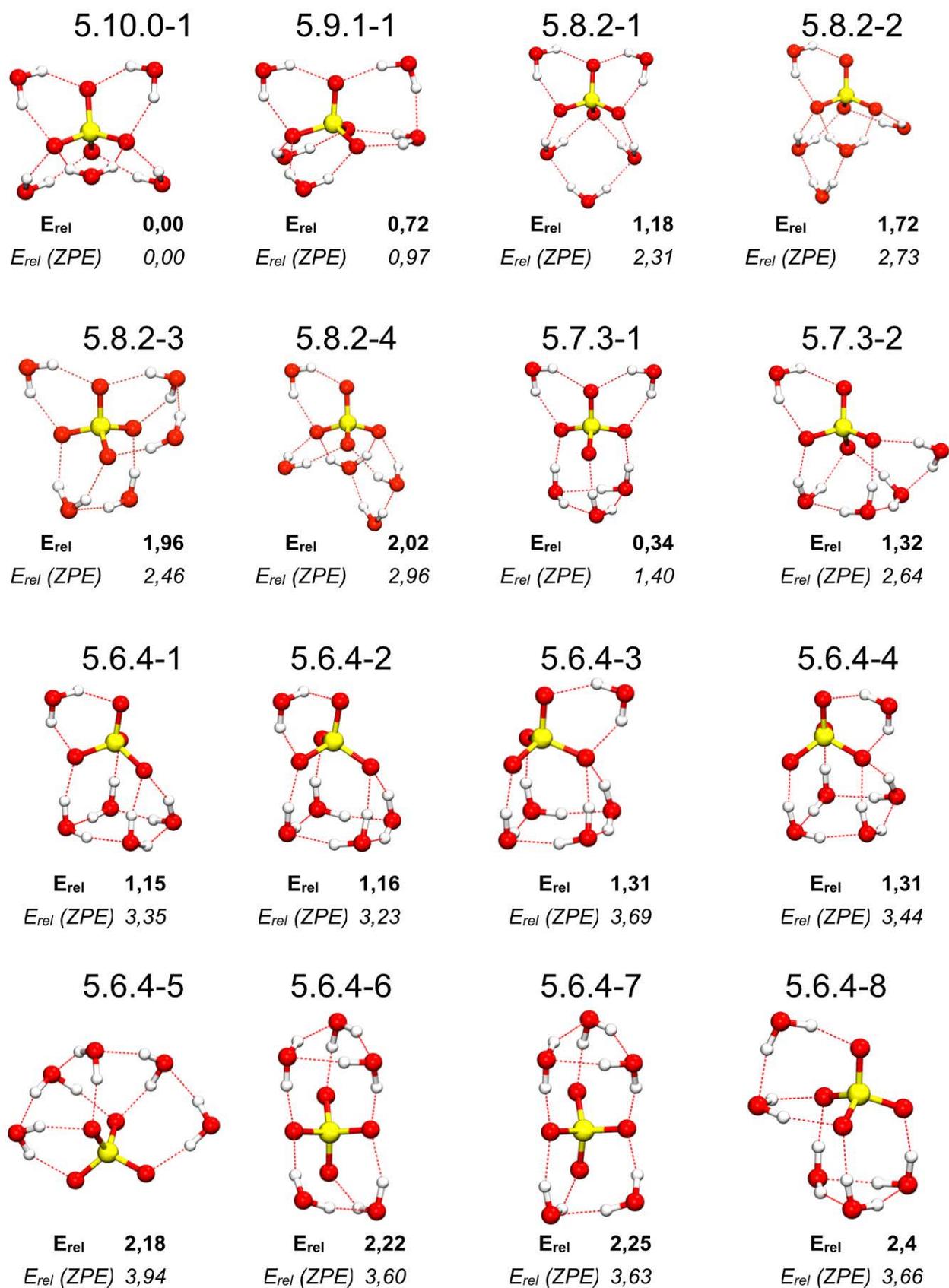


Figure 2.5 – Structures de basse énergie de l'agégat $(\text{H}_2\text{O})_5\text{SO}_4^{2-}$. Les énergies relatives sont données en kcal.mol^{-1} . Les énergies relatives sans et avec corrections ZPE sont données en gras et italique, respectivement.

Tableau 2.4 – Energies de liaison des isomères de basse énergie des agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$ obtenues en utilisant les méthodes SCC-DFTB, B3LYP/6-311++G(d,p), M11-L/6-311++G(d,p), M11/6-311++G(d,p) et MP2/aug-cc-pVTZ. Tous les résultats sont donnés en kcal.mol^{-1} .

$(\text{H}_2\text{O})\text{SO}_4^{2-}$					
Isomère	SCC-DFTB	B3LYP	M11-L	M11	MP2
(1.2.0-1)	-31,12	-29,64	-30,98	-32,13	-29,90
(2.4.0-1)	-53,17	-56,18	-58,76	-61,09	-56,61
(2.4.0-2)	-53,10	-56,49	-59,07	-61,41	-57,14
(2.3.1-1)	-51,44	-54,49	-57,28	-59,30	-55,66
(3.6.0-1)	-76,17	-80,18	-83,80	-87,47	
(3.6.0-3)	-76,17	-79,64	-83,24	-86,88	
(3.5.1-1)	-74,73	-79,25	-83,15	-86,40	
(3.5.1-4)	-71,90	-75,74	-80,44	-86,40	
(4.8.0-1)	-97,27	-101,51	-106,05	-111,06	
(4.8.0-2)	-97,23	-101,69	-106,53	-111,21	
(4.7.1-1)	-96,13	-101,56	-106,48	-110,97	
(4.6.2-1)	-94,93	-100,06	-105,49	-109,42	

- le cycle à trois molécules d'eau liées à trois atomes d'oxygène du sulfate, motif qui apparaît dans les isomères 6.9.3-1, 6.8.4-3, 6.7.5-3 et 6.6.6-1,
- le cycle à quatre molécules d'eau liées à trois atomes d'oxygène du sulfate, qui apparaît dans les isomères 6.8.4-1 et 6.8.4-2,
- un motif en forme de cube composé de cinq molécules d'eau et de trois atomes d'oxygène du sulfate dans les isomères 6.7.5-1 et 6.7.5-2.

Ces motifs ne contiennent aucun atome d'hydrogène libre, ce qui conduit à un réseau fermé de LH dans la première sphère de solvatation de SO_4^{2-} .

Les résultats de cette section montrent que l'approche SCC-DFTB fournit une description relativement précise des divers isomères de faible énergie de petits agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$. Effectivement, nous sommes capable d'identifier la plupart des isomères précédemment rapportés dans la littérature [253, 238, 248, 254]. En outre, les énergies relatives SCC-DFTB sont en accord satisfaisant avec les données obtenues par divers calculs de type DFT. Compte tenu du faible coût de calcul de l'approche SCC-DFTB par rapport à la DFT, ces premiers résultats sont très encourageants et vont nous permettre d'exploiter plus avant les possibilités offertes par cette méthode.

Pour mieux évaluer la précision de la méthode SCC-DFTB pour la description des agrégats d'eau soufrés, le Tableau 2.4 présente les énergies de liaison de certains isomères sélectionnés des agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$ ($n=1-4$). Ces énergies ont été obtenues aux niveaux SCC-DFTB, B3LYP/6-311++G(d,p), M11-L/6311++G(d,p), M11/6-311++G(d,p) et MP2/aug-cc-pVTZ. Pour ces structures, qui sont principalement construites sur les interactions sulfate-eau, les énergies de liaison SCC-DFTB sont sous-estimées avec une erreur moyenne absolue (EMA) de $3,84 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ($7,35 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et une erreur maximale de $5,13 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ($10,56 \text{ kcal.mol}^{-1}$) pour l'isomère 4.6.2-1 par rapport aux résultats B3LYP/6-311++G(d,p) (M11-L/6-

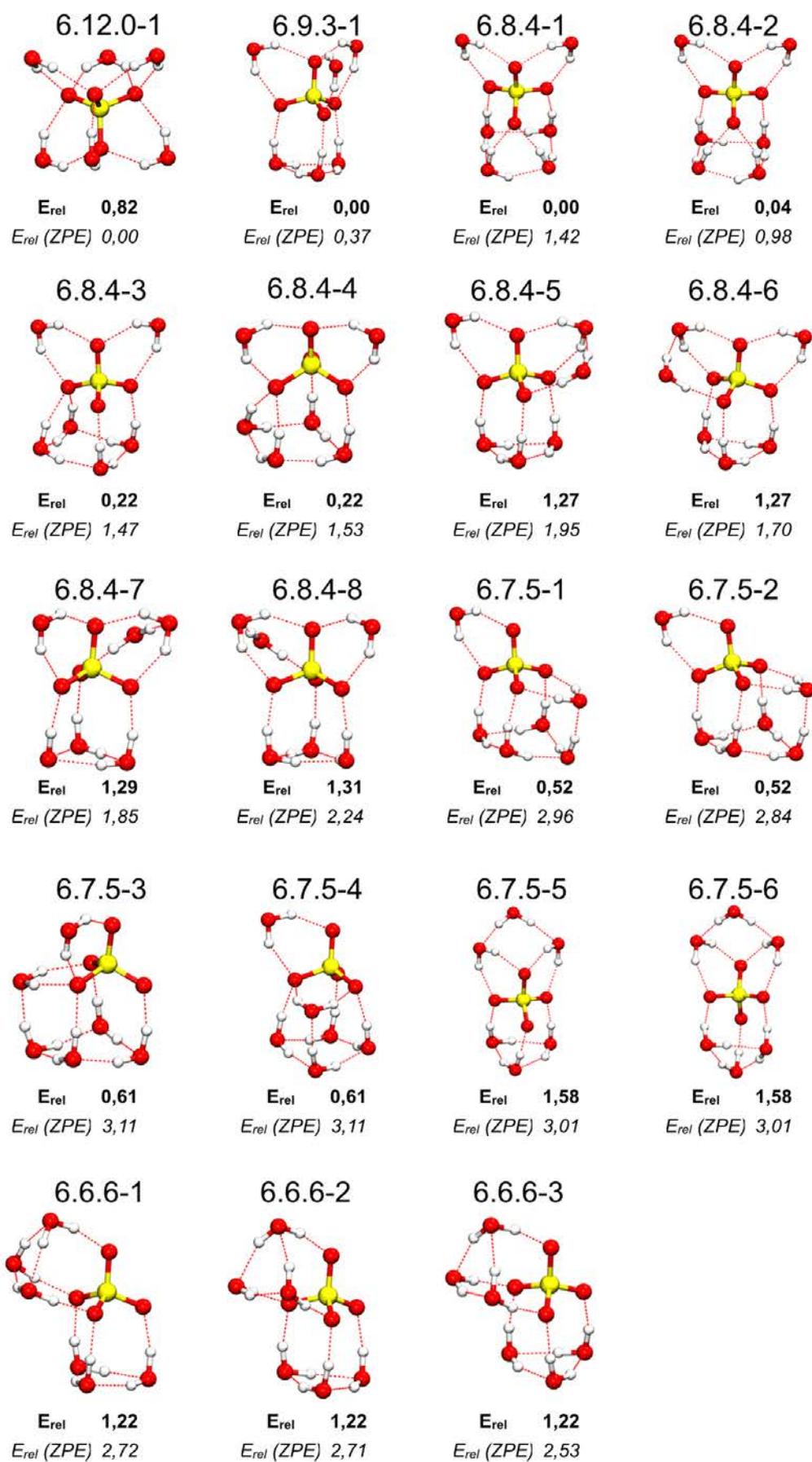


Figure 2.6 – Structures de basse énergie de l'agrégat $(\text{H}_2\text{O})_6\text{SO}_4^{2-}$. Les énergies relatives sont données en kcal.mol^{-1} . Les énergies relatives sans et avec corrections ZPE sont données en gras et italique, respectivement.

Tableau 2.5 – Energies de liaison des isomères de basse énergie de $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$ obtenus en utilisant les méthodes SCC-DFTB, B3LYP/TZVP, B3LYP/QZVP, M11-L/TZVP et M11-L/QZVP avec ou sans correction BSSE.

Isomère	SCC-DFTB (kcal.mol ⁻¹)		B3LYP (kcal.mol ⁻¹)			
	Monomères optimisés	Monomères non-optimisés	TZVP	TZVP BSSE	QZVP	QZVP BSSE
1.2.0-1	-31,12	-35,49	-31,79	-31,96	-29,09	-30,86
2.4.0-1	-53,17	-59,53	-59,67	-60,03	-54,54	-57,99
2.4.0-2	-53,10	-58,73	-60,12	-59,51	-55,14	-58,56
2.3.1-1	-51,44	-56,92	-58,27	-54,90	-53,35	-54,48
3.6.0-1	-76,17	-83,59	-84,54	-85,04	-77,10	-82,37
3.6.0-3	-76,17	-84,11	-84,14	-85,26	-76,93	-81,91
3.5.1-1	-74,73	-81,45	-84,02	-80,33	-76,86	-77,80
3.5.1-4	-71,90	-78,64	-84,64	-78,48	-73,30	-75,29
4.8.0-1	-97,27	-105,04	-106,61	-107,79	-97,36	-104,02
4.8.0-2	-97,23	-104,46	-106,79	-107,61	-97,61	-104,15
4.7.1-1	-96,13	-103,10	-107,01	-103,55	-97,72	-100,34
4.6.2-1	-94,93	-102,24	-105,87	-98,58	-96,82	-95,60
Isomère	SCC-DFTB (kcal.mol ⁻¹)		M11-L (kcal.mol ⁻¹)			
	Monomères optimisée	Monomères non-optimisée	TZVP	TZVP BSSE	QZVP	QZVP BSSE
1.2.0-1	-31,12	-35,49	-32,11	-32,60	-29,52	-31,32
2.4.0-1	-53,17	-59,53	-60,46	-58,67	-55,52	-59,01
2.4.0-2	-53,10	-58,73	-60,89	-59,04	-56,27	-59,21
2.3.1-1	-51,44	-56,92	-59,32	-54,42	-54,47	-54,42
3.6.0-1	-76,17	-83,59	-85,82	-87,94	-78,68	-84,38
3.6.0-3	-76,17	-84,11	-85,36	-87,89	-78,37	-84,27
3.5.1-1	-74,73	-81,45	-85,50	-83,01	-78,60	-80,01
3.5.1-4	-71,90	-78,64	-82,82	-81,84	-75,74	-78,45
4.8.0-1	-97,27	-105,04	-108,30	-111,65	-99,42	-107,26
4.8.0-2	-97,23	-104,46	-108,41	-111,48	-99,73	-107,33
4.7.1-1	-96,13	-103,10	-108,80	-103,76	-100,08	-103,29
4.6.2-1	-94,93	-102,24	-108,10	-102,88	-99,43	-99,14

311++G(d,p)). Si l'on considère l'EMA par molécule d'eau, elle est respectivement égale à 1,36 et 2,43 kcal.mol⁻¹ par rapport aux résultats B3LYP/6-311++G(d,p) et M11-L/6-311++G(d,p). Les énergies de liaison M11 étant inférieures aux énergies B3LYP et M11-L, l'EMA correspondante par rapport aux résultats SCC-DFTB est plus importante.

Nous venons de présenter des calculs d'énergie de liaison réalisés en utilisant trois fonctionnelles différents (B3LYP, M11-L et M11) en combinaison avec la base 6-311G++(d, p) sans appliquer de corrections BSSE. Dans une étude récente, Mardirossian *et al.* ont démontré la sensibilité des énergies de liaison calculées par DFT pour les agrégats (H₂O)_nSO₄²⁻ [256]. Ainsi, pour mieux évaluer la précision de l'approche SCC-DFTB par rapport à la DFT, nous avons effectué des tests supplémentaires avec deux autres bases : TZVP et QZVP [281, 282, 283], avec et sans application de corrections BSSE. Le Tableau 2.5 présente les résultats obtenus avec deux fonctionnelles : B3LYP et M11-L. Les résultats fournis dans les colonnes TZVP et QZVP du Tableau 2.5 ont été calculés en utilisant l'équation 2.1 et doivent donc être comparés aux résultats SCC-DFTB avec monomères optimisés. Ces résultats démontrent clairement un effet de base puisque la base plus étendue QZVP conduit à des énergies de liaison plus faibles que la base TZVP. La différence est de plusieurs kcal.mol⁻¹ et elle atteint 8,88 kcal.mol⁻¹ pour l'isomère 4.8.0-1 en utilisant la fonctionnelle M11-L. Si on compare les énergies de liaison SCC-DFTB aux résultats B3LYP/QZVP, elles sont légèrement sous-estimées avec une EMA de 1,38 kcal.mol⁻¹ et une erreur maximale de 2,13 kcal.mol⁻¹ pour l'isomère 3.5.1-1. Les énergies de liaison M11-L étant légèrement plus basses que les énergies B3LYP, la différence avec les résultats SCC-DFTB est également plus grande avec une EMA de 2,97 kcal.mol⁻¹ et une erreur maximale de 4,50 kcal.mol⁻¹ pour l'isomère 4.5.2-1. Cette dernière valeur correspond à une différence de 4,5 % entre les résultats SCC-DFTB et M11-L/QZVP. Si l'on considère l'EMA par molécule d'eau, elle est respectivement égale à 0,62 et 1,11 kcal.mol⁻¹ par rapport aux calculs B3LYP/QZVP et M11-L/QZVP. À la lumière de ces résultats, il apparaît donc que la précision de la méthode SCC-DFTB est comparable à des calculs DFT effectués en utilisant une base étendue. En outre, nous avons effectué une série de calculs en utilisant les deux mêmes fonctionnelles et bases mais en appliquant des corrections BSSE par la méthode du contreponds de Boys et Bernardi [284]. Les résultats sont également présentés dans le Tableau 2.5 (colonnes TZVP BSSE et QZVP BSSE) et doivent être comparés aux énergies de liaison SCC-DFTB obtenues avec des monomères non optimisés. Ici encore, les énergies de liaison SCC-DFTB sont encore légèrement sous-estimées avec une EMA respectivement égale à 2,71 et 2,16 kcal.mol⁻¹ (1,18 et 1,12 kcal.mol⁻¹ si l'on considère des énergies par molécule d'eau) par rapport aux résultats B3LYP/QZVP et M11-L/QZVP. Cette différence est à nouveau faible, confirmant ainsi la précision du potentiel SCC-DFTB pour décrire les agrégats (H₂O)_nSO₄²⁻.

IV.2 Propriétés structurales de petits agrégats (H₂O)_nH₂SO₄

L'un des principaux avantages de la méthode SCC-DFTB par rapport à un potentiel CF classique est une meilleure transférabilité du potentiel d'un système chimique à un autre dans

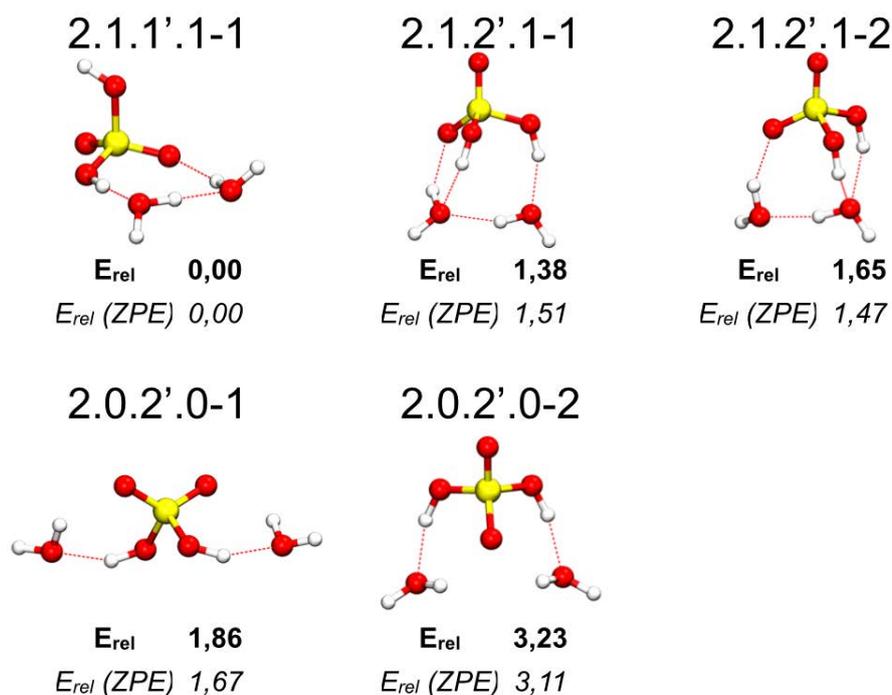


Figure 2.7 – Structures de basse énergie de l'agrégat $(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}_2\text{SO}_4$. Les énergies relatives sont données en kcal.mol^{-1} . Les énergies relatives sans et avec corrections ZPE sont données en gras et en italique, respectivement.

la mesure où ils sont constitués des mêmes atomes. Afin de vérifier cette transférabilité et d'étendre notre compréhension des agrégats d'eau soufrés, nous considérons maintenant de petits agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{SO}_4$, où $n=1-6$. Comme dans le cas des agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$, la structure, les énergies relatives et les énergies de liaison des isomères sont comparées à celles des structures précédemment rapportées. Il est cependant important de noter que dans le cas d'agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{SO}_4$, la littérature est moins bien fournie et peu de papiers récents ont été publiés.

La figure 2.7 présente les cinq isomères de basse énergie obtenus lors de l'exploration de la SEP de $(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}_2\text{SO}_4$. Déjà au niveau de ce premier système, des différences évidentes apparaissent avec les structures des agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$. En effet, aucun isomère ne présente de molécule d'eau qui soit double donneur d'hydrogène, il y a par conséquent toujours des hydrogènes de molécules d'eau libres. Le minimum global de la méthode SCC-DFTB, 2.1.1'.1-1, est le même que celui obtenu par Re *et al.* par des calculs B3LYP/D95++(d,p) [261]. C'est le seul isomère qui présente un des deux hydrogènes de H_2SO_4 non lié. Pour les autres isomères, situés au moins à 1 kcal.mol^{-1} plus hauts en énergie, les deux atomes d'hydrogène de H_2SO_4 sont impliqués dans des LH. Les isomères 2.1.1'.1-1, 2.0.2'.1-1 et 2.0.2'.0-1 ont déjà été identifiés [261, 259, 226] tandis que 2.1.2'.1-2 et 2.0.2'.0-2 sont identifiés pour la première fois. Pour tous ces isomères, les corrections ZPE ne modifient pas l'ordre énergétique.

Les géométries obtenues pour $(\text{H}_2\text{O})_3\text{H}_2\text{SO}_4$ sont présentées Figure 2.8. Quatre configurations de plus basse énergie appartenant à la série 3.1.2'.2 présentent des motifs de LH similaires : H_2SO_4 est relié aux trois molécules d'eau par deux LH impliquant ses atomes d'hydrogène et

des atomes d'oxygène de l'eau ainsi qu'une liaison impliquant l'un de ses atomes d'oxygène et un atome d'hydrogène d'une molécule d'eau. Au sein de cette série, les trois molécules d'eau sont reliées entre elles par deux LH. Parmi ces quatre configurations, l'isomère 3.1.2'.2-1 est le minimum global. A des énergies plus élevées (supérieures à 2 kcal.mol⁻¹), des configurations dérivant de l'isomère 2.1.1'.1-1 de (H₂O)₂H₂SO₄ apparaissent. En particulier, 3.1.2'.2-1 et 3.1.2'.2-2 sont construites à partir de 2.1.1'.1-1 avec une molécule d'eau isolée liée à un des atomes d'hydrogène de H₂SO₄. L'absence d'un réseau unifié de LH entre molécules d'eau et acide sulfurique réduit la stabilité de ces deux structures. La configuration 3.0.2'.1-1 est très similaire aux configurations 3.1.2'.1 avec l'une des deux molécules d'eau associées non liée à H₂SO₄. La géométrie 3.1.1'.2-1 est encore moins favorable. Dans cette dernière, trois molécules d'eau sont reliées entre elles formant un cycle avec l'acide et un atome d'hydrogène de H₂SO₄ est non lié. Dans les publications antérieures, divers isomères de (H₂O)₃H₂SO₄ ont été étudiés, certains d'entre eux correspondant aux isomères trouvés dans notre étude [260, 259, 261, 226]. Par exemple, les isomères 3-I et 3-II de Bandy *et al.* correspondent aux isomères 3.1.2'.2-1 et 3.2.2'.1-1 et les isomères III-na, III-nb, III-c de Re *et al.* correspondent aux isomères 3.2.2'.1-1, 3.3.1'.2-1 et 3.1.2'.2-1, respectivement. Cependant, ces études n'avaient pas pour objectif la réalisation d'une optimisation globale de (H₂O)₃H₂SO₄ (et des plus grands agrégats). Elles ne fournissent donc pas une image complète du spectre des structures de cet agrégat. Néanmoins, 3.1.2'.2-1 et 3.2.2'.1-1 apparaissent comme des isomères importants. La caractéristique la plus frappante est qu'aucune structure déprotonée, c'est à dire ionique, n'est mise en évidence lors de l'exploration SCC-DFTB. La question de la stabilité relative des structures neutres et ioniques a été adressée par les études DFT déjà citées [259, 261, 262]. Cependant, cette question apparaît comme fortement sensible aux conditions de calcul (fonctionnelle et base) et aucune réponse claire n'a été apportée pour (H₂O)₃H₂SO₄. Une étude couplant une exploration exhaustive de la SEP et des approches de calcul d'un haut niveau de théorie serait nécessaire pour répondre à cette question avec précision.

Les isomères de basse énergie obtenus pour (H₂O)₄H₂SO₄ sont présentés figure 2.9. Parmi eux, huit ont une énergie inférieure à 2 kcal.mol⁻¹ du minimum global. De toute évidence, la substitution de SO₄²⁻ par H₂SO₄ rend la SEP plus plate avec un ordre énergétique des isomères qui devrait être fortement sensible à la méthode de calcul appliquée. De plus, un certain nombre d'isomères présente une topologie des oxygènes identique, mais un réseau de LH différent, ce qui rend l'exploration de la SEP plus complexe et difficilement accessible à la DFT et aux approches WF. Dans notre cas, à l'exception des deux structures de type 4.2.2'.2, tous les isomères correspondent à un tétramère d'eau situé sur un côté de la molécule d'acide. En outre, à l'exception de l'isomère 4.2.1'.4-1, H₂SO₄ se comporte toujours comme un double donneur de liaisons hydrogène. L'isomère 4.2.2'.2-1 a été étudié par Bandy *et al.*. Toutefois, ce n'est l'isomère le plus bas, ni dans les calculs SCC-DFTB ni dans les calculs DFT réalisés par Re *et al.* où il se situe respectivement à 0,60 et 0,89 kcal.mol⁻¹ au dessus du minimum global. Re et collaborateurs ont trouvé un certain nombre d'isomères de (H₂O)₄H₂SO₄ avec différentes topologies des atomes d'oxygène. Cependant, la plupart d'entre eux ont une énergie assez élevée. Dans cette étude, l'isomère le plus bas, ainsi que 8 des 15 isomères présentés, ont une structure

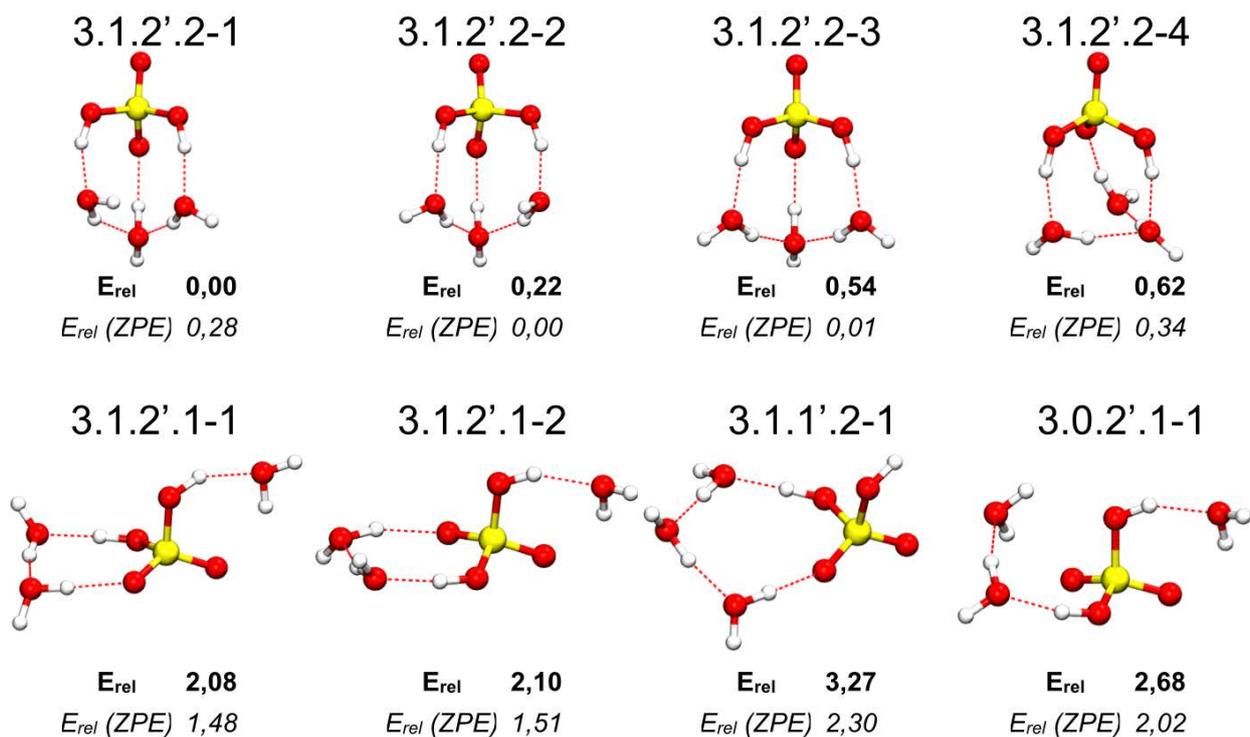


Figure 2.8 – Structures de basse énergie de l'agrégats $(\text{H}_2\text{O})_3\text{H}_2\text{SO}_4$. Les énergies relatives sont données en kcal.mol⁻¹. Les énergies relatives sans et avec corrections ZPE sont données en gras et en italique, respectivement.

déprotonée. Dans notre cas, seule la structure 4.2.1'.4-1 présente un caractère de transfert de proton entre une molécule d'eau et l'ion HSO_4^- . Pour être certain que cette différence ne provienne pas d'une mauvaise exploration de la SEP, nous avons réalisé deux explorations MDPT avec une structure ionique comme structure initiale. Les résultats obtenus ont été identiques. Cela démontre que la méthode SCC-DFTB est en mesure de décrire un processus de transfert de proton mais ne favorise pas les structures déprotonés pour $(\text{H}_2\text{O})_4\text{H}_2\text{SO}_4$. Notons enfin que cet isomère qui présente un caractère de transfert de proton est également le seul à présenter un groupement hydroxyle libre de l'acide.

Les Figures 2.10 et 2.11 présentent les configurations de plus basse énergie des agrégats $(\text{H}_2\text{O})_5\text{H}_2\text{SO}_4$ et $(\text{H}_2\text{O})_6\text{H}_2\text{SO}_4$ obtenus au cours de ce travail. Tous les isomères de faible énergie de $(\text{H}_2\text{O})_5\text{H}_2\text{SO}_4$ présentent des caractéristiques similaires (également observées dans la plupart des isomères de $(\text{H}_2\text{O})_4\text{H}_2\text{SO}_4$) qui contrastent avec la structure des agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$. En effet, la molécule H_2SO_4 n'est pas entourée de molécules d'eau, mais est plutôt située au-dessus de l'agrégat d'eau et participe au réseau de LH comme un double donneur. Par ailleurs, dans plusieurs des structures de la figure 2.10, la topologie des atomes d'oxygène est basée sur un motif en forme de cube, les deux structures de plus basse énergie (5.3.2'.5-1 et 5.2.2'.5-1) étant les moins déformées. Encore une fois, aucune structure déprotonée n'est observée à faible énergie, contrairement à l'étude de Re et collaborateurs [261]. Cinq structures ioniques de $(\text{H}_2\text{O})_5\text{H}_2\text{SO}_4$ sont obtenues mais se trouvent à ~ 2 kcal.mol⁻¹ au dessus des isomères les plus bas. Au contraire, pour $(\text{H}_2\text{O})_6\text{H}_2\text{SO}_4$, deux isomères (6.5.0'.6-1 et 6.5.0'.6-2) déprotonés

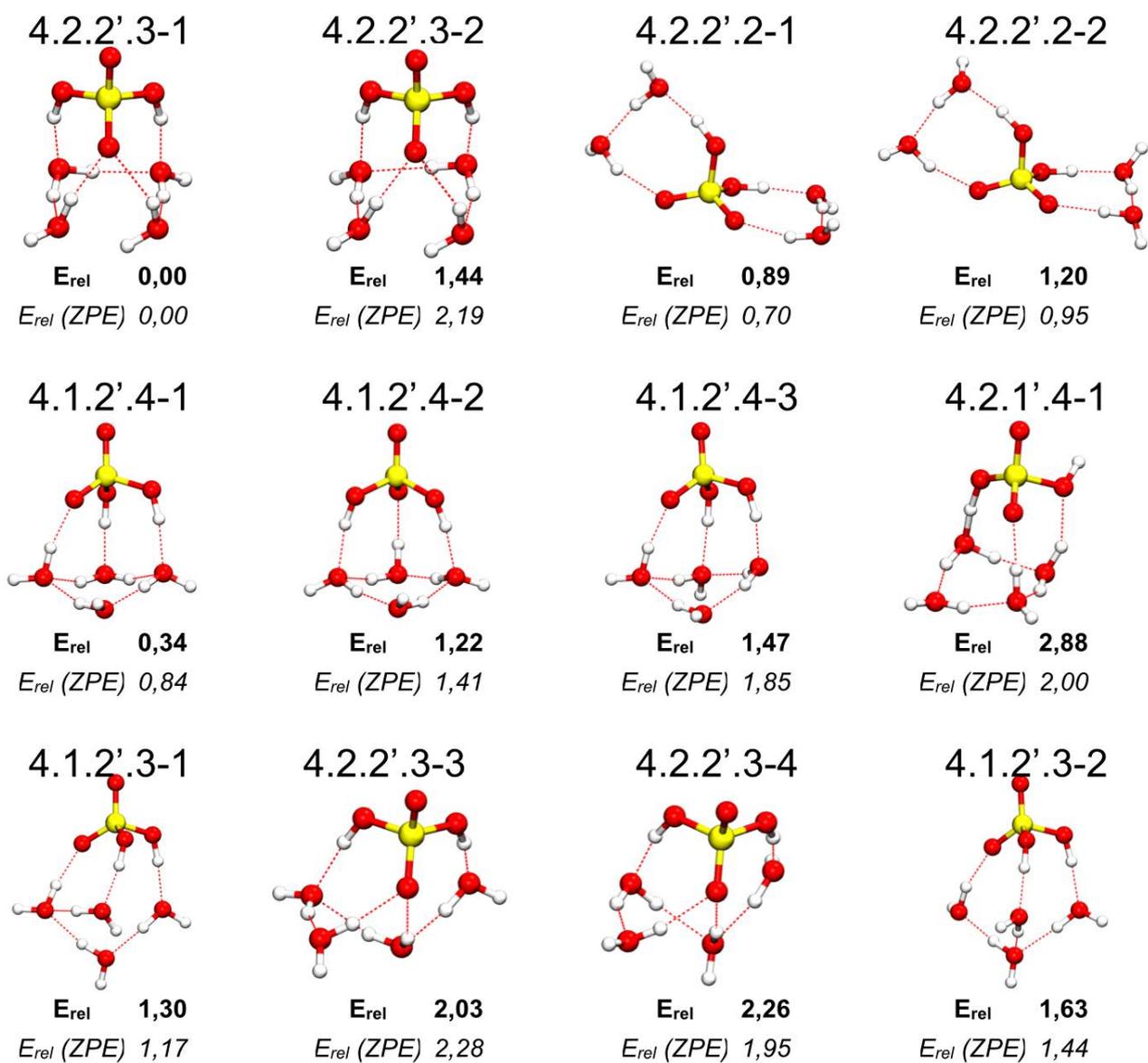


Figure 2.9 – Structures de basse énergie de l'agrégat $(\text{H}_2\text{O})_4\text{H}_2\text{SO}_4$. Les énergies relatives sont données en kcal.mol^{-1} . Les énergies relatives sans et avec corrections ZPE sont données en gras et en italique, respectivement.

se trouvent à ~ 1 kcal.mol⁻¹ seulement du minimum global. Ces isomères affichent donc une structure de type (H₂O)₄(H₅O₂)HSO₄ dans laquelle le proton est dans un environnement de type Zundel. Pour ces structures ioniques, c'est un groupe hydroxyle de H₂SO₄ qui pointe hors de l'agrégat tandis que pour les formes neutres c'est un oxygène. Ces tendances sont également observées dans (H₂O)₄H₂SO₄ et (H₂O)₅H₂SO₄ au niveau SCC-DFTB et l'ont été par d'autres auteurs sur les agrégats (H₂O)_nH₂SO₄ (n=4-9) au niveau DFT [261, 262]. Bien que ces configurations déprotonées soient plus élevées en énergie, leur apparition au cours de notre exploration démontre la capacité du potentiel SCC-DFTB à décrire la rupture ou la formation de liaisons chimiques dans les agrégats moléculaires contenant un sulfate pour des tailles proches de ce qui est observé au niveau DFT [261, 262].

Comme pour (H₂O)_nSO₄²⁻, nous avons déterminé les énergies de liaison de certains isomères sélectionnés de (H₂O)_nH₂SO₄. Les résultats sont présentés dans le Tableau 2.6. Il convient de noter que l'énergie de liaison de l'acide sulfurique avec une molécule d'eau est beaucoup plus faible que celle de SO₄²⁻ : -29,90 kcal.mol⁻¹ dans ce dernier cas contre -11,85 kcal.mol⁻¹ dans le premier cas au niveau MP2/aug-cc-pVTZ. Cette différence s'explique par la contribution électrostatique plus forte à l'énergie de liaison dans le cas de SO₄²⁻. Plus important, cette interaction plus faible rend la SEP des agrégats (H₂O)_nH₂SO₄ plus lisse et peut-être plus complexe que celles des agrégats (H₂O)_nSO₄²⁻. Les résultats du Tableau 2.6 montrent que pour (H₂O)_nH₂SO₄, les énergies de liaison calculées par les approches SCC-DFTB et MP2 se comparent bien avec une différence de seulement 0,48 kcal.mol⁻¹. Par rapport aux résultats DFT, la SCC-DFTB surestime légèrement les énergies de liaison avec une déviation respective de 1,72 et 1,49 kcal.mol⁻¹ par rapport aux fonctionnelle B3LYP et M11-L. Comme pour les agrégats (H₂O)_nSO₄²⁻, la fonctionnelle M11 combinée à la base 6-311++G(d,p) fournit des énergies de liaison qui diffèrent fortement des autres méthodes de calcul. Dans l'ensemble, les données du Tableau 2.6 démontrent que le potentiel SCC-DFTB fournit des énergies de liaison en bon accord avec les résultats MP2 et DFT.

V. Propriétés structurales de grands agrégats soufrés

Ayant validé l'application de l'approche SCC-DFTB pour l'étude de petits agrégats soufrés, nous avons souhaité dans cette seconde partie présenter les résultats de l'application de cet outil à la caractérisation de plus grands agrégats (H₂O)_nSO₄²⁻ et (H₂O)_nH₂SO₄ avec n ≥ 10. Des travaux ont déjà porté sur l'étude d'agrégats (H₂O)_nSO₄²⁻ avec n ≥ 10 [288, 252, 232, 250, 255, 236, 257]. Cependant, seulement deux de ces études ont mis en œuvre une approche d'optimisation globale. Dans la première, Thaunay et collaborateurs ont utilisé une approche hybride combinant une exploration de la SEP avec le champ de force AMOEBA complétée par des optimisations locales effectuées au niveau DFT pour (H₂O)₁₂SO₄²⁻ et (H₂O)₁₃SO₄²⁻ [236]. Dans la deuxième, Smeeton *et al.* ont mené une exploration complète des agrégats (H₂O)₃₋₅₀SO₄²⁻ en utilisant un potentiel CF [257]. A notre connaissance, aucune approche de ce type n'a été

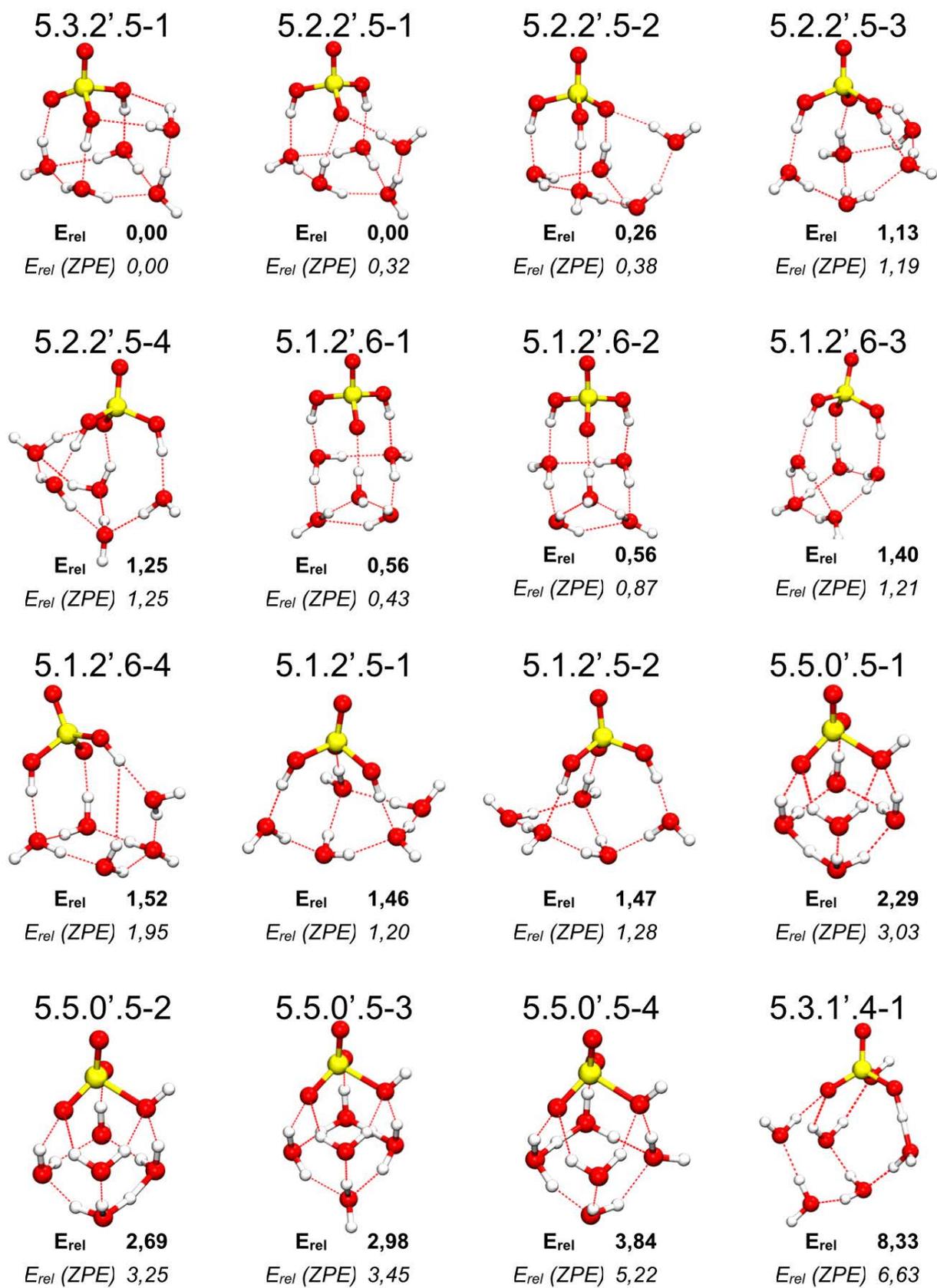


Figure 2.10 – Structures de basse énergie de l'agrégat $(\text{H}_2\text{O})_5\text{H}_2\text{SO}_4$. Les énergies relatives sont données en kcal.mol^{-1} . Les énergies relatives sans et avec corrections ZPE sont données en gras et en italique, respectivement.

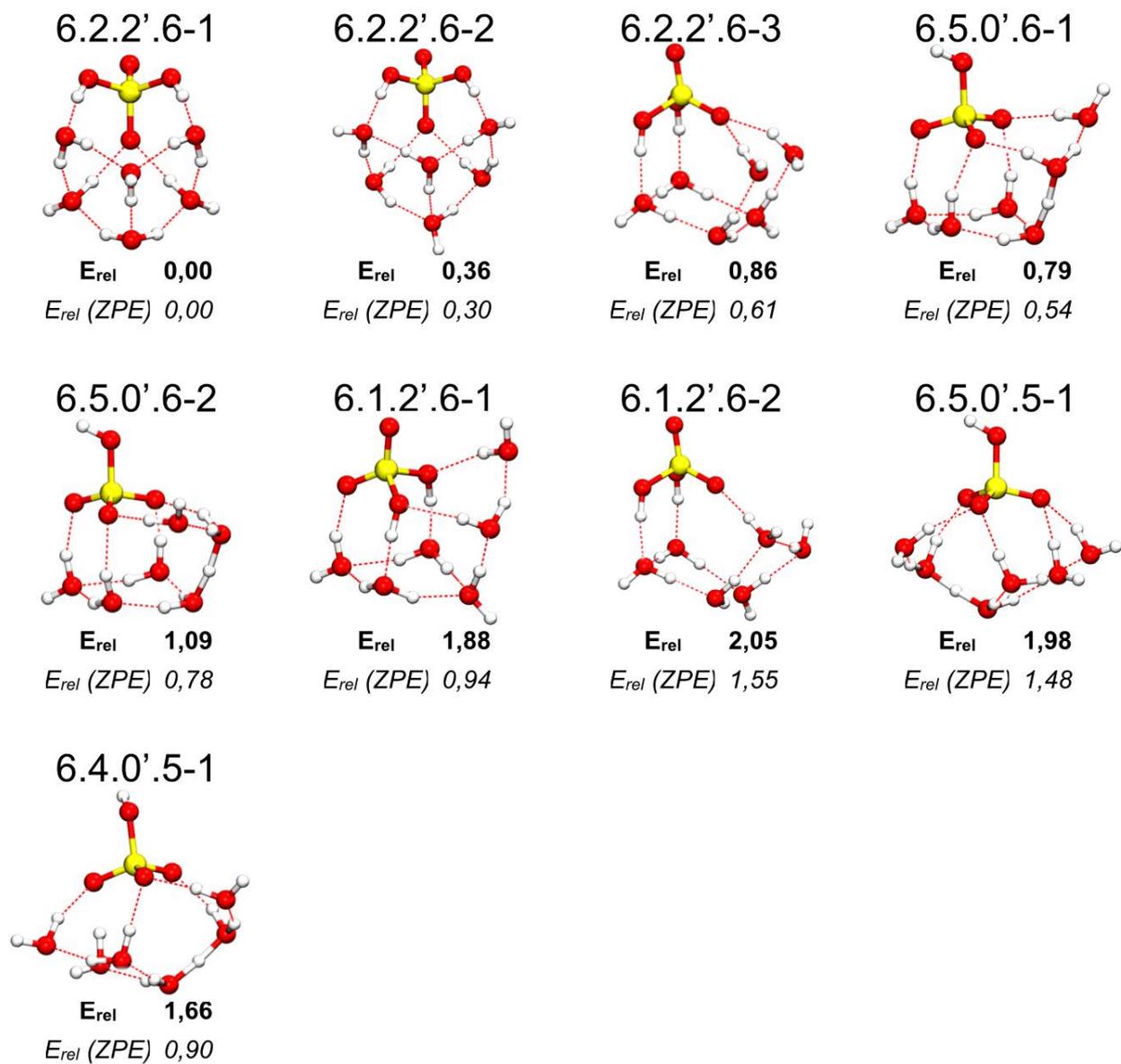


Figure 2.11 – Structures de basse énergie de l'agrégat $(\text{H}_2\text{O})_6\text{H}_2\text{SO}_4$. Les énergies relatives sont données en kcal.mol^{-1} . Les énergies relatives sans et avec corrections ZPE sont données en gras et italique, respectivement.

Tableau 2.6 – Énergies de liaison des isomères de basse énergie des agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{SO}_4$ obtenues en utilisant les méthodes SCC-DFTB, B3LYP/6-311++G(d,p), M11-L/6-311++G(d,p), M11/6-311++G(d,p) et MP2/aug-cc-pVTZ. Tous les résultats sont donnés en kcal.mol^{-1} .

$(\text{H}_2\text{O})\text{H}_2\text{SO}_4$					
Isomère	SCC-DFTB	B3LYP	M11-L	M11	MP2
(1.0.1'.0-1)	-12,33	-12,55	-13,03	-15,37	-11,85
(2.1.1'.1-1)	-27,55	-27,11	-28,01	-31,64	
(2.0.2'.1-1)	-26,17	-25,59	-26,74	-30,73	
(2.0.2'.0-1)	-25,69	-25,80	-26,81	-31,31	
(3.1.2'.2-1)	-42,13	-39,60	-40,96	-48,13	
(3.1.2'.2-4)	-41,50	-39,51	-40,96	-48,13	
(3.1.2'.1-1)	-40,05	-39,14	-39,29	-45,62	
(3.1.1'.2-1)	-38,86	-37,69	-36,12	-41,89	
(4.2.2'.3-1)	-53,56	-49,49	-51,03	-61,80	
(4.2.2'.2-1)	-54,70	-52,38	-51,79	-60,24	
(4.1.2'.4-1)	-55,25	-52,30	-53,14	-61,80	
(4.1.2'.3-1)	-55,59	-52,30	-53,35	-59,88	

appliquée aux agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{SO}_4$. Ainsi, l'objectif de cette étude est double :

- appliquer la SCC-DFTB à l'étude d'agrégats de taille conséquente qui sont difficilement accessibles avec des approches WF et DFT et donc tirer partie de son faible coût calculatoire,
- proposer une première étude comparative d'agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$ et $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{SO}_4$ pour mettre en évidence les différences et les points communs de ces deux types de systèmes.

V.1 Propriétés structurales de grands agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$

Les agrégats $(\text{H}_2\text{O})_{12}\text{SO}_4^{2-}$ et $(\text{H}_2\text{O})_{13}\text{SO}_4^{2-}$ ont tout d'abord été étudiés au cours de ces travaux. Ils ont été choisis pour permettre une comparaison directe avec l'étude récente de Thaunay *et al.* [236]. Les seize isomères de plus basse énergie trouvés lors de l'exploration SCC-DFTB de la SEP de $(\text{H}_2\text{O})_{12}\text{SO}_4^{2-}$ sont présentés sur la Figure 2.12. Les isomères de type 12.9.15 sont similaires aux structures W12-1 décrites par Thaunay et collaborateurs dans lesquelles 9 molécules d'eau sont dans la première sphère de coordination de SO_4^{2-} et 3 sont dans la deuxième. Comme l'ont souligné ces auteurs, ces isomères présentent une topologie similaire des atomes d'oxygène et ne diffèrent que par leur réseau de LH. Par conséquent, un certain nombre de ces structures peuvent être générées. Thaunay *et al.* en ont présenté quatre alors que nous n'en avons obtenu que deux au cours de notre procédure d'optimisation. Cependant, les deux études suggèrent que le minimum global appartient à cette série particulière. Cela semble confirmer que les isomères W12-GL et W12-AN discutés dans un certain nombre de travaux précédents sont loin en énergie des minima les plus bas [252, 250]. En effet, ces isomères qui n'ont jamais été localisés par des approches d'optimisation globale mais construits à la main

selon des considérations de symétrie n’ont pas été observés au cours de notre exploration. Les isomères 12.12.12-1, 12.12.12-2, 12.9.15-1 et 12.10.14-2 sont étroitement reliés aux isomères W12-2, W12-5, W12-4 et W12-6 précédemment reportés. Les autres configurations présentées sur la figure 2.12 n’ont pas été signalées précédemment, bien que leur topologie d’atomes d’oxygène soit basée sur les mêmes motifs de base : trimères et tétramères de molécule d’eau et motif cubique qui sont, par exemple, tous présents dans l’isomère 12.12.12-4. Ainsi, de façon similaire à ce qui a été observé pour les petits agrégats, l’exploration de la SEP par la méthode SCC-DFTB conduit à des structures qui sont proches de celles reportées précédemment [236]. Ceci est une nouvelle validation du potentiel SCC-DFTB et de sa capacité à décrire correctement les caractéristiques principales de la SEP des agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$. Les différences entre structures reportées peuvent probablement être attribuées à une exploration insuffisante de la SEP dans les deux études.

Sur la Figure 2.13, dix-sept des isomères que nous avons trouvé pour $(\text{H}_2\text{O})_{13}\text{SO}_4^{2-}$ sont représentés. Comme l’ont observé Thauay et collaborateurs, la densité d’isomères de faible énergie est plus grande pour $(\text{H}_2\text{O})_{13}\text{SO}_4^{2-}$ que pour $(\text{H}_2\text{O})_{12}\text{SO}_4^{2-}$. Ainsi, bien que nous ayons trouvé quelques isomères identiques, des différences significatives apparaissent dans la typologie des structures obtenues. En particulier, les isomères 13.12.14-1, 13.12.14-2 et 13.12.14-3 qui sont les plus bas dans notre étude n’ont pas été identifiés précédemment. Ces isomères sont construits à partir d’un motif cubique d’un côté et deux tétramères fusionnés de l’autre côté de SO_4^{2-} . Le minimum le plus bas rapporté par Thauay *et al.* présente une autre topologie des atomes d’oxygène, avec une molécule d’eau seule reliée à un noyau $(\text{H}_2\text{O})_{12}\text{SO}_4^{2-}$. Dans notre étude, les isomères avec une telle molécule d’eau pontante apparaissent à plus haute énergie. Ces différences dans les structures reportées sont probablement liées à la complexité de la SEP de $(\text{H}_2\text{O})_{13}\text{SO}_4^{2-}$ qui nécessiterait une exploration plus étendue de sa surface SEP que nous, ainsi que Thauay et collaborateurs, ne l’avons fait. De plus, Wan *et al.* ont suggéré que les propriétés à température finie de $(\text{H}_2\text{O})_{13}\text{SO}_4^{2-}$ peuvent difficilement être décrites par un isomère unique, même aux températures les plus basses [255]. Ainsi, une compréhension claire des propriétés de cette espèce, telles que les propriétés infrarouges, nécessiterait probablement une exploration étendue à température finie en utilisant des simulations de DM. Ces études seraient très coûteuses en puissance de calcul et difficilement réalisables en utilisant la DFT. Dans un futur proche, le formalisme SCC-DFTB pourrait ainsi être utile pour tenter d’apporter de nouvelles voies d’étude. Enfin, en cohérence avec la conclusion de Thauay *et al.*, nos résultats suggèrent également que la fermeture de la première couche d’hydratation de SO_4^{2-} n’a pas encore eu lieu pour treize molécules d’eau.

Nous avons également étudié les trois systèmes $(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{SO}_4^{2-}$, $(\text{H}_2\text{O})_{15}\text{SO}_4^{2-}$ et $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{SO}_4^{2-}$. Smeeton *et al.* sont les seuls à avoir déjà réalisé une exploration de la surface d’énergie potentielle de ces agrégats [257]. Ils ont conduit une exploration globale en utilisant un potentiel CF rigide et non-polarisable. Ainsi, à ce jour, aucune donnée DFT n’est disponible pour ces tailles particulières. Par conséquent, notre étude est la première tentative d’exploration de la SEP de ces agrégats avec une approche traitant explicitement la structure électronique. La figure 2.14 présente les minima de plus basse énergie pour le système $(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{SO}_4^{2-}$. Le minimum

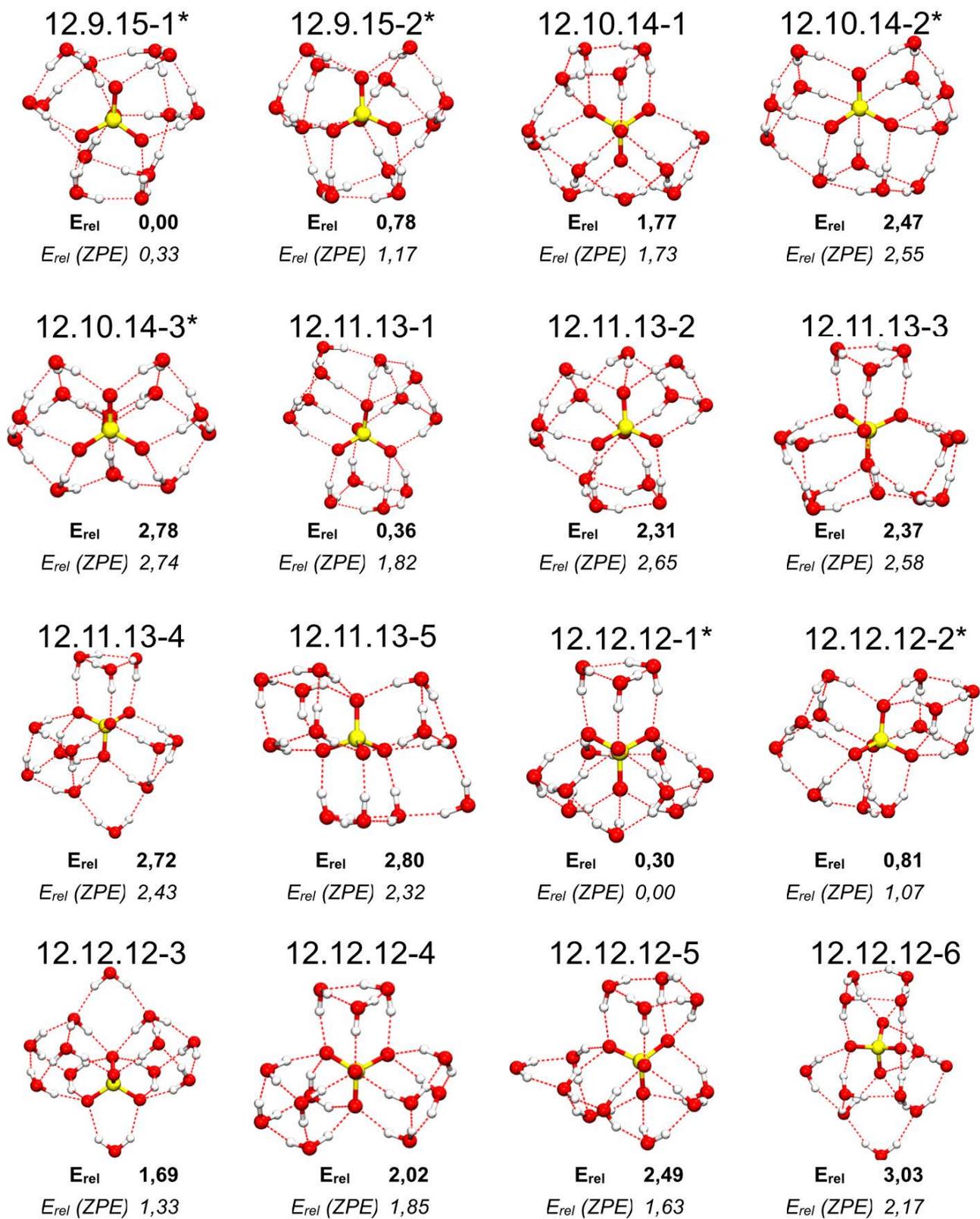


Figure 2.12 – Structures de basse énergie de l'agégat $(\text{H}_2\text{O})_{12}\text{SO}_4^{2-}$. Les énergies relatives sont données en kcal.mol^{-1} . Les énergies relatives sans et avec corrections ZPE sont données en gras et italique, respectivement. Le symbole * indique les structures précédemment reportées par Thauhay *et al.* [236]

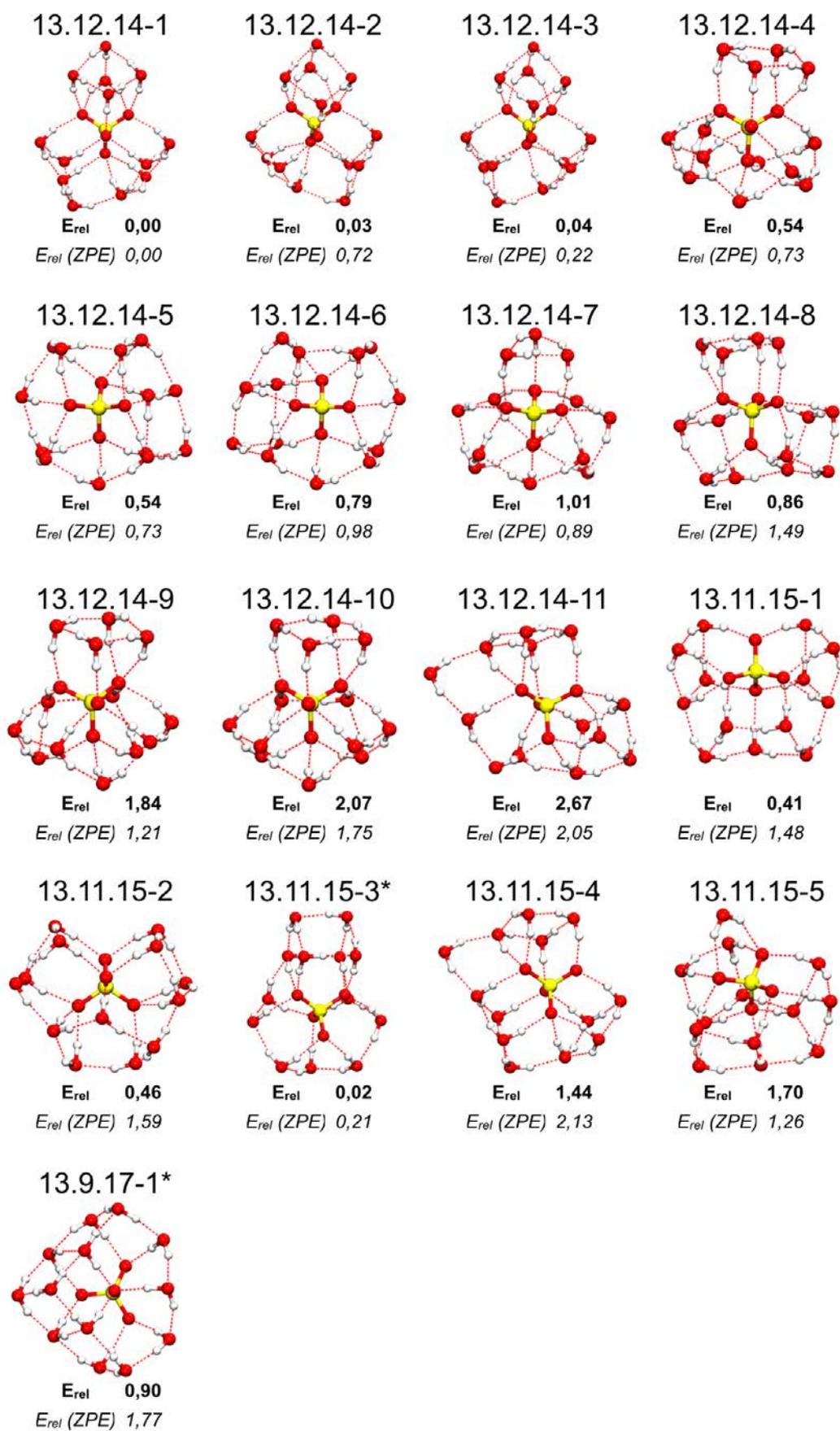


Figure 2.13 – Structures de basse énergie de l'agégat $(\text{H}_2\text{O})_{13}\text{SO}_4^{2-}$. Les énergies relatives sont données en kcal.mol^{-1} . Les énergies relatives sans et avec corrections ZPE sont données en gras et italique, respectivement. Le symbole * indique les structures précédemment rapportées par Thauay *et al.* [236]

global sans correction ZPE est un isomère de type 10.10.8 dérivé de la structure 6.7.5-1. Elle présente deux sous-structures caractéristiques d'arrangements des atomes d'oxygène en motifs cubiques, chaque motif contenant cinq molécules d'eau et trois atomes du sulfate. Lorsque les corrections ZPE sont prises en compte, l'isomère de plus basse énergie devient l'isomère 10.11.9-1 qui présente également deux sous-structures : un motif cubique et un tétramère, ainsi qu'une molécule d'eau pontante. Ces deux structures sont clairement différentes du minimum global déterminé par Smeeton *et al.* qui est formé de trois sous-structures : deux trimères et un tétramère, un des deux trimères et le tétramère étant reliés par une LH. L'isomère 10.10.10-9 est le plus proche que nous ayons obtenu de cette structure, il est cependant ~ 2 kcal.mol⁻¹ plus haut en énergie que notre minimum global. Cette différence peut être attribuée à la nature du potentiel utilisé dans l'étude de Smeeton *et al.*, c'est à dire un champ de force rigide et non-polarisable, qui n'est probablement pas le plus adapté pour d'écrire la complexité de la SEP de tels agrégats.

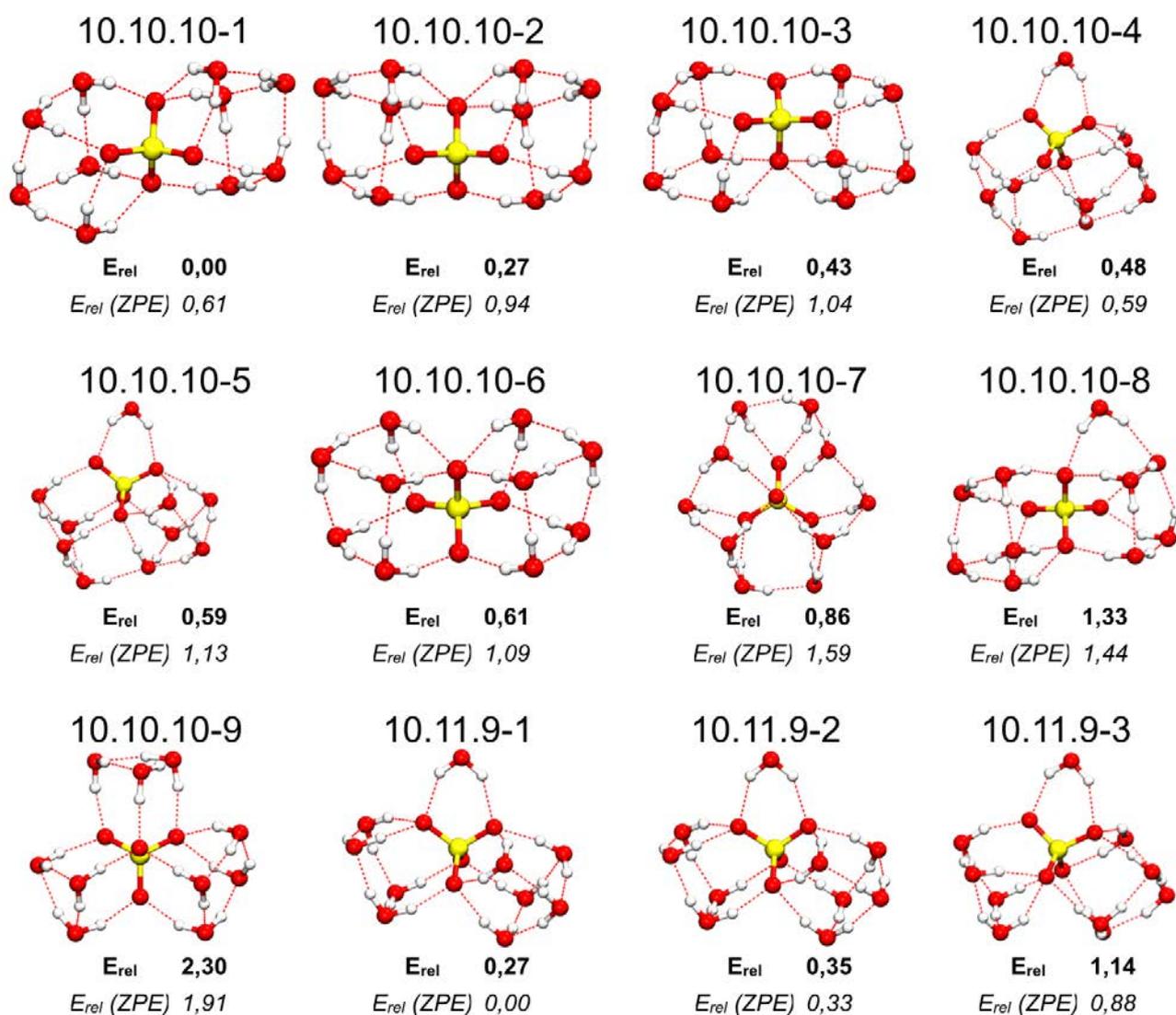


Figure 2.14 – Structures de basse énergie de l'agégat $(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{SO}_4^{2-}$. Les énergies relatives sont données en kcal.mol⁻¹. Les énergies relatives sans et avec une corrections ZPE sont données en gras et italique, respectivement.

Les minima des agrégats $(\text{H}_2\text{O})_{15}\text{SO}_4^{2-}$ et $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{SO}_4^{2-}$, présentés sur les Figures 2.15 et 2.16, sont plus complexes à décrire. Cependant, plusieurs points peuvent être soulignés. Tout d’abord, toutes les structures présentent des molécules d’eau qui ne sont pas directement liées à l’anion : respectivement cinq et huit dans les structures de plus basse énergie de $(\text{H}_2\text{O})_{15}\text{SO}_4^{2-}$ et $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{SO}_4^{2-}$. Ils correspondent tous deux à une structure bien solvatée de SO_4^{2-} compatible avec une première couche de solvation fermée qui comprendrait donc douze molécules d’eau. De plus, les deux isomères sont caractérisés par un réseau de LH fermé, c’est-à-dire sans atome libre d’hydrogène. Ceci est cohérent avec les résultats expérimentaux de O’Brien et co-auteurs qui ne montrent aucune signature de OH libres avant la taille $n=43$ [234]. Les structures de plus basse énergie que nous avons trouvées sont à nouveau différentes de celles déterminées par Smeeton *et al.* [257]. Comme indiqué plus haut, pour $(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{SO}_4^{2-}$, cette différence peut très certainement être attribuée à la différence de potentiel utilisé entre nos deux études. Pour $(\text{H}_2\text{O})_{15}\text{SO}_4^{2-}$ et $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{SO}_4^{2-}$, l’origine de cette différence est probablement double : à nouveau la différence de potentiel utilisé mais également une exploration insuffisante de la SEP dans notre étude. En effet, pour l’agrégat $(\text{H}_2\text{O})_{19}\text{SO}_4^{2-}$, Smeeton et collaborateurs ont réalisé huit simulations de type “*basin-hopping*” [289] qui ont conduit pour sept d’entre elles au même minimum. Ces simulations ont nécessité approximativement $1,2 \cdot 10^6$ optimisations de géométrie soit environ $3,4 \cdot 10^9$ calculs d’énergie. Au contraire, pour l’agrégat $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{SO}_4^{2-}$, les huit simulations “*basin-hopping*” mises en œuvre ont conduit à des minima différents. Les auteurs ont donc suggéré que la structure de plus basse énergie trouvée au cours de leur étude n’est pas le minimum global mais simplement une structure de basse énergie représentative de ce que pourrait être le minimum global. Notre étude n’ayant pas atteint le même niveau d’exploration de la SEP, il est clair que les structures présentées pour $(\text{H}_2\text{O})_{15}\text{SO}_4^{2-}$ et $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{SO}_4^{2-}$ ne sont pas les minima globaux de ces deux agrégats mais sont plutôt représentatives de leurs structures de basse énergie. Bien entendu, une étude plus exhaustive pourrait être envisagée au niveau SCC-DFTB. Il faudrait pour cela coupler des simulations MDPT et “*basin-hopping*” pour l’exploration de la SEP de ces agrégats en considérant la possibilité d’utiliser des outils de calcul distribué tels que France-Grille [290] pour la mise en œuvre des optimisations de géométrie.

V.2 Propriétés structurales de grands agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{SO}_4$

Les minima de basse énergie des agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{SO}_4$ ($n=10, 15, 20$) trouvés dans notre étude, sont présentés sur les figures 2.17, 2.18 et 2.19. À notre connaissance, c’est la première exploration de la SEP de ces espèces. Comme nous pouvions nous y attendre au vu de la structure des plus petits agrégats, les plus grands présentent peu de caractéristiques communes avec les agrégats contenant SO_4^{2-} . De plus, contrairement aux petits agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{SO}_4$, tous ces isomères sont toujours déprotonés, c’est-à-dire qu’ils sont composés d’un ion HSO_4^- et d’un proton. Ce dernier est toujours dans un environnement de type Zundel à la surface de l’agrégat. Trois motifs principaux peuvent être observés. Pour les deux agrégats $(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{H}_2\text{SO}_4$ et $(\text{H}_2\text{O})_{15}\text{H}_2\text{SO}_4$, l’ion HSO_4^- est toujours en surface de l’agrégat d’eau, soit avec le groupe hy-

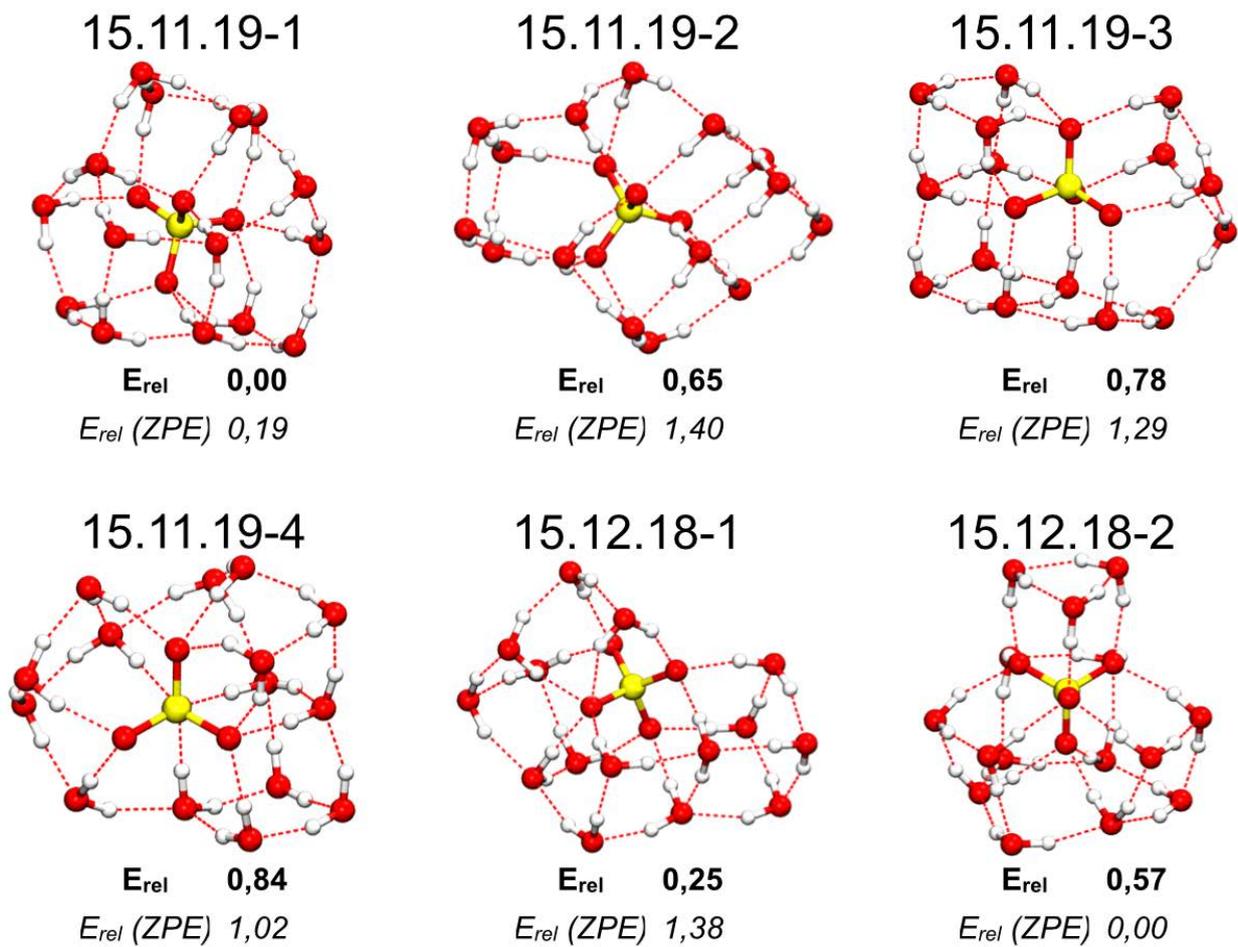


Figure 2.15 – Structures de basse énergie de l'agégat $(\text{H}_2\text{O})_{15}\text{SO}_4^{2-}$. Les énergies relatives sont données en kcal.mol^{-1} . Les énergies relatives sans et avec corrections ZPE sont données en gras et en italique, respectivement.

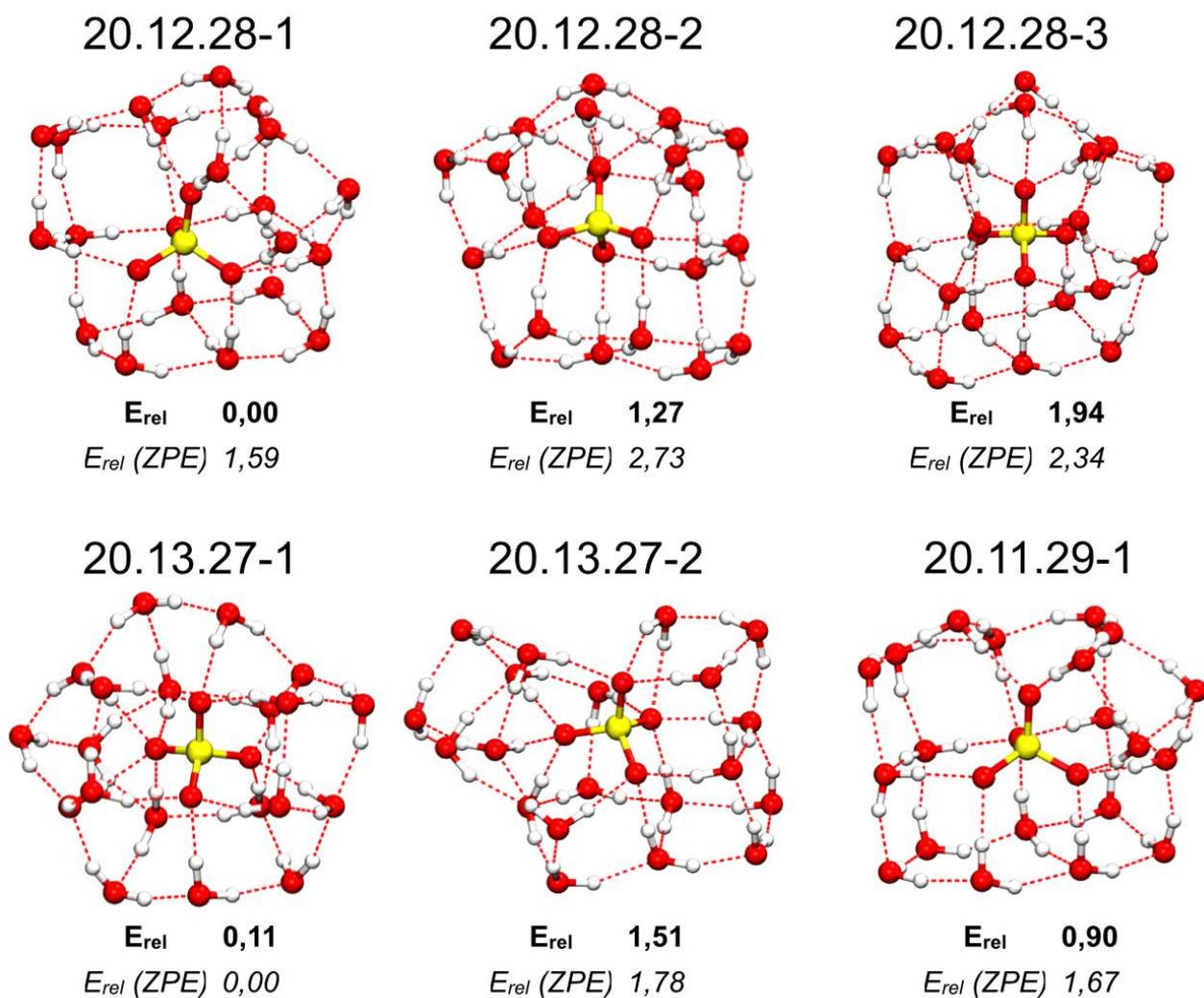


Figure 2.16 – Structures de basse énergie de l'agégat $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{SO}_4^{2-}$. Les énergies relatives sont données en kcal.mol^{-1} . Les énergies relatives sans et avec corrections ZPE sont données en gras et en italique, respectivement.

droxyle orienté vers l’extérieur (dans ce cas, il participe aux LH uniquement comme accepteur) comme dans la série 10.6.0’12, soit il est solvaté (dans ce cas, les trois autres atomes d’oxygène sont à la surface de l’agrégat) comme dans l’isomère 10.1’6.11-1. Pour $(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{H}_2\text{SO}_4$, bien que le minimum d’énergie ait son groupe hydroxyle solvaté, les deux types de configuration sont très proches en énergie. Dans le cas de $(\text{H}_2\text{O})_{15}\text{H}_2\text{SO}_4$, notre exploration suggère que les configurations avec un hydroxyle solvaté sont plus stables. $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{H}_2\text{SO}_4$ se comporte un peu différemment : le groupe hydroxyle est toujours impliqué dans une LH, soit comme un donneur simple dans le cas de 20.7.1’29-3 soit comme un accepteur et un donneur dans les autres cas. Dans ces cas là, les atomes d’oxygène de HSO_4^- peuvent être à la surface ou solvatés à l’intérieur de l’agrégat. La configuration la plus basse en énergie que nous avons trouvée montre une stabilité significativement plus élevée par rapport aux autres isomères. En effet, sa différence d’énergie avec le second minimum est de $3,63 \text{ kcal.mol}^{-1}$ avec les corrections ZPE. Cela pourrait suggérer un comportement particulier de $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{H}_2\text{SO}_4$, similaire à celui que l’on observe, par exemple, dans les agrégats d’eau protonés et l’agrégat $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$ [291]. En effet, l’isomère de plus basse énergie de ce dernier présente une stabilité remarquable par rapport aux autres structures de basse énergie de cet agrégat. Comme attendu, quelle que soit la taille de l’agrégat, il y a toujours un certain nombre de LH libres dirigées vers l’extérieur de l’agrégat. Ceci constitue une autre différence remarquable avec les agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$. Enfin, comme pour les grands agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$, il est très peu probable que nos explorations des SEP soient exhaustives. Par conséquent, les structures de basse énergie trouvées au cours de ces travaux doivent être considérées comme des structures représentatives de ces agrégats à basse énergie.

VI. Conclusions

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié les caractéristiques structurales des agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$ ($n=1-6, 10, 12, 13, 15, 20$) et $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{SO}_4$ ($n=1-6, 10, 15, 20$) avec une stratégie de recherche systématique fondée sur la dynamique moléculaire “*parallel tempering*” couplée à des relaxations périodiques des structures visitées. L’énergie ainsi que les gradients d’énergie nécessaires pour la dynamique et les optimisations ont été déterminés par l’approche SCC-DFTB. Les comparaisons systématiques des résultats SCC-DFTB avec des calculs MP2 et DFT ainsi qu’avec les données de la littérature montrent que cette approche est satisfaisante pour décrire les systèmes étudiés. L’exemple de petits agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$ et $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{SO}_4$ ($n=1-6$), nous a permis de montrer que l’approche SCC-DFTB fournit une description précise des différentes configurations structurales : bien que les résultats ne soient pas strictement identiques, l’exploration de la SEP par la méthode SCC-DFTB mène à des isomères similaires à ceux rapportés précédemment dans des études DFT ou WF. Les minima les plus bas obtenus sont similaires à ceux obtenus avec la DFT et nous avons observé l’apparition de LH entre les molécules d’eau dans les agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$ pour la taille prédite dans les études précédentes. De plus, le potentiel SCC-DFTB se comporte également bien pour les petits agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{SO}_4$ sans

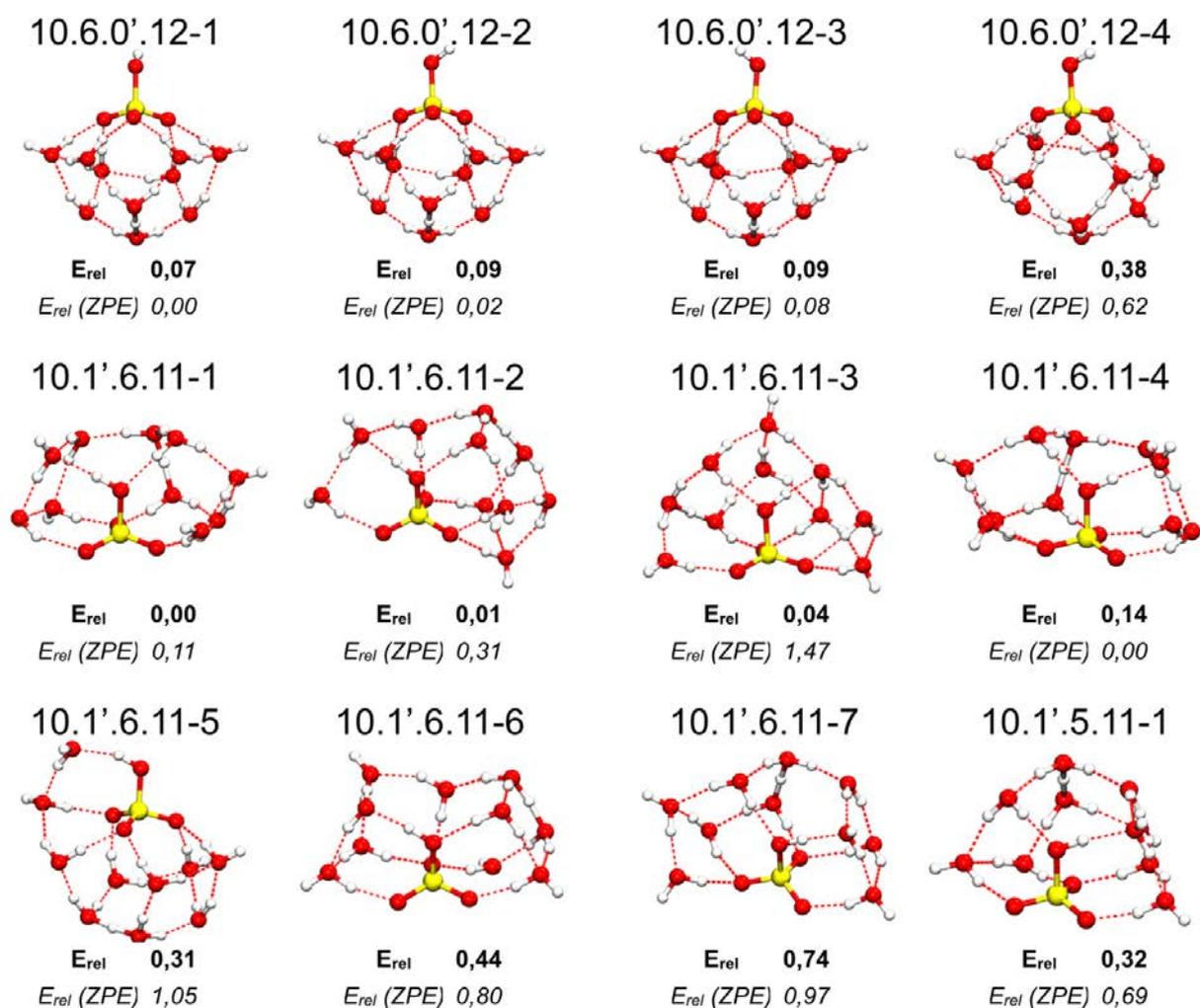


Figure 2.17 – Structures de basse énergie de l'agrégat $(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{H}_2\text{SO}_4$. Les énergies relatives sont données en kcal.mol^{-1} . Les énergies relatives sans et avec corrections ZPE sont données en gras et en italique, respectivement.

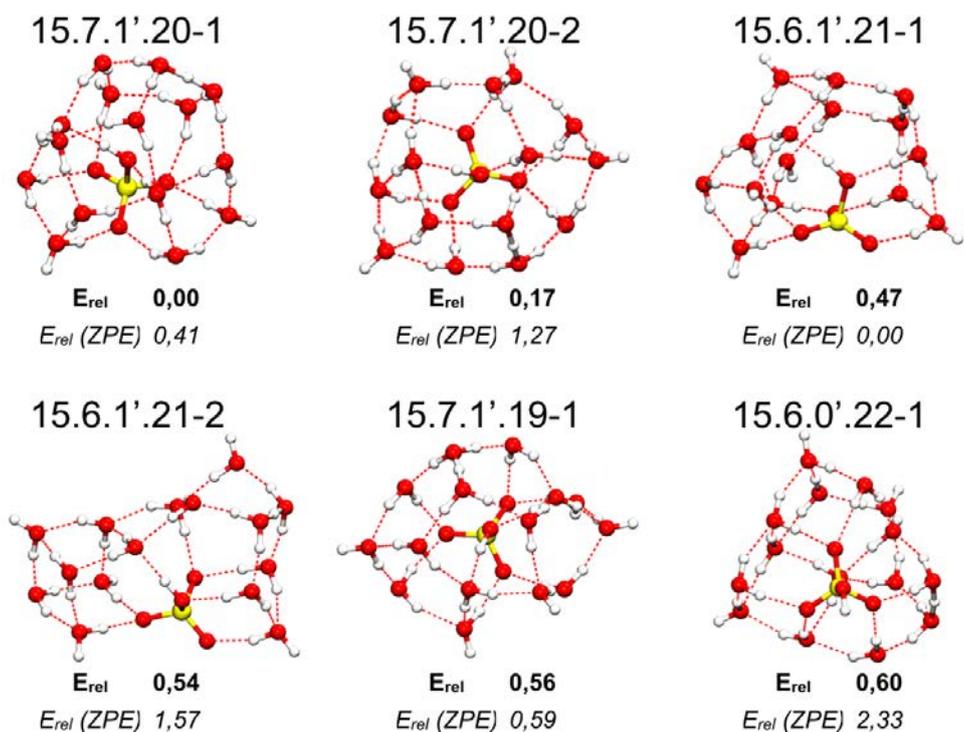


Figure 2.18 – Structures de basse énergie de l'agrégat $(\text{H}_2\text{O})_{15}\text{H}_2\text{SO}_4$. Les énergies relatives sont données en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Les énergies relatives sans et avec corrections ZPE sont données en gras et en italique, respectivement.

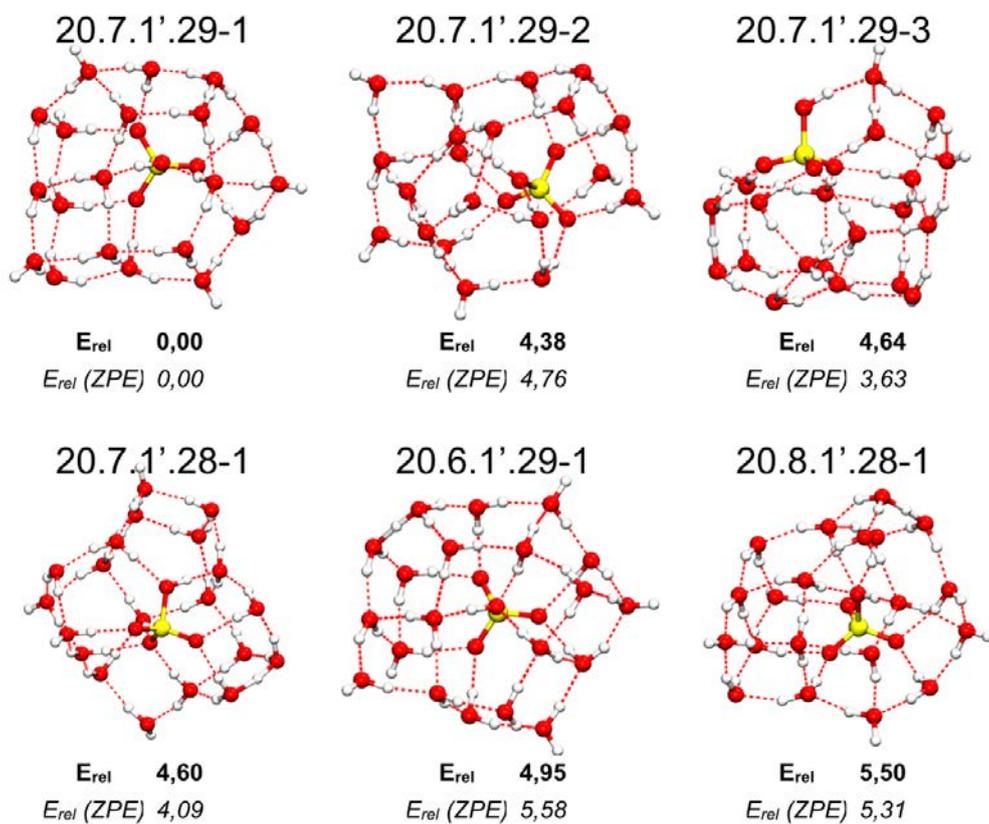


Figure 2.19 – Structures de basse énergie de l'agrégat $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{H}_2\text{SO}_4$. Les énergies relatives sont données en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Les énergies relatives sans et avec corrections ZPE sont données en gras et en italique, respectivement.

aucun besoin de re-paramétrisation du potentiel. Ceci est un avantage par rapport aux champs de force empiriques, d'autant plus que la méthode est en mesure de décrire des transferts de proton spontanés et des structures ioniques.

En termes de caractéristiques structurales, une différence significative entre agrégats contenant SO_4^{2-} par rapport à H_2SO_4 a été mise en évidence. Pour tous les agrégats SO_4^{2-} étudiés, les molécules d'eau forment un réseau fermé de LH autour de l'ion. De ce fait, l'anion du sulfate est bien solvaté et l'agrégat d'eau présente une structure ordonnée sans atomes d'hydrogène libres. Par contre, dans le cas des agrégats contenant H_2SO_4 , des caractéristiques très différentes sont observées. Tout d'abord, nous avons montré que la déprotonation de H_2SO_4 apparaît pour des agrégats contenant cinq molécules d'eau ou plus. Contrairement à SO_4^{2-} , le fragment sulfate est principalement localisé à la surface des agrégats d'eau pour les petites et moyennes tailles. Ceci conduit à un arrangement amorphe des molécules d'eau et à un grand nombre d'atomes d'hydrogène libres en surface. Ainsi, le schéma présenté à partir de l'approche SCC-DFTB s'avère suffisamment flexible pour rendre compte des différents types d'interactions dans les espèces contenant du soufre, caractérisé par un paysage d'énergie potentielle complexe et une grande variété de conformations.

En considérant le faible coût calculatoire de l'approche SCC-DFTB par rapport aux méthodes *ab initio*, les résultats de ce chapitre ouvrent la voie à de nombreuses études sur les agrégats d'eau soufrés de moyenne et grande taille, études qui n'étaient pas possibles jusque-là. La première de ces études est présentée dans le chapitre suivant et aura pour objectif la modélisation de propriétés dynamiques et thermodynamiques d'agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$ et $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{SO}_4$ en fonction de la température. Une autre étude possible et envisagée comme continuité de ce travail de thèse sera de décrire les propriétés spectroscopiques (IR) de ces mêmes agrégats en fonction de la température. Une telle étude permettra de relier les propriétés structurales aux caractéristiques spectroscopiques expérimentalement observables. De plus, l'utilisation de simulations dynamiques à température finie devrait permettre de prendre en compte le caractère anharmonique de certains modes vibrationnels, caractère qui est souvent important dans les systèmes aqueux. Une deuxième étude envisagée sera d'étudier l'influence d'impuretés soufrées sur les surfaces efficaces de collage de molécules d'eau sur des agrégats de molécules d'eau. Cette étude pourra permettre de développer notre compréhension des processus de croissance des particules atmosphériques.

Transition de phase dans les agrégats d'eau soufrés

Transition de phase dans les agrégats d'eau soufrés

I. Introduction

Comme nous en avons discuté dans le chapitre précédent, les particules présentes dans l'atmosphère sont principalement composées de sulfates et de nitrates ainsi que d'espèces dérivées (telle que les acide sulfurique ou nitrique) agrégés à des molécules d'eau. Ces espèces proviennent des interactions océan-atmosphère, l'océan étant une source importante de sulfates et de nitrates, des poussières minérales mais aussi de phénomènes tels que les éruptions volcaniques et des activités humaines au travers de la combustion des matières organiques et de la biomasse [217, 223, 213]. Les différentes températures et taux d'humidités des régions troposphériques et stratosphériques conduisent à la formation d'aérosols de composition et d'état de phase variés ce qui affecte fortement leurs propriétés physiques, optiques et chimiques [292]. Par exemple, le dioxyde de soufre en phase gazeuse $\text{SO}_2(\text{g})$ s'oxyde en $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ en phase aqueuse ce qui conduit aux pluies acides et donc à un impact négatif sur les espèces vivantes [293, 294, 295]. Compte tenu de ce qui précède, les propriétés thermodynamiques des différentes particules d'aérosol présentes dans atmosphère ont donc fait l'objet de plusieurs études expérimentales au cours des dernières décennies.

Les diagrammes de phase de la plupart des solutions dont les compositions se rapprochent de celle des aérosols atmosphériques ont été déterminés par diverses techniques expérimentales [296, 297, 298, 299, 300, 301, 302, 303]. Ces diagrammes fournissent des informations sur les phases thermodynamiquement stables des systèmes pour des conditions thermodynamiques données (habituellement, la pression, la température et la composition en espèces chimiques du système). Par exemple, la Figure 3.1 présente le diagramme de phase de deux systèmes bicomposants $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$, et cela en fonction de la température et de la composition [304, 305, 306, 307, 308, 228]. Les différents domaines colorés correspondent aux différentes phases solides et la partie blanche à la solutions aqueuse. A partir du diagramme $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$, on peut voir qu'en fonction de la concentration en acide, une solution d'acide sulfurique peut former quatre phases cristallines stables : glace, tétrahydrate de sulfate, monohydrate de sulfate et acide sulfurique solide ainsi que trois phases cristallines métastables (hexahydrate de sulfate, trihydrate de sulfate et dihydrate de sulfate. Par contre, la solution

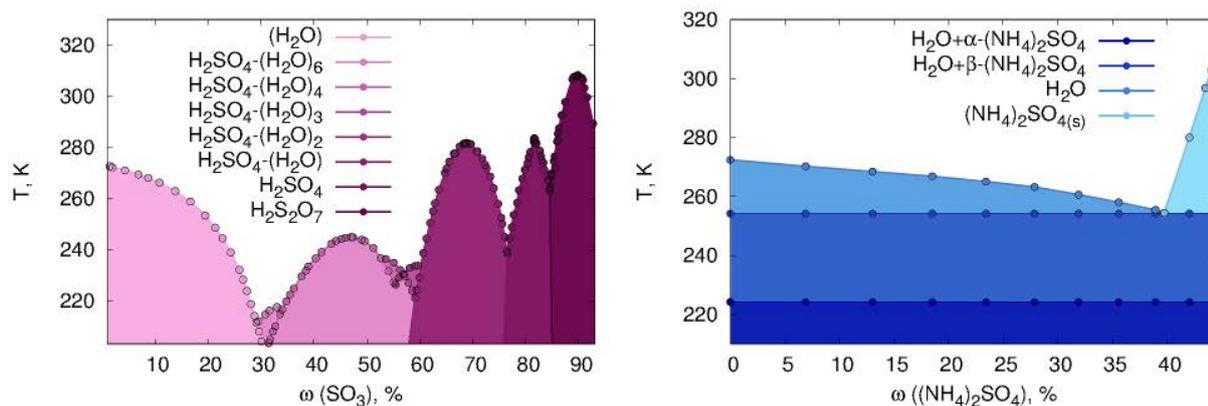


Figure 3.1 – Diagrammes de phase solide-liquide de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ [307].

de sulfate d'ammonium conduit seulement à quatre phases solides stables : une phase d'hydrate de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (dite phase α) paraélectrique à basse température, une phase d'hydrate de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (dite phase β) ferroélectrique à plus haute température, la glace et le sulfate d'ammonium solide.

D'autres études expérimentales se sont concentrées sur la détermination des points de solidification de solutions aqueuses et d'aérosols d'acide sulfurique pour des concentrations variables en acide. Anthony *et al.* ont par exemple étudié des aérosols d'acide sulfurique ayant une composition proche de celle d'aérosols soufrés stratosphériques : c'est à dire ayant une concentration massique en H_2SO_4 d'environ 54 % [299]. Cette étude a été réalisée à trois températures : 190, 193 et 195 K. Les auteurs ont démontré que pendant une durée de 5 heures, les particules restent liquides et donc qu'aucune solidification homogène n'est observée. Clapp *et al.* ont présenté des mesures IR en température portant sur des particules $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ caractérisées par une concentration massique en H_2SO_4 variant de 28 à 85 % et un rayon d'environ $0,5 \mu\text{m}$ [309]. Ils ont montré que si la concentration d'acide sulfurique dépasse les 40 %, les particules ne gèlent pas pour des température supérieures à 160 K. Cependant, des gouttelettes de concentration inférieure à 35 % conduisent à des glaces à des températures plus élevées. Bertram et collaborateurs ont étudié la courbe de solidification de petites particules ayant un rayon d'environ $0,2 \mu\text{m}$ et de concentration massique 35 % en H_2SO_4 [298]. Ils ont constaté que de la glace apparait dans la particule d'aérosol pour des températures de 30 à 35 K plus basses que la limite de solidification correspondante dans la phase condensée. Des expériences sur des gouttelettes $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ plus grandes ayant un rayon moyen compris entre 5 et $10 \mu\text{m}$ ont été effectuées par Imre *et al.* [305]. Quatre phases solides différentes ont été observées sur une plage de température allant de 170 à 240 K : $\text{H}_2\text{O}_{(s)}$, $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-(H}_2\text{O)}_8$, $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-(H}_2\text{O)}_{6,5}$ et $\text{H}_2\text{SO}_4\text{(H}_2\text{O)}_4$. Enfin, Scot *et al.* ont étudié par spectroscopie IR des agrégats contenant de 10 % à 60 % en masse d'acide sulfurique [296]. Ils ont tout d'abord observé la formation de glace et de tétrahydrate d'acide sulfurique mais ont surtout constaté que les gouttelettes de taille micrométrique ayant une composition allant de 40 % à 60 % massique en acide sulfurique forment des structures amorphes lors du refroidissement et ne cristallisent pas lors d'une montée en température.

Ainsi, comme on peut le voir, les propriétés des agrégats d'eau soufrés sont complexes et leur comportement thermodynamique, en particulier leur température de solidification, dépend de la taille des particules et de la proportion eau/acide sulfurique. Différentes mesures ont permis de rationaliser partiellement ce comportement complexe mais à ce jour nous n'avons trouvé aucune étude théorique permettant de les compléter et de les analyser au niveau atomique. De notre point de vue, ceci s'explique par l'absence d'un potentiel adéquat pour réaliser des simulations à température finie sur des systèmes de taille suffisante. Par conséquent, le potentiel SCC-DFTB que nous avons développé et validé au chapitre 2 nous permet d'envisager des telles études puisqu'il permet de traiter des systèmes de taille conséquente dans des simulations de dynamique moléculaire longues de plusieurs centaines de picosecondes. Des études théoriques portant sur les transitions de phase dans les agrégats aqueux ont déjà été réalisées, principalement sur des agrégats d'eau purs ou protonés, à l'aide d'approches DFT ou champ de force [310, 311, 312, 313]. Dans les travaux de Kuo et Klein, Singh *et al.* et Douady *et al.*, le comportement en température des agrégats a été étudié au travers de courbes de capacité calorifiques qui permettent de caractériser les transitions de phase, en particulier la transition solide-liquide.

L'objectif de ce chapitre est de mener une étude similaire au niveau SCC-DFTB sur des agrégats d'eau soufrés. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, les agrégats d'eau contenant les espèces SO_4^{2-} et H_2SO_4 présentent des propriétés structurales et énergétiques significativement différentes. Par conséquent, nous pouvons raisonnablement supposer que leurs propriétés dynamiques et thermodynamiques sont également différentes. Ainsi, nous allons discuter dans ce chapitre le comportement dynamique et thermodynamique d'agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$ et $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{SO}_4$ en fonction de la température et tenter de rationaliser l'influence de deux paramètres sur les courbes de capacité calorifique simulées :

- la taille de l'agrégat,
- la nature de l'impureté SO_4^{2-} ou H_2SO_4 .

Cette analyse devrait ainsi nous permettre de compléter notre compréhension des propriétés des agrégats d'eau soufrés.

II. Aspects méthodologiques spécifiques

Calcul de la structure électronique. Les simulations présentées dans ce chapitre ont été réalisées avec l'approche SCC-DFTB implémentée dans le code *deMonNano* [314, 315, 272]. Le potentiel utilisé est identique au potentiel développé et validé au chapitre 2.

Exploration de SEP. L'algorithme MDPT a été utilisé pour explorer la surface d'énergie potentielle des agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$ ($n=10, 12, 13, 15, 20$) et $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{SO}_4$ ($n=10, 15, 20$). Cependant, contrairement au chapitre précédent où ces simulations étaient suivies d'optimisations de géométrie pour localiser les minima de la SEP, dans ce chapitre, c'est bien le comportement en température qui nous intéresse. Pour décrire cela, nous avons utilisé une gamme de tem-

pérature allant de 20 à 320 K et 60 répliques, c'est-à-dire une distribution linéaire avec un pas de 5 K. Le pas d'intégration des équations du mouvement est de 0,2 fs et l'échange de conformation entre les répliques est testé toutes les 400 fs. Une chaîne de 5 thermostats de Nosé-Hoover à la fréquence 800 cm^{-1} a été utilisée pour explorer l'ensemble canonique. Pour éviter toute contribution dans la région solide-liquide provenant de l'évaporation des agrégats, nous avons appliqué un potentiel sphérique $V(R)$ centré au centre de masse de l'agrégat et défini par $V(R) = 0.008 * (R - R_0)^4$ (en a.u.) avec R_0 égal à 10 \AA . Douady et collaborateurs ont testé l'influence d'un tel potentiel sur la courbe de capacité calorifique de l'agrégat $(\text{H}_2\text{O})_{20}$ [313]. Ces simulations, réalisées avec un champ de force empirique, ont montré que pour des valeurs de r_0 allant de 6 à 10 \AA , les courbes de capacité calorifique obtenues sont identiques.

Toutes les trajectoires réalisées ont été initiées par 0,4 ns d'équilibration, pendant lesquelles les données correspondantes n'ont pas été analysées. Cette équilibration permet au système d'atteindre l'équilibre thermodynamique à chaque température avant d'accumuler des données pour analyse. Pour chaque agrégat, nous avons utilisé comme structure initiale les conformations de plus basse énergie que nous avons obtenues au cours de la recherche structurale du chapitre précédent. Dans tous les cas, la phase d'équilibration a été suivie de 3,6 ns de simulation pour l'analyse. Au total, cela représente 20 millions de calculs d'énergie par taille d'agrégat, soit 160 millions de calculs en tout.

Le calcul des fonctions d'auto-corrélation présentées plus bas nécessite des simulations qui sont continues en temps et non-perturbées par un thermostat. En effet, on rappelle que le thermostat de Nosé-Hoover conduit à une exploration correcte de l'ensemble NVT mais perturbe la dynamique du système. Le thermostat perturbe donc le calcul de propriétés dépendantes du temps telles que les fonctions d'auto-corrélation et les propriétés qui en découlent telles que les spectres IR entre autres exemples. Les simulations MDPT ne peuvent donc pas être utilisées pour ces calculs. Pour s'affranchir de cette limitation, nous avons besoin de propager des simulations dans l'ensemble microcanonique. Pour cela, nous avons utilisé comme conditions initiales des positions et des vitesses extraites des simulations MDPT et cela à différentes températures. Ainsi, pour chaque agrégat, nous avons propagé 10 groupes de 15 simulations de 200 ps chacune. Chaque groupe correspondant à des simulations à 15 températures différentes (allant de 100 à 240 K par pas de 10 K) dont les conditions initiales ont été prises au même pas de la trajectoire MDPT. Cela conduit donc à 10 simulations indépendantes par température, ce qui permet une convergence statistique correcte des propriétés calculées.

III. Capacité calorifique

La Figure 3.2 présente les courbes de capacité calorifique obtenues pour les agrégats d'eau soufrés $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$ ($n=10, 12, 13, 15, 20$) et $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{SO}_4$ ($n=10, 15, 20$). On peut voir que les courbes qui correspondent aux agrégats contenant SO_4^{2-} (voir Figure 3.2 (a)) sont bien définies avec une évolution en trois phases :

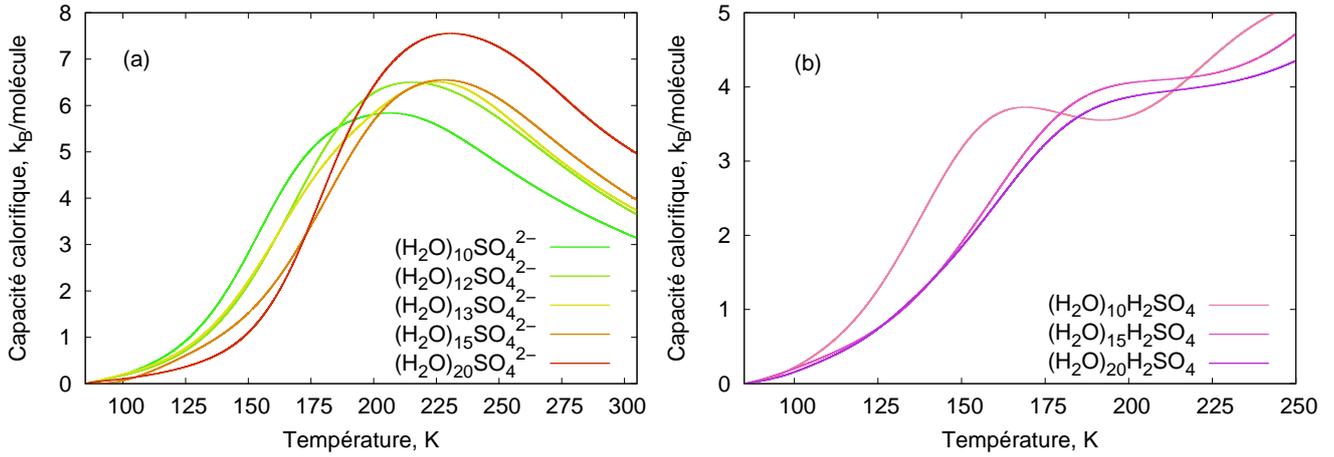


Figure 3.2 – (a) Courbes de capacité calorifique théoriques des agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$ ($n=10, 12, 13, 15, 20$) en fonction de la température. (b) Courbes de capacité calorifique théoriques des agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{SO}_4$ ($n=10, 15, 20$) en fonction de la température.

- une première partie à basse température qui augmente faiblement,
- une augmentation soudaine avec un point d’inflexion bien marqué,
- un maximum de la courbe clairement identifiable.

L’allure de ces courbes est similaire pour les cinq tailles d’agrégats. Cependant, en dépit de cette similitude, on peut noter qu’avec l’augmentation de la taille des agrégats de 10 à 20 molécules d’eau, la température de transition de phase se décale légèrement vers les hautes températures. Ainsi, la température de transition de phase du plus petit agrégat $(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{SO}_4^{2-}$ est ~ 120 K. Les agrégats $(\text{H}_2\text{O})_{12}\text{SO}_4^{2-}$ et $(\text{H}_2\text{O})_{13}\text{SO}_4^{2-}$ ont la même température de transition ~ 130 K. Enfin, les deux plus hautes températures de transition de phase sont obtenues pour les deux plus grands agrégats, c’est à dire $(\text{H}_2\text{O})_{15}\text{SO}_4^{2-}$ et $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{SO}_4^{2-}$, et sont respectivement égales à ~ 135 et ~ 145 K. Ainsi, lorsque la taille de l’agrégat double (de 10 à 20 molécules d’eau), la température de transition de phase augmente de 25 K. Il y a donc un effet de taille net sur la température de transition de phase solide-liquide des agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$. Comme nous le verrons au chapitre 4 de ce manuscrit, des mesures expérimentales de courbes de capacité calorifique d’agrégats d’eau protonés existent [291]. La température de transition de phase de l’agrégat $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$ extraite de ces mesures est $\sim 135 \pm 5$ K. $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$ étant une taille magique pour ces systèmes, cette valeur peut être considérée comme élevée. Ainsi, les températures de transition de phase de $(\text{H}_2\text{O})_{15}\text{SO}_4^{2-}$ et $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{SO}_4^{2-}$ sont particulièrement élevées. Ceci s’explique par l’interaction forte entre l’ion SO_4^{2-} et les molécules d’eau et par son caractère structurant que nous avons souligné au chapitre précédent.

Les courbes de capacité calorifique des agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{SO}_4$ (Figure 3.2 (b)) sont beaucoup plus douces que dans le cas des systèmes $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$. La montée de la courbe est moins nette et s’effectue sur une gamme de température plus grande. La position du point d’inflexion est également moins nette et le maximum de la courbe moins bien défini. Tout ceci conduit à une température de transition plus difficile à définir. Malgré cela, une nette différence apparait entre les courbes de l’agrégat contenant 10 molécules d’eau et celles des agrégats contenant 15

et 20 molécules d'eau. En effet, la température de transition de phase de $(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{H}_2\text{SO}_4$ est d'environ 115 K alors que pour les agrégats $(\text{H}_2\text{O})_{15}\text{H}_2\text{SO}_4$ et $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{H}_2\text{SO}_4$ elle est d'environ 125 K et 128 K, respectivement. Ainsi, il semble qu'il y ait également un effet de taille sur la température de transition de phase des agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{SO}_4$.

Si l'on compare les agrégats d'eau contenant SO_4^{2-} et H_2SO_4 , l'effet de taille est présent dans les deux systèmes, mais il semble bien plus marqué dans le cas de SO_4^{2-} . De plus, si l'on compare deux à deux les températures de transition des agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$ et $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{SO}_4$, celle des agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$ est toujours plus élevée pour le même nombre de molécules d'eau. Ces données sont donc cohérentes avec les résultats présentés au chapitre précédent lors de l'analyse structurale de ces mêmes agrégats. En effet, nous avons montré que les agrégats contenant SO_4^{2-} sont mieux structurés que les agrégats contenant H_2SO_4 , et que l'énergie de liaison des molécules d'eau avec l'ion sulfate est plus élevée qu'avec la molécule d'acide sulfurique. Ceci explique donc le fait que la température de transition de phase solide-liquide pour les agrégats contenant SO_4^{2-} soit supérieure. Notons également que l'intensité des courbes est bien inférieure dans le cas des agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{SO}_4$. Il est intéressant de voir que plus le nombre de molécules d'eau dans l'agrégat augmente, plus la différence entre les températures de transitions de phase des systèmes $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$ et $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{SO}_4$ augmente. Cette différence est de 5, 10 et 15 K pour les systèmes à 10, 15 et 20 molécules d'eau. On voit ainsi clairement que la nature de l'impureté incorporée dans l'agrégat d'eau (SO_4^{2-} ou H_2SO_4) influence sa température de transition de phase solide-liquide.

IV. Évolution structurale en fonction de la température

A partir des courbes de capacité calorifique, nous avons déterminé les limites approximatives des températures de transition de phase des agrégats d'eau soufrés et souligné les différences de comportement entre les systèmes $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$ et $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{SO}_4$. Pour mieux comprendre quels changements interviennent sur ces gammes de température, nous avons tout d'abord analysé l'évolution en température de différents indicateurs structuraux : la distribution des tailles de cycle de molécules d'eau et les distributions d'angles O–O–O dans les agrégats.

IV.1 Distribution de la taille des cycles entre molécules d'eau

La Figure 3.3 présente les distributions de taille de cycle de molécules d'eau des agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$ ($n=10, 15, 20$) en fonction de la température. Pour déterminer ces tailles de cycle, nous avons utilisé l'algorithme de Yuan et Cormack en ne considérant que la topologie des atomes d'oxygène [206]. Nous avons considéré pour cela que deux molécules d'eau sont liées dans un cycle si la distance entre leurs atomes d'oxygène est inférieure à 3,5 Å. Nous nous

sommes restreints ici à l'analyse des cycles à trois, quatre, cinq, six, sept, huit et neuf molécules d'eau.¹

Les trois agrégats sont composés principalement de cycles à trois, quatre et cinq molécules d'eau. $(\text{H}_2\text{O})_{15}\text{SO}_4^{2-}$ et $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{SO}_4^{2-}$ contiennent également des cycles à six molécules mais en proportion moindre. Aucun cycle à sept, huit ou neuf molécules d'eau n'est observé sur la gamme de température étudiée. Pour l'agrégat $(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{SO}_4^{2-}$, la proportion des cycles à trois, quatre et cinq molécules est constante de 25 à 120 K (47 %, 39 % et 15 %, respectivement). De 120 à 250 K, une légère augmentation de la proportion des cycles à trois et une diminution sensible du nombre de cycles à quatre et cinq molécules est observée. Ainsi, un début de modification de la structure de $(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{SO}_4^{2-}$ s'opère à 120 K. Cette température correspond à la température de transition de phase déduite de la courbe de capacité calorifique. Pour l'agrégat $(\text{H}_2\text{O})_{15}\text{SO}_4^{2-}$, la proportion de cycles à six est faible et diminue légèrement sur la plage de température considérée. La courbe des cycles à cinq est constante et égale à 27 % entre 25 et 100 K. Lorsque la température augmente cette valeur diminue de façon monotone jusqu'à 15 %. Les courbes correspondant aux distributions des cycles à trois et quatre atomes ont des comportements symétriques. Dans la plage de température 25–120 K, la proportion des cycles à trois et quatre atomes est presque constante avec des valeurs de 28 % et 39 %, respectivement. Avec l'augmentation de la température, la distribution des cycles à quatre diminue jusqu'à 28 % tandis que celle des cycles à trois augmente rapidement jusqu'à 54 %. Les deux distributions se croisent à 183 K. Du fait de la monotonie de ces distributions, il est difficile d'en extraire une température précise pour laquelle des modifications structurales nettes apparaissent. Cependant, comme pour $(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{SO}_4^{2-}$, les modifications de structure de $(\text{H}_2\text{O})_{15}\text{SO}_4^{2-}$ interviennent à des températures qui sont proches de la température de transition extraite de la courbe de capacité calorifique, c'est-à-dire 135 K. Dans le cas de $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{SO}_4^{2-}$, le comportement des distributions est similaire à celui de l'agrégat $(\text{H}_2\text{O})_{15}\text{SO}_4^{2-}$. Cependant, les changements structuraux semble intervenir à plus haute température, entre 140 et 150 K, ce qui est en accord avec les courbes $C(T)$. Notons que de petites oscillations des distributions sont observées entre 25 et 50 K. Ces oscillations sont probablement dues à un manque de convergence dans cette région. Ceci n'a probablement qu'une influence mineure sur nos observations aux températures de transition de phase.

La Figure 3.8 fournie en annexe présente les résultats obtenus pour les systèmes $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{SO}_4$ ($n=10, 15, 20$). Il est intéressant de remarquer que dans les trois cas, il apparaît des cycles à sept molécules. Malgré le fait qu'ils soient en proportion faible, <10 %, leur présence révèle une structuration différente par rapport aux agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$. Au vu de l'analyse structurale présentée au chapitre précédent, cette différence était attendue. Cependant, comme pour $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$, les distributions des agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{SO}_4$ sont dominées par les cycles à trois, quatre et cinq molécules d'eau et dans une moindre mesure à six molécules d'eau. Dans l'agrégat $(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{H}_2\text{SO}_4$, la quantité de cycles à cinq molécules est plus faible que dans les structures

1. Dans cette analyse, tous les atomes d'oxygène ont été inclus même ceux de la molécule soufrée. Par conséquent, SO_4^{2-} et H_2SO_4 vont induire une proportion de cycles à trois qui est constante avec la température mais qui évolue inversement à la taille de l'agrégat considéré. Dans les distributions présentées ci-dessous, le nombre de cycles à trois apparent est donc supérieure à la quantité de cycles à trois molécules.

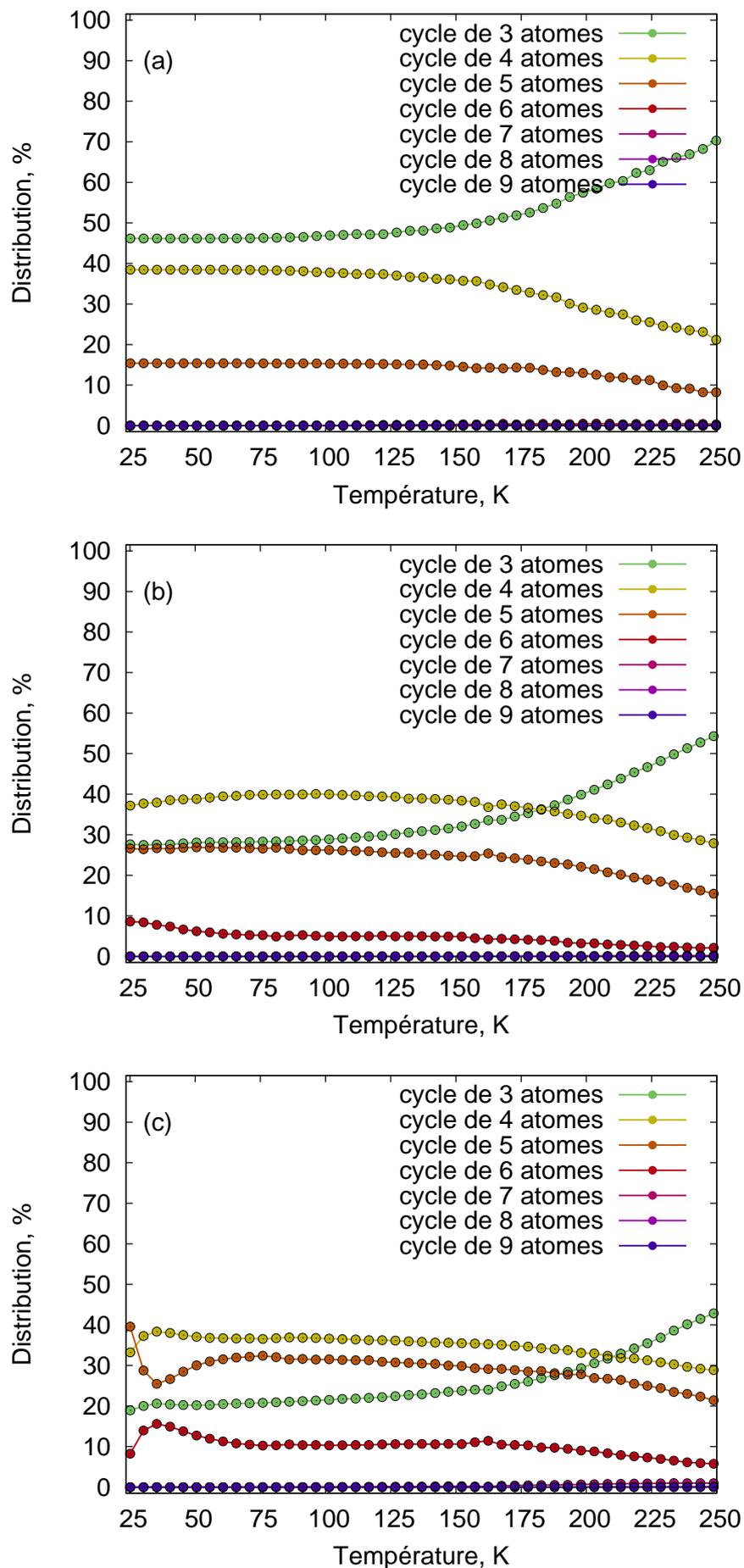


Figure 3.3 – Distribution de la taille des cycles entre molécules d'eau dans les agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$ ((a) $n=10$, (b) $n=15$, (c) $n=20$) en fonction de la température.

contenant 15 et 20 molécules d'eau. Entre 25 et 100 K, elle augmente légèrement de 16 à 20 %, puis tombe à nouveau à 16 % au delà. La distribution des cycles à quatre diminue de manière monotone sur toute la plage de température de 26 % à 12 %. A l'inverse, la quantité de cycles à trois est stable entre 25 et 100 K (~ 49 %) puis augmente jusqu'à 63 %. On voit ici que des changements structuraux significatifs commencent à se produire aux alentours de 110–120 K, donc à des températures plus basses que pour les agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$. Ceci est en accord avec des températures de transition plus basses. Le comportement des agrégats $(\text{H}_2\text{O})_{15}\text{H}_2\text{SO}_4$ et $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{H}_2\text{SO}_4$ est similaire à l'exception des cycles à cinq dont le comportement est quelque peu chaotique est difficile à interpréter. Malgré cela, les températures correspondant aux changements structuraux apparaissent légèrement plus élevées que pour $(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{H}_2\text{SO}_4$. Pour l'agrégat $(\text{H}_2\text{O})_{15}\text{H}_2\text{SO}_4$, elle est d'environ 125–130 K, et pour $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{H}_2\text{SO}_4$ d'environ 130–140 K. Ces valeurs sont donc proches de celles obtenues à partir des courbes $C(T)$, c'est-à-dire 125 et 130 K, respectivement.

IV.2 Distribution des angles entre atomes d'oxygène

Pour compléter la description des modifications géométriques intervenant dans les agrégats étudiés, nous avons ensuite examiné la distribution des angles O–O–O en fonction de la température. Les distributions totales des angles O–O–O pour les agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$ ($n=10, 15, 20$) et $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{SO}_4$ ($n=10, 15, 20$) sont respectivement présentées sur les Figures 3.4 et 3.9 (cette dernière est fournie en annexe à la fin de ce chapitre).

Ces distributions totales comprennent tous les angles O–O–O possibles entre toutes les molécules d'eau et la molécule soufrée. On voit que ces distributions pour les agrégats contenant SO_4^{2-} et H_2SO_4 sont similaires. Aux basses températures, elles présentent plusieurs pics bien nets avec des maxima distribués entre 20 et 80 °. Les distributions tendent progressivement vers 0 dans l'intervalle 80–180 °. Les pics intenses sont en quelque sorte des empreintes des structures de basse énergie car ils soulignent certains angles caractéristiques de ces structures. Notons en particulier le pic à 60 ° caractéristique des angles entre les quatre oxygènes du sulfate ou de l'acide sulfurique. On peut noter qu'avec l'augmentation de la taille de l'agrégat, les pic des distributions d'angle sont moins nets et la dépendance en température de ces distributions devient moins perceptible. Cet effet est observé pour les deux types d'agrégats, $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$ et $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{SO}_4$, mais il est beaucoup plus marqué dans le second cas. En effet, pour $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{H}_2\text{SO}_4$, les courbes à basse et à haute température sont quasiment indiscernables. Ceci met en évidence le caractère amorphe de cet agrégat mais également de $(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{H}_2\text{SO}_4$ et $(\text{H}_2\text{O})_{15}\text{H}_2\text{SO}_4$. Lorsque la température augmente, les pics sont progressivement aplanis ce qui révèle une perte de structuration des agrégats. Cependant, cette évolution est relativement monotone pour les six agrégats étudiés et il est donc difficile de la relier à une température de transition spécifique.

Nous avons également considéré les modifications de structure locales et non plus globales en analysant les distributions d'angle O–O–O dans la première sphère de solvation autour

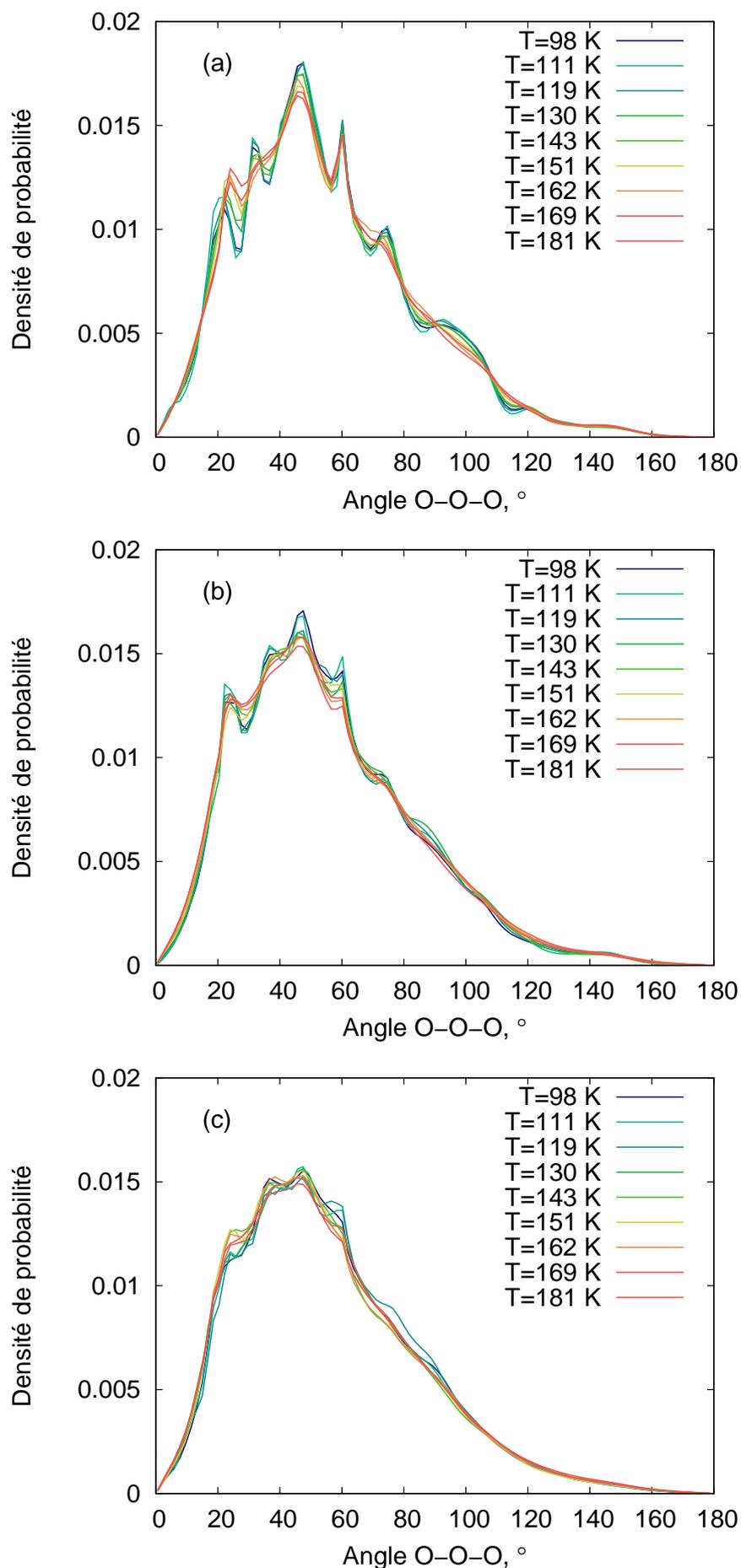


Figure 3.4 – Évolution de la distribution totale des angles O–O–O pour les agrégats d’eau soufrés $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$ ((a) $n=10$, (b) $n=15$, (c) $n=20$).

des molécules d'eau. Elles sont présentées sur les Figures 3.10 et 3.11 fournies en annexe à la fin de ce chapitre. Comme pour les distributions globales, ces distributions locales sont similaires entre elles, que ce soit entre les agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$ et $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{SO}_4$ ou pour des tailles différentes. Elles sont toutes constituées de trois pics principaux centrés en ~ 60 , ~ 90 – 100 et ~ 145 – 155 °. Comme précédemment, le maximum à 60 ° correspond aux angles entre les oxygènes de la molécule soufrée. Celui centré entre 90 et 100 ° correspond aux angles entre molécules d'eau. Nous montrerons dans le chapitre 4 que seul ce pic est présent dans des agrégats d'eau protonés. Enfin, le maximum centré entre 145 et 155 ° correspond à des angles formés par deux oxygènes de la molécule soufrée et une molécule d'eau de sa première sphère de solvatation. Enfin, un maximum est observé aux alentours de ~ 120 ° pour les agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$. Il est bien défini pour $(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{SO}_4^{2-}$ et devient moins net pour $(\text{H}_2\text{O})_{15}\text{SO}_4^{2-}$ et $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{SO}_4^{2-}$. Pour les trois agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{SO}_4$, seul un léger épaulement au niveau des distributions de $(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{H}_2\text{SO}_4$ et $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{H}_2\text{SO}_4$ est observé. Pour les agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$, les pics centrés en ~ 90 – 100 et ~ 145 – 155 ° sont plus symétriques et plus étroits que pour les agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{SO}_4$, et cela sur toute la gamme de température étudiée. Ceci confirme à nouveau les résultats de l'étude structurale du chapitre 3 où nous avons montré que les molécules d'eau forment des structures bien plus ordonnées autour de SO_4^{2-} qu'autour de H_2SO_4 . Pour tous les systèmes excepté $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{H}_2\text{SO}_4$, l'augmentation de la température conduit à un aplanissement et une perte de structuration des distributions. Cette évolution est parfaitement monotone dans tous les cas. Les changements les plus visibles se produisent au niveau du pic à 90° , caractéristique des liaisons entre molécules d'eau, ce qui suppose donc qu'un réarrangement de ces dernières se produit. Pour $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{H}_2\text{SO}_4$, comme pour les distributions totales des angles, l'augmentation en température n'impacte pas les distributions locales ce qui souligne une nouvelle fois son caractère très amorphe même à basse température. Enfin, à 181 K, les distributions de $(\text{H}_2\text{O})_{15}\text{SO}_4^{2-}$ et $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{SO}_4^{2-}$ sont quasiment identiques, l'influence des isomères de basse énergie a donc disparu à cette température.

Dans cette partie, les deux analyses structurales qui ont été menées nous ont permis de souligner plusieurs points. Tout d'abord le caractère beaucoup plus amorphe des agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{SO}_4$ par rapport aux agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$. Tous les indicateurs utilisés montrent en effet des distributions plus lisses pour ces systèmes. De plus, les changements structuraux mis en évidence par l'évolution en température des distributions de taille de cycle semblent intervenir à des températures proches des températures de transition extraites des courbes $C(T)$. Ceci laisse donc supposer que la transition implique un réarrangement des molécules d'eau. Les distributions des angles O–O–O montrent également que des modifications structurales interviennent, mais la nature de ces dernières n'est pas complètement claire. En effet, les indicateurs étudiés ne subissent pas de modification franche entre les basses et les hautes températures, il est donc difficile de déterminer précisément la nature de ces modifications structurales.

V. Étude dynamique en fonction de la température

Pour compléter les analyses précédentes, nous avons souhaité utiliser des indicateurs autres que des moyennes d'ensemble de paramètres structuraux. En particulier, nous avons cherché à décrire la dynamique des agrégats en introduisant des indicateurs temporels. Le comportement dynamique des molécules d'eau est en effet un aspect important permettant de décrire les transitions de phase solide-liquide. Un état solide, amorphe ou cristallin, est caractérisé par une dynamique lente des molécules les unes par rapport aux autres au contraire d'un état liquide.

Ainsi, pour mieux comprendre ce qui se passe au niveau des agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$ ($n=10, 15, 20$) et $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{SO}_4$ ($n=10, 15, 20$) lorsque la température augmente, nous avons étudié l'évolution temporelle des distances intermoléculaires O–O et O–H au cours de simulations de dynamique moléculaire dans l'ensemble NVE. Pour cette analyse, nous avons utilisé les fonctions d'auto-corrélation des distances décrites dans la section V.3 du chapitre 1. Ces fonctions permettent de décrire les ruptures et les formations de liaison entre molécules d'eau. Nous avons utilisé deux critères différents pour décrire l'existence d'une liaison entre molécules d'eau :

- deux molécules d'eau sont liées si la distance entre leurs atomes d'oxygène respectifs est inférieure à 3,5 Å (cette définition conduit aux fonctions $C_{\text{O-O}}$ et $S_{\text{O-O}}$),
- deux molécules d'eau sont liées si la distance entre l'oxygène de l'une et l'hydrogène de l'autre est comprise entre 1,2 et 2,4 Å (cette définition conduit aux fonctions $C_{\text{O-H}}$ et $S_{\text{O-H}}$)

Ces valeurs ont été déterminées de manière à correspondre au maximum des fonctions de distribution radiale des distances O–O et O–H intermoléculaires dans l'agrégat $(\text{H}_2\text{O})_{20}$ à 170 K. Enfin, nous avons exclu de notre analyse tout les distances O–O internes à la molécule soufrée ainsi que les distances intramoléculaires O–H dans le cas de H_2SO_4 .

V.1 Fonctions d'auto-corrélation des distances

La Figure 3.5 présente les fonctions d'auto-corrélation de type $C(t)$ pour les distances O–O et O–H en fonction de la température pour les trois agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$ ($n=10, 15, 20$). Cette fonction $C(t)$ s'interprète comme *la probabilité qu'une liaison qui existe au temps $t=0$ existe encore au temps t , qu'elle se soit cassée et reformée entre temps ou pas*. A $t=0$, cette probabilité est de 1. Au cours de la dynamique, des liaisons se cassent et se reforment perpétuellement ce qui conduit à une diminution de la fonction d'auto-corrélation. La vitesse avec laquelle la courbe diminue est caractéristique de la dynamique du système. Notons que nous travaillons sur des agrégats de taille finie dont l'évaporation est inhibée. Par conséquent, il est facile de voir que la probabilité qu'une liaison formée au temps 0 se reforme à un temps t ou reste formée jusqu'à ce temps t quelconque n'est pas nulle. Ainsi, les courbes $C(t)$ ne tendent pas vers 0 mais vers une valeur finie.

Toutes les courbes obtenues ont une allure similaire. Aux basses températures, les liaisons entre molécules restent formées tout au long de la simulation, les fonctions d'auto-corrélation

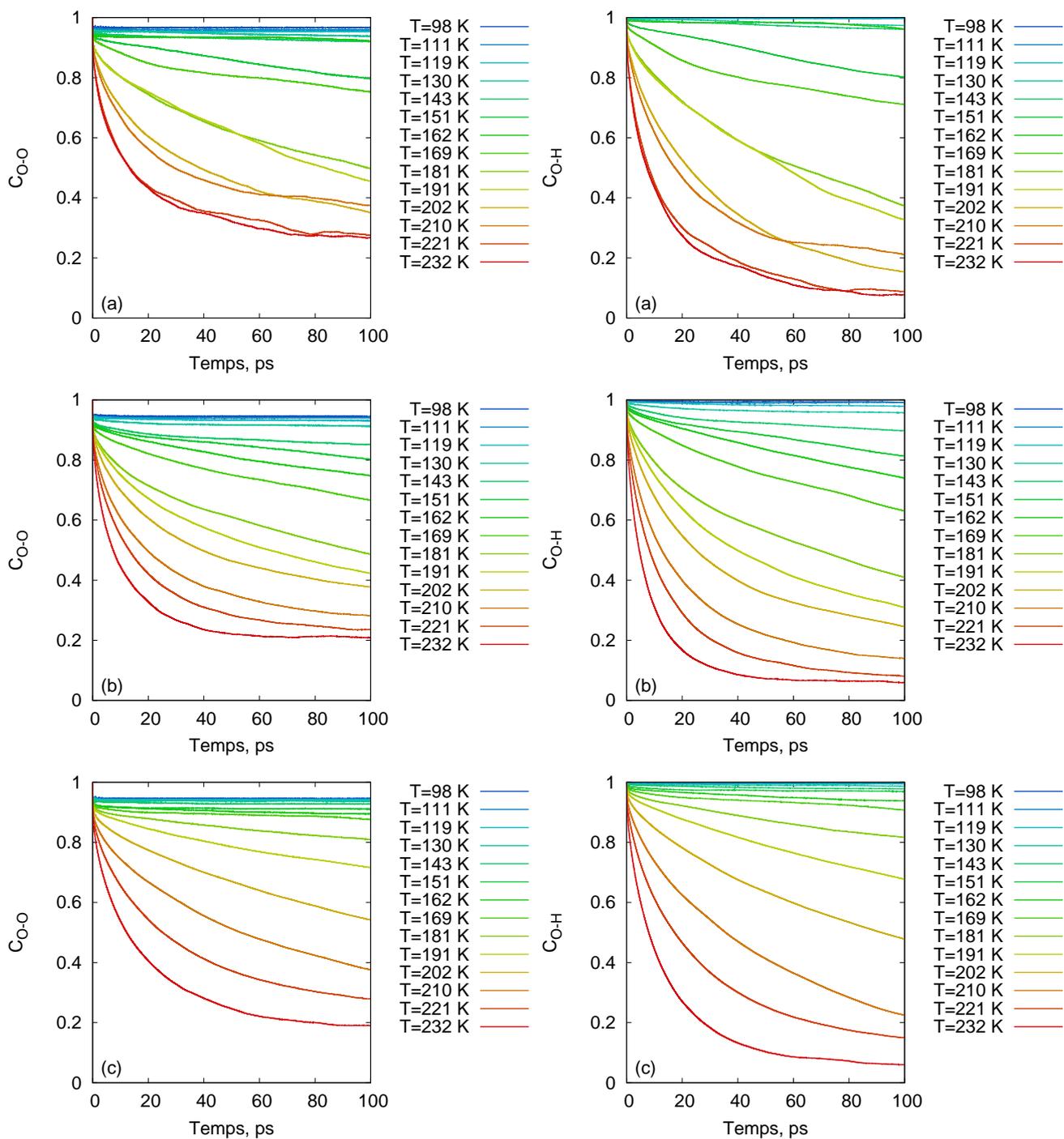


Figure 3.5 – Fonctions d’auto-corrélation $C_{O-O}(t)$ (à gauche) et $C_{O-H}(t)$ (à droite) pour les agrégats $(H_2O)_nSO_4^{2-}$ ((a) $n=10$, (b) $n=15$, (c) $n=20$) en fonction de la température.

sont donc quasiment constantes avec des valeurs comprises entre 0,9 et 1,0. Aux températures intermédiaires, les fluctuations thermiques vont conduire à des cassures puis reformation de certaines liaisons et les fonction d’auto-corrélation vont donc diminuer de manière plus abrupte pour tendre vers des valeurs comprises entre 0,2 et 0,9. Enfin, aux températures les plus hautes, c’est-à-dire pour lesquelles la transition vers un état liquide a déjà eu lieu, les molécules “diffusent” rapidement et les fonctions $C_{O-O}(t)$ et $C_{O-H}(t)$ décroissent très rapidement. Il est intéressant de noter que les fonctions $C_{O-H}(t)$ diminuent plus rapidement que les fonctions $C_{O-O}(t)$ pour une température donnée. Ceci est dû aux mouvements de libration des molécules d’eau qui impliquent des rotations de ces dernières sur elles-mêmes et donc à la cassure des liaisons hydrogène mais sans que les atomes d’oxygène ne se déplacent. Le même comportement est observé pour les fonctions $S_{O-O}(t)$ et $S_{O-H}(t)$ discutées au paragraphe suivant.

La Figure 3.6 montre les fonctions d’auto-corrélation de type $S(t)$ O–O et O–H en fonction de la température pour les trois agrégats $(H_2O)_nSO_4^{2-}$ ($n=10, 15, 20$). Comme nous l’avons déjà dit au chapitre 1, cette fonction décrit *la probabilité pour qu’une liaison formée au temps 0 le reste jusqu’au temps t sans qu’il n’y ait aucune cassure*. Ainsi, contrairement aux $C(t)$, les fonctions $S(t)$ peuvent tendre vers 0 et, pour une température donnée, ont tendance à décroître beaucoup plus vite que les fonctions $C(t)$.

Pour caractériser le changement de phase d’un agrégat, il nous est apparu que la fonction $S_{O-O}(t)$ était la plus pertinente. En effet, nous pouvons considérer que lorsque la distance entre deux oxygènes dépasse une valeur seuil, le réseau de liaisons d’hydrogène entre les molécules d’eau est détruit. De plus, du fait des mouvements de libration qui a priori ne conduisent pas à un réarrangement structural, les fonctions $S_{O-H}(t)$ et $C_{O-H}(t)$ ne sont pas les plus pertinentes pour traiter cette question. Ainsi, si l’on regarde la fonction $S_{O-O}(t)$ pour l’agrégat $(H_2O)_{10}SO_4^{2-}$, on peut voir que la première courbe qui ne tend pas vers une valeur comprise entre 0,9 et 1,0 est celle à 119 K, ce qui correspond à la température de début de transition de phase extraite de la courbe de capacité calorifique (~ 120 K). De même, pour les agrégats $(H_2O)_{15}SO_4^{2-}$ et $(H_2O)_{20}SO_4^{2-}$, la fonction qui tend vers une valeur inférieure à 0,9 est celle obtenue à 143 K. On rappelle que les températures de transition de phase obtenues pour ces agrégats sont 135 et 145 K, respectivement.

Ces résultats nous montrent deux choses importantes. Tout d’abord, les fonctions $S_{O-O}(t)$ sont de bons marqueurs de la transition de phase dans les agrégats d’eau étudiés ici. Elles semblent en effet marquer la transition de façon plus nette que ne le font les paramètres structuraux discutés précédemment. Ceci conduit donc à un deuxième point important, c’est que la transition de phase débute lorsque le réseau de liaisons hydrogène commence à se briser. On observe donc bien un réarrangement des molécules d’eau et une dynamique du système qui augmente progressivement avec la température. Cette évolution en température est très monotone pour $(H_2O)_{20}SO_4^{2-}$, ce qui suggère un transition continue entre un état solide et un état liquide. Pour $(H_2O)_{10}SO_4^{2-}$ et $(H_2O)_{15}SO_4^{2-}$, l’évolution semble plus discontinue, ce qui est probablement attribuable à un effet de taille et surtout au fait qu’il y a plus de molécules d’eau non-liées au sulfate dans $(H_2O)_{20}SO_4^{2-}$ que dans les deux autres agrégats.

Une analyse similaire a commencé à être menée sur les agrégats $(H_2O)_nH_2SO_4$ ($n=10, 15,$

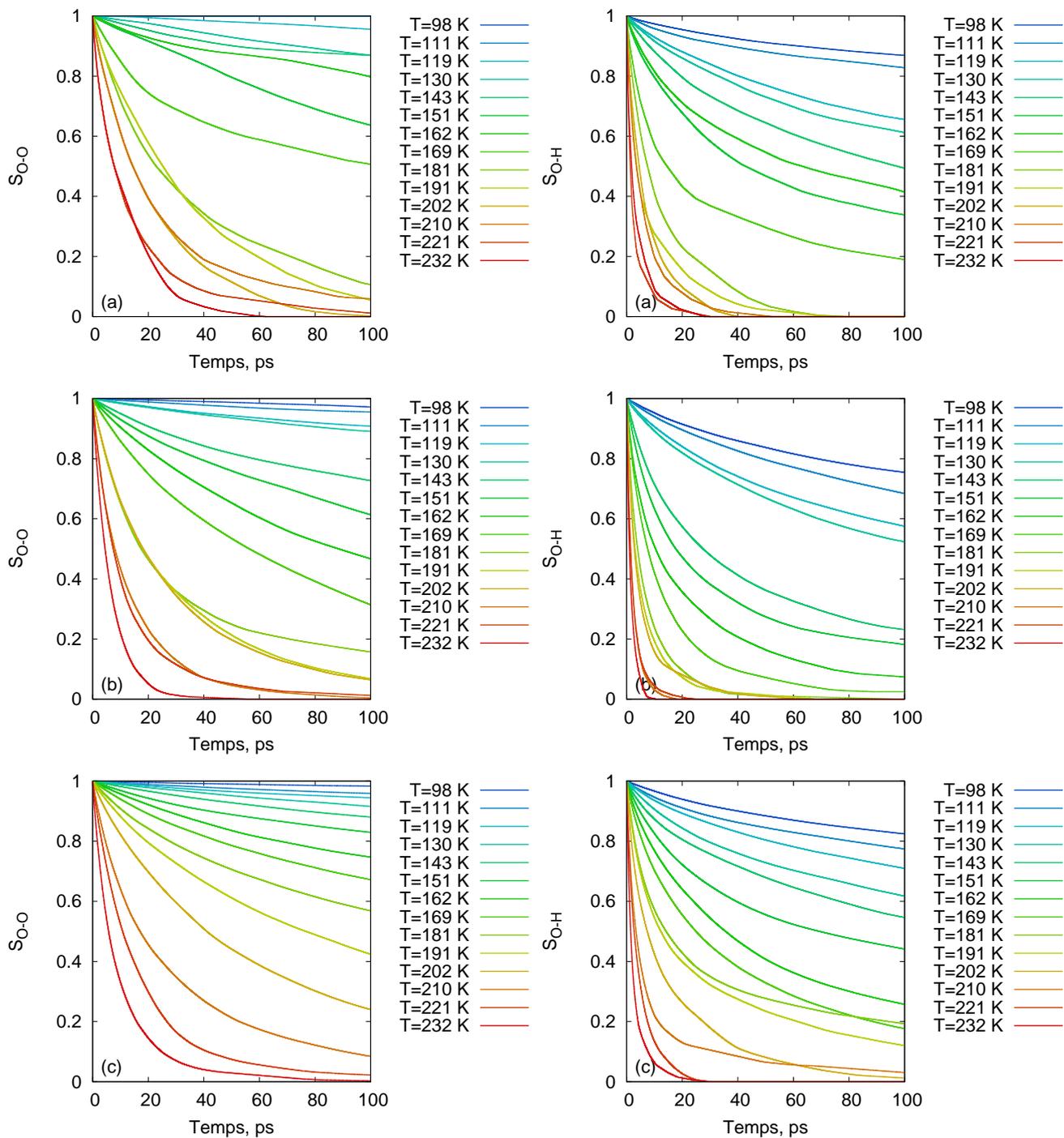


Figure 3.6 – Fonctions d’auto-corrélation $S_{O-O}(t)$ (à gauche) et $S_{O-H}(t)$ (à droite) pour les agrégats $(H_2O)_nSO_4^{2-}$ ((a) $n=10$, (b) $n=15$, (c) $n=20$) en fonction de la température.

20). Nos premiers résultats suggèrent des conclusions identiques à celles que nous venons de présenter ici pour les agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$. Ces données n'étant pas suffisamment convergées pour être statistiquement fiables, les résultats correspondants n'ont pas été intégrés à ce manuscrit.

V.2 Temps de vie des liaisons hydrogène

Pour déterminer de façon plus quantitative la vitesse de destruction des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau dans les agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$, nous avons extrait à partir des fonctions d'auto-corrélation $S_{\text{O-O}}(t)$ des temps de vie caractéristiques à chaque température. Pour cela, chaque fonction $S_{\text{O-O}}(t)$ a été ajustée à une somme de trois exponentielles dont les temps caractéristiques ont été moyennés (voir chapitre 1 section V.3 les équations 1.154 et 1.153). Le résultat de cette opération est le temps de vie caractéristique d'une liaison entre deux molécules d'eau. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 3.7. Pour pouvoir discuter de l'influence de SO_4^{2-} sur cette propriété, ces résultats sont comparés à ceux obtenus pour des agrégats d'eau purs $(\text{H}_2\text{O})_n$.

Pour les agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$, les courbes présentent un plateau aux plus basses températures. Au dessus de ~ 135 K, une diminution abrupte du temps de vie est observée avec une stabilisation à des temps de vie très faibles au delà de ~ 180 K. Notons que les trois courbes présentent un point d'inflexion net. Pour les agrégats d'eau purs, nous n'observons pas de plateau aux basses températures, les courbes décroissent donc sur toute la gamme de température étudiée. Ces courbes ne présentent pas de point d'inflexion et ressemblent plutôt à des exponentielles décroissantes. À 160 K, les trois agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n$ présentent des temps de vie de l'ordre de 200 ps. Pour les agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$, les temps de vie sont de l'ordre de 1200 ps à cette même température. Ces résultats démontrent clairement la nature structurante de l'ion SO_4^{2-} et de son influence majeure sur la dynamique interne des agrégats d'eau. Ceci fait à nouveau écho aux propriétés structurales de ces agrégats que nous avons discutées au chapitre 2. Pour finir, on remarque que les trois courbes des agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n$ sont quasiment confondues. À l'inverse, la courbe de $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{SO}_4^{2-}$ est plus élevée que celles de $(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{SO}_4^{2-}$ et $(\text{H}_2\text{O})_{15}\text{SO}_4^{2-}$ sur une gamme de température allant de ~ 110 K à approximativement 160 K. Deux raisons peuvent être invoquées pour expliquer cela : soit une mauvaise convergence de nos résultats soit un caractère de taille "magique" pour cet agrégat avec une interaction significative de toutes les molécules d'eau avec l'ion sulfate.

VI. Conclusions

Dans ce troisième chapitre, nous avons étendu l'étude des agrégats soufrés $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$ et $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{SO}_4$ ($n=10, 15, 20$) initiée au chapitre 2 où nous nous étions concentré sur la caractérisation structurale des agrégats et la validité de notre potentiel SCC-DFTB. Dans cette seconde étude, nous nous sommes intéressés aux propriétés structurales, dynamiques et thermo-

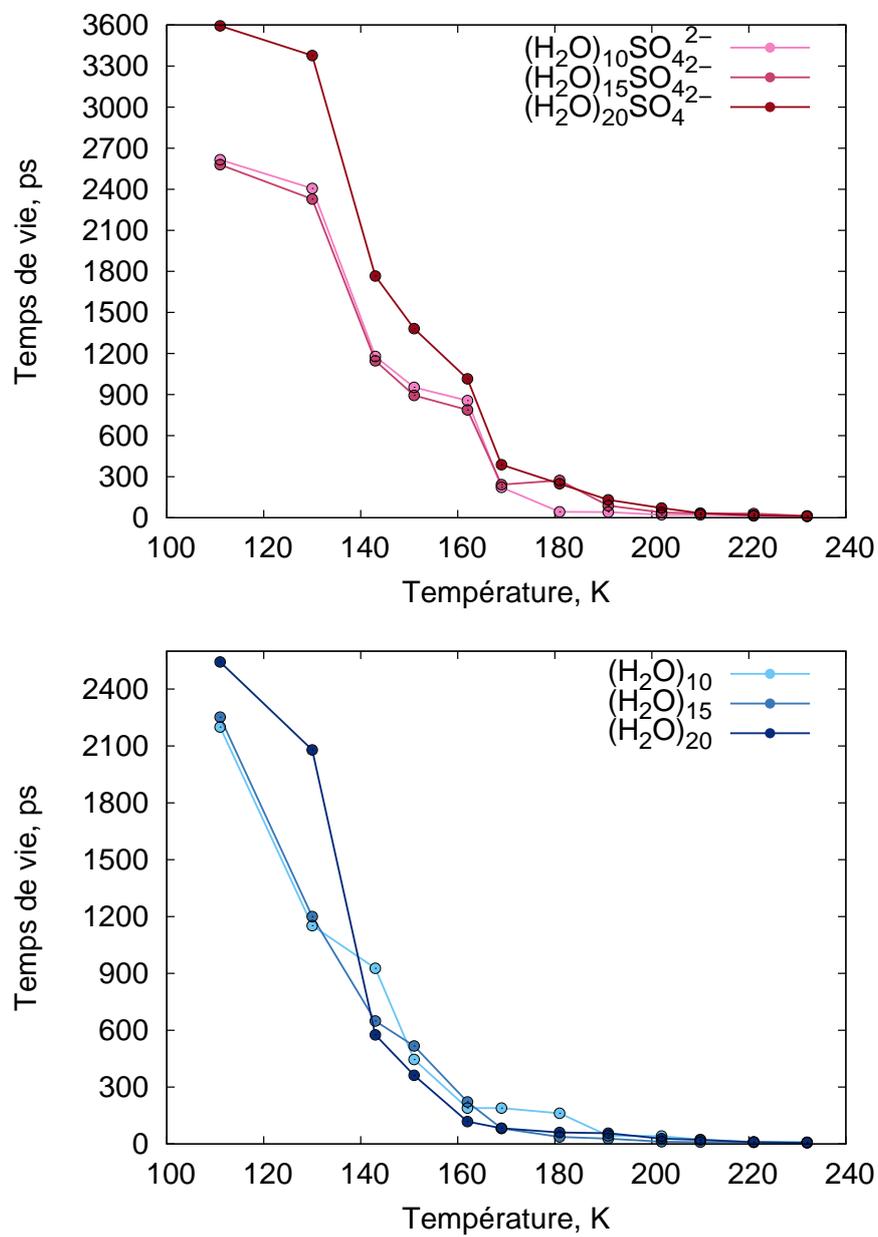


Figure 3.7 – Temps de vie des liaisons hydrogène dans les agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$ ($n=10, 15, 20$) et $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=10, 15, 20$) en fonction de la température.

dynamiques de ces mêmes agrégats en fonction de la température. Comme précédemment, cela a pu être fait en couplant SCC-DFTB et dynamique moléculaire “*parallel-tempering*”. Deux effets qui affectent la température de transition de phase des agrégats ont été mis en évidence : un effet de taille des agrégat et un effet lié à la nature de l’impureté (SO_4^{2-} ou H_2SO_4). Nous avons montré qu’avec l’augmentation de la taille des agrégats de 10 à 20 molécules d’eau, la température de transition de phase augmente de 15 à 25 K. En outre, nos résultats ont démontré que les agrégats contenant l’ion sulfate ont une température de transition plus élevée que ceux qui contiennent une molécule d’acide sulfurique. À partir de l’analyse des distributions de taille de cycle de molécules d’eau, nous avons déterminé qu’une augmentation de la température entraîne une augmentation du nombre de cycles à trois et une diminution des cycles à quatre et cinq. Les températures correspondant au début des changements structuraux semblent coïncider avec les températures de transition de phase déterminées à partir des courbes de capacité calorifique. Les distributions de probabilité des angles O–O–O ont montré qu’une modification graduelle de l’environnement local des molécules d’eau se produit lorsque la température augmente. Enfin, une étude de la dynamique des agrégats a montré que l’augmentation de la température conduit à une augmentation de la fréquence de cassure des liaisons entre les molécules d’eau. Le début de la transition de phase solide-liquide dans ces agrégats est parfaitement corrélé avec la température à laquelle le temps de vie des liaisons intermoléculaires commence à décroître. Nous avons également montré que le temps de vie de ces liaisons est beaucoup plus grand dans les agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$ que dans des agrégats d’eau purs $(\text{H}_2\text{O})_n$ de même taille. Cela souligne le caractère extrêmement structurant de l’ion sulfate et de son influence majeure sur le comportement thermodynamique, en particulier la température de transition de phase, d’agrégats d’eau. Notons que les résultats présentés dans ce chapitre et le précédent ont nécessité une quantité de calculs très importante pour atteindre une convergence statistique fiable. Par conséquent, il s’agit clairement d’un domaine dans lequel des approches de calcul efficaces telles que la SCC-DFTB ont un rôle primordial à jouer. Nous espérons que ce travail, qui est à notre connaissance unique sur ce type de système, pourra avoir un impact positif sur notre compréhension des phénomènes physico-chimiques intervenant dans les aérosols atmosphériques. Ces travaux ne sont cependant pas limités aux agrégats d’eau soufrés mais peuvent être étendus à d’autres systèmes dans la mesure où un potentiel SCC-DFTB existe. C’est ce que nous allons présenter maintenant dans le quatrième chapitre de ce manuscrit qui porte sur l’étude d’agrégats d’eau protonés.

VII. *Annexe*

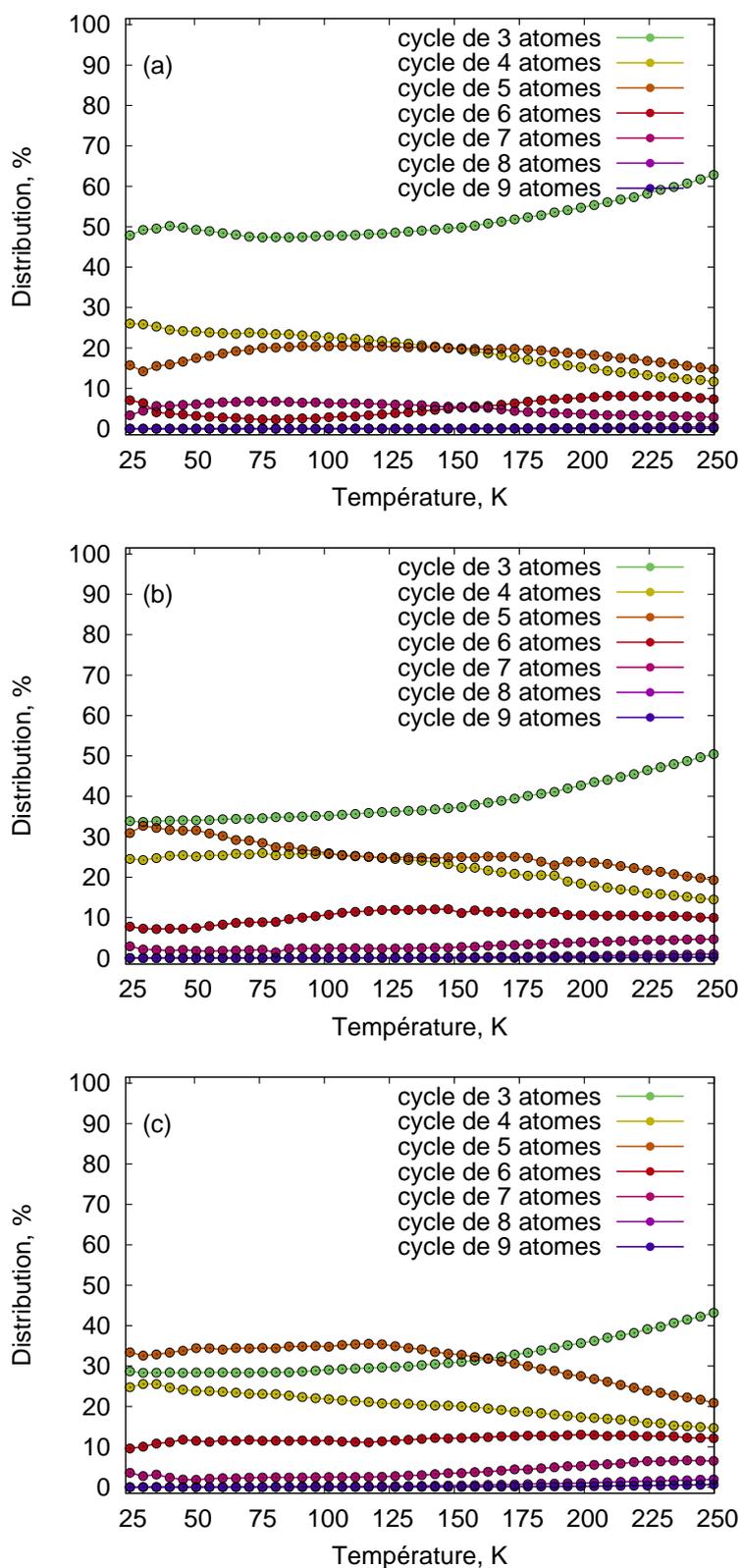


Figure 3.8 – Distribution de la taille des cycles entre molécules d'eau dans les agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{SO}_4$ ((a) $n=10$, (b) $n=15$, (c) $n=20$) en fonction de la température.

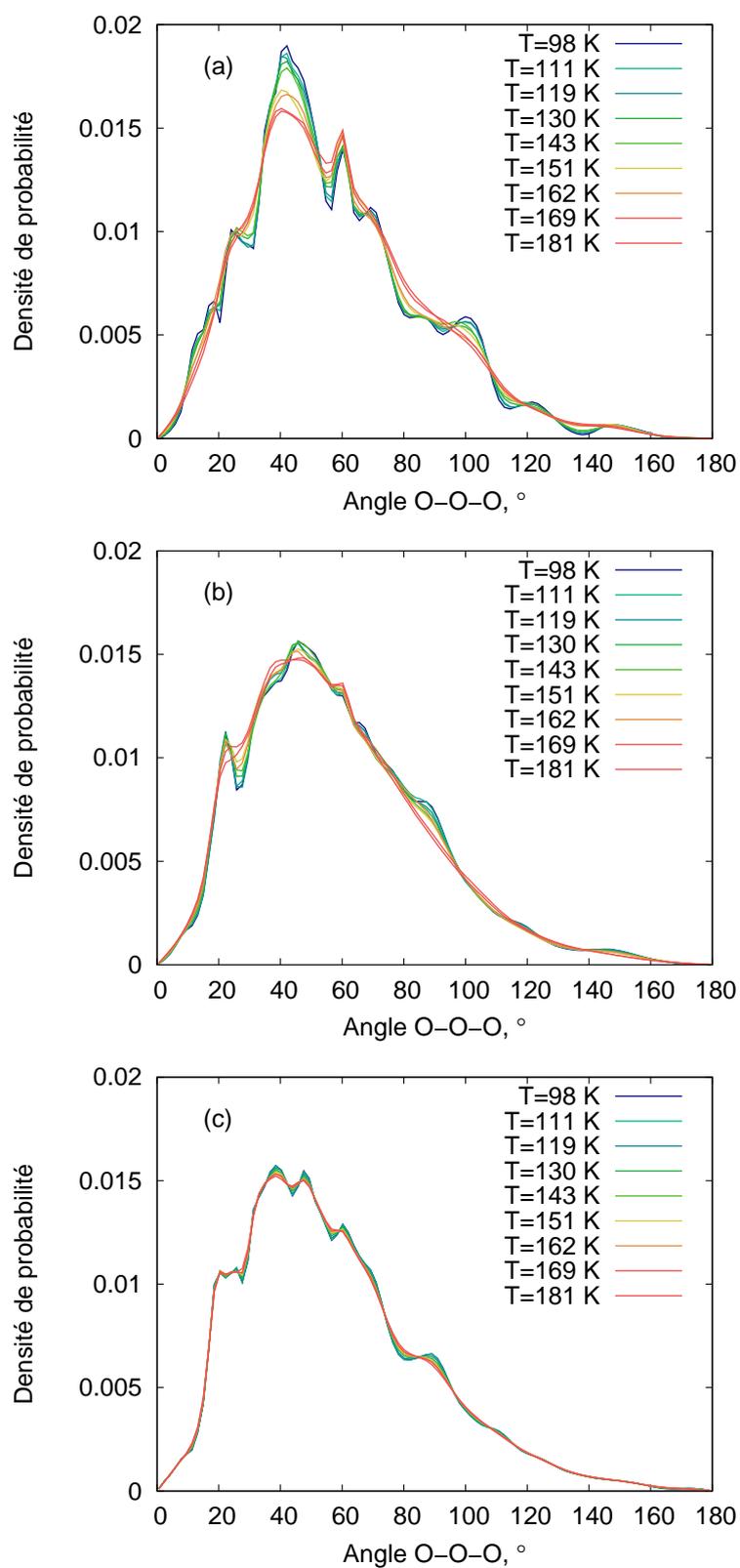


Figure 3.9 – Évolution de la distribution totale des angles O–O–O pour les agrégats d’eau soufrés $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{SO}_4$ ((a) $n=10$, (b) $n=15$, (c) $n=20$) en fonction de la température.

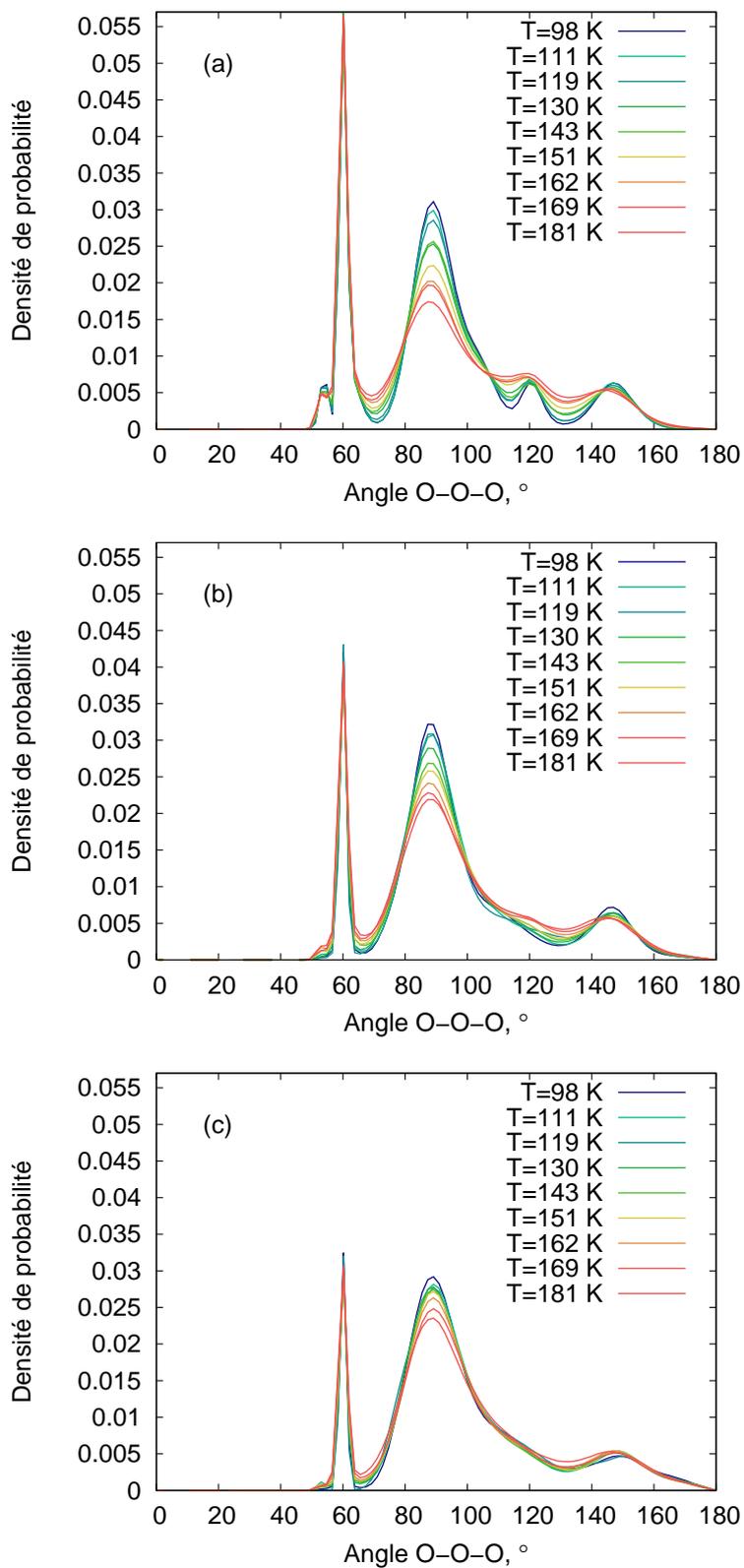


Figure 3.10 – Évolution de la distribution locale des angles O–O–O pour les agrégats d’eau soufrés $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$ ((a) $n=10$, (b) $n=15$, (c) $n=20$) en fonction de la température.

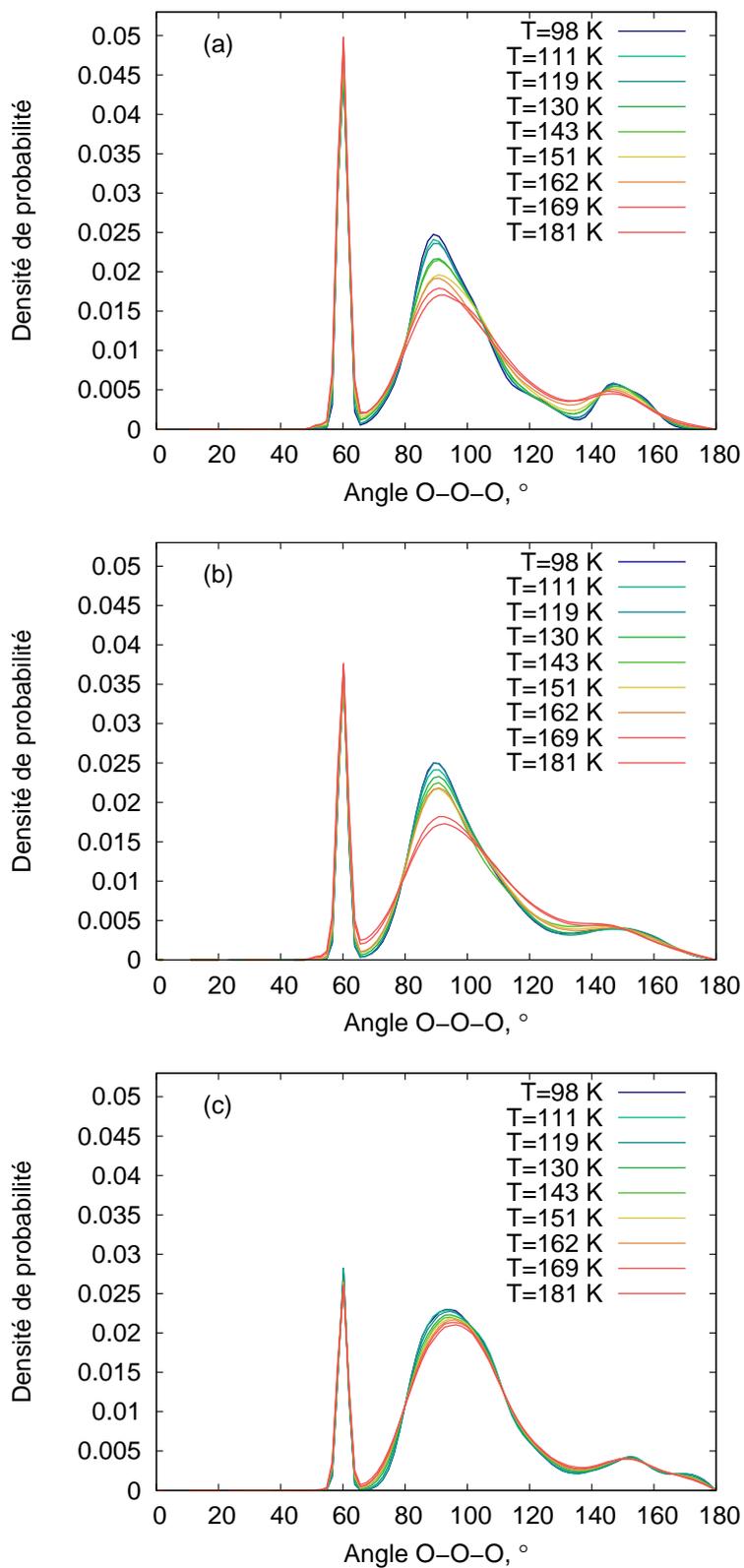


Figure 3.11 – Évolution de la distribution locale des angles O–O–O pour les agrégats d’eau soufrés $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{SO}_4$ ((a) $n=10$, (b) $n=15$, (c) $n=20$) en fonction de la température.

Transition de phase dans les agrégats d'eau protonés

Transition de phase dans les agrégats d'eau protonés

I. Introduction

Dans les chapitres 2 et 3 de ce manuscrit, nous avons montré comment la méthode SCC-DFTB couplée à une approche efficace d'exploration de la surface d'énergie potentielle pouvait permettre de décrire différentes propriétés d'agrégats moléculaires. Nous avons en particulier démontré que les courbes de capacité calorifique des agrégats fournissent des informations importantes quant au comportement de ces agrégats en fonction de la température. Plus important encore, l'analyse des simulations de dynamique moléculaire permet de comprendre le comportement de ces courbes à la lumière de propriétés structurales et dynamiques. A ce stade, ces travaux restent prédictifs dans le sens où aucune mesure expérimentale ne vient confirmer ou infirmer nos résultats. Nous espérons cependant que ces travaux motiveront des expériences futures et que nos résultats pourront alors servir à l'analyse et à la compréhension de telles mesures. De plus, les résultats obtenus suggèrent que notre approche peut être étendue à d'autres agrégats dans la mesure où un potentiel adéquat peut être mis au point. Ainsi, dans ce quatrième chapitre, nous avons souhaité étendre notre étude aux agrégats d'eau protonés.

Ce choix a tout d'abord été motivé par le fait que les agrégats d'eau ont fait l'objet de nombreuses d'études. En effet, ils constituent des outils uniques permettant de combler le fossé entre l'échelle moléculaire et la matière condensée en vue d'élucider les propriétés complexes des différentes phases de l'eau, en particulier sa phase liquide. Cette dernière, en plus de son rôle central dans le monde qui nous entoure que nous ne détaillerons pas, présente plusieurs anomalies qui ont fait de ce liquide apparemment simple une substance fascinante qui a motivé une très large quantité d'études [316, 317, 318, 319, 320, 321, 322]. Par exemple, une de ces anomalies est l'existence à des conditions ambiantes de pression d'un maximum de densité à ~ 4 °C [316]. Une autre illustration est sa compressibilité isotherme qui, à nouveau sous des conditions ambiantes de pression, diminue lorsque la température augmente alors qu'elle a plutôt tendance à augmenter dans les liquides ordinaires [316]. De plus, depuis une quinzaine d'années maintenant, diverses mesures expérimentales réalisées dans la région surfondue de l'eau liquide ont suggéré l'existence d'un second point critique, dans ce cas un point critique liquide-liquide [323, 324, 325]. Ce dernier pourrait être associé à l'existence de deux phases liquides

distinctes. Ces mesures ont été complétées par un très grand nombre d'études théoriques aussi bien par des approches champ de force que des approches *ab initio* [326, 327, 328, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 337, 338, 339, 340, 341, 342, 343, 344, 345, 346, 347, 348, 349, 350, 351].

Malgré ces travaux, les propriétés particulières de l'eau liquide restent mal comprises et l'étude des agrégats de molécules d'eau fournit un cadre intéressant pour mieux les comprendre et les interpréter. Expérimentalement, quatre principaux types de clusters d'eau ont été étudiés jusqu'à présent :

- les agrégats d'eau purs $(\text{H}_2\text{O})_n$ [352, 353, 354, 355, 356],
- les agrégats d'eau protonés $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ [357, 358, 359, 360, 361, 362, 291],
- les agrégats d'eau déprotonés $(\text{H}_2\text{O})_{n-1}\text{OH}^-$ [363, 364, 365],
- les agrégats d'eau contenant un électron solvaté $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ [366, 367, 368, 369, 370, 371].

Dans les trois dernières familles, il a été montré que la nature de la charge en excès modifie significativement le réseau de liaisons hydrogène (LH) entre molécules d'eau, ce qui conduit à des réarrangements structuraux et à des changements de température de transition dans les agrégats [359]. Parmi ces quatre groupes, les agrégats d'eau protonés sont probablement ceux qui ont suscité le plus d'études car ils représentent des prototypes de système qui permettent de comprendre les mécanismes de transfert de proton qui existent dans l'eau liquide et qui interviennent dans divers processus biologiques [372, 373].

Les résultats des études théoriques et expérimentales (principalement basées sur la spectroscopie infrarouge (IR)) ont fourni des informations sur la structure des agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$. Pour les plus petites tailles, ces études ont montré que les agrégats adoptent des conformations en forme de chaîne jusqu'à $n \sim 10$, puis il y a une transition vers des structures bidimensionnelles [357, 358, 360]. Ces configurations à deux dimensions prévalent jusqu'à $n=20$, ensuite, à partir de $n=21$ et jusqu'à au moins $n \sim 28$, des structures ordonnées tridimensionnelles en forme de cage sont préférées [357, 358, 374, 375, 362]. Pour les plus grandes tailles, $n \sim 100$ jusqu'à $n=200$ au moins, un noyau cristallin commence à se développer au centre de la nanogouttelette [362]. Deux tailles particulièrement stables qualifiées de "magiques", ont été observées dans différentes études : il s'agit de $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$ et $(\text{H}_2\text{O})_{28}\text{H}^+$ [358, 375, 376, 291]. L'agrégat $(\text{H}_2\text{O})_{55}\text{H}^+$ a également été proposé comme "magique". Cependant, il semble que son abondance dans les spectres de masse soit due à une forte instabilité de $(\text{H}_2\text{O})_{56}\text{H}^+$ plutôt qu'à une stabilité accrue de $(\text{H}_2\text{O})_{55}\text{H}^+$ [376]. Les études sur $(\text{H}_2\text{O})_{28}\text{H}^+$ suggèrent une structure de type pentaki-dodécaèdre déformé ($5^{12}6^3$) contenant deux molécules d'eau [375].

$(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$ est certainement l'agrégat d'eau protoné le plus largement étudié. Il est maintenant bien accepté que l'isomère de plus basse énergie de $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$ est un dodécaèdre pentagonal déformé (5^{12}) avec une molécule d'eau au centre de l'agrégat [377, 375, 378, 357, 358, 312]. Cette structure est présentée sur la Figure 4.1 (a) sur laquelle sont soulignées les molécules d'eau liées à la molécule d'eau centrale. Ces quatre liaisons hydrogène sont à l'origine de la nature déformée du dodécaèdre pentagonal et en particulier des pentagones de la sphère extérieure qui ne sont pas réguliers (voir Figure 4.1 (b)). Cette hypothèse de structure a été confirmée par les mesures de spectroscopie IR de Miyazaki *et al.* et de Shin *et al.*. Ces dernières montrent une forte baisse de l'intensité du signal associé aux groupements OH libres di-coordinés (c'est-à

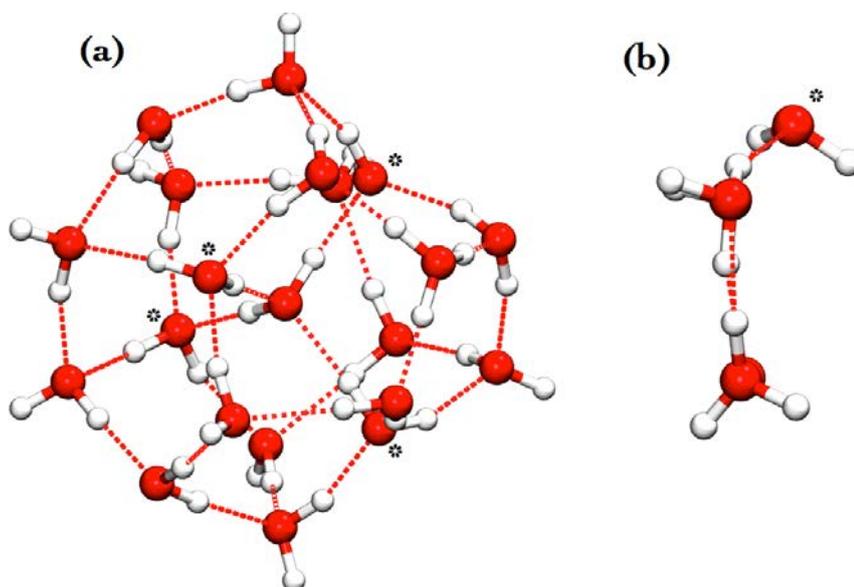


Figure 4.1 – (a) Structure de l’isomère de plus basse énergie de l’agrégat $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$. Le symbole (*) souligne les quatre molécules d’eau de la sphère extérieure qui sont liées par des liaisons hydrogène à la molécule d’eau centrale. (b) Vue de côté du motif pentagonal de la sphère extérieure.

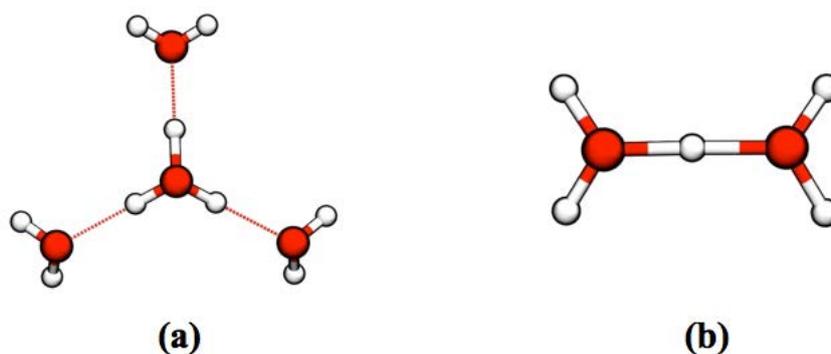


Figure 4.2 – Représentation des structure de type Eigen (a) et Zundel (b).

-dire aux groupements qui présentent un schéma de liaison AD pour accepteur-donneur) dans le cas de $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$ comparativement aux agrégats plus petits. Ne persiste alors que le signal des groupements OH libres tri-coordinés, c’est-à -dire qui présentent un schéma de liaison AAD [357, 358]. La seule existence de groupements OH libres tri-coordinés est ainsi en accord avec une structure de dodécaèdre pentagonal. D’un point de vue expérimental, la position du proton dans cette structure n’a pas été clairement établie [379, 358, 357]. Les calculs les plus précis sont plutôt en faveur d’un proton à la surface de la cage qu’à l’intérieur. En outre, ils prédisent une structure plutôt de type Eigen à basse température (inférieure à 100 K) [375, 378, 312] mais une élévation de celle-ci conduit à une proportion croissante de structures de type Zundel. Ces deux structures qui seront discutées plus bas, c’est-à-dire Eigen et Zundel, sont représentées sur la Figure 4.2.

L’étude des transitions de phase dans les agrégats d’eau, qui a bénéficié de progrès expérimentaux et théoriques récents, est également un puissant moyen d’examiner les propriétés de ces objets étonnants. Schmidt et von Issendorff ont été les premiers à mesurer des courbes

de capacité calorifique en phase gazeuse (ou capacité thermique) des agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ dans l'intervalle $n=60-79$ [380]. Des courbes similaires ont récemment été obtenues sur l'intervalle $n=20-118$ par nos collaborateurs Julien Boulon, Isabelle Braud, Sébastien Zamith, Pierre Labastie et Jean-Marc L'Hermitte du groupe Agrégats du Laboratoire Collisions Agrégats Réactivité (LCAR). Leur étude a souligné le comportement particulier de $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$ par rapport aux tailles adjacentes [291]. En effet, une augmentation des courbes de capacité calorifique avec la température est observée pour tous les agrégats, mais cette augmentation est beaucoup plus nette et elle se produit à une température plus élevée pour $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$ que pour $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{H}^+$ et $(\text{H}_2\text{O})_{22}\text{H}^+$. Un comportement similaire a également été observé pour $(\text{H}_2\text{O})_{28}\text{H}^+$ et $(\text{H}_2\text{O})_{55}\text{H}^+$. Ils ont attribué ce comportement particulier à une énergie de cohésion plus élevée pour $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$, ce qui est généralement à l'origine de décalages des transitions de phase vers les températures plus élevées. Cette corrélation a déjà été observée dans les agrégats atomiques [381], mais son origine est loin d'être évidente et elle n'a jamais été démontrée pour les agrégats moléculaires. Ainsi, la nature exacte de la transition reste mal comprise et le comportement particulier de $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$ mal expliqué. Ces observations expérimentales sont supportées par d'autres travaux. En particulier, Wu et collaborateurs ont également observé un changement net de plusieurs propriétés de $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$ aux alentours de ~ 160 K [375]. Par exemple, son intensité relative par rapport à ses voisins dans les spectres de masse, son spectre IR et sa probabilité de dissociation présentent simultanément un changement abrupt à cette température. Bien que ces résultats indiquent clairement que certains changements structuraux se produisent à $\sim 139-160$ K, la nature de la transition ne peut pas être directement déduite à partir des données expérimentales : il peut s'agir soit d'une transition solide-liquide, d'une transition vitreuse ou d'une transition structurale solide-solide. Ainsi, l'utilisation d'outils de simulation est nécessaire pour fournir une meilleure compréhension des observations expérimentales.

Plusieurs études théoriques ont porté sur la modélisation de l'évolution de la capacité calorifique en fonction de la température des agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n$ [310, 313] et $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ [311, 312, 313]. Différentes observations ont été faites et plusieurs conclusions en ont été tirées. Dans une étude DFT menée par Singh et collaborateurs sur les agrégats d'eau protonés [312], le premier pic de la courbe de capacité calorifique théorique de $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$ a été interprété comme étant la signature d'une délocalisation progressive de H^+ , c'est à dire une transition de la forme Eigen vers la forme Zundel. Kuo et Klein, en utilisant le potentiel OSS2 [382], ont observé que pour $n \geq 16$, les structures de type cage dominant dans la région des températures inférieures à 150 K [311]. À des températures plus élevées, les structures ouvertes sont préférées. Douady *et al.* ont montré que la température de transition théorique de $(\text{H}_2\text{O})_{20}$ peut varier de quelques dizaines de kelvin en fonction du potentiel empirique considéré. Ils ont également montré que l'addition d'une impureté chargée telle que H_3O^+ ou NH_4^+ déplace fortement les courbes calorifiques correspondantes, alors que cet effet est limité pour les grands agrégats tels que $(\text{H}_2\text{O})_{55}\text{H}^+$. Aucune de ces études n'a vraiment abordé la question de la nature de la transition dans $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$ ni sa relation avec la courbe calorifique expérimentale. En outre, aucune comparaison avec les tailles adjacentes n'a été réalisée pour tenter d'expliquer le caractère particulier de $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$.

Nous avons tenté de répondre à ces questions en menant une étude théorique des transitions

de phase qui se produisent dans les agrégats d'eau protonés $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$. Ce quatrième chapitre de thèse présente l'ensemble de cette étude. Pour la mener à bien, nous nous sommes concentrés sur une gamme de taille restreinte allant de $n=19$ à $n=23$ de manière à entourer la taille $n=21$ qui est d'un intérêt particulier en raison de ses propriétés singulières. Comme pour les agrégats d'eau soufrés, les courbes calorifiques de ces agrégats ont été simulées à l'aide de la dynamique moléculaire parallel-tempering couplée avec l'approche SCC-DFTB. Les trajectoires obtenues ont été analysées de façon à fournir une description de la transition de phase au niveau moléculaire en termes de changements structuraux, de dynamique des molécules d'eau et de mobilité du proton.

II. Aspects méthodologiques spécifiques

Calcul de la structure électronique. Tout comme dans le chapitre précédent, l'ensemble des simulations réalisées ici l'ont été avec l'approche SCC-DFTB implémentée dans le code deMonNano [95, 315, 272]. Le potentiel utilisé est également identique, c'est-à-dire :

- l'ensemble *mio* des tables d'intégrales Slater-Koster [95],
- un terme empirique décrivant l'interaction de dispersion,
- des charges atomiques décrites par le modèle *Class III - Charge Model 3* [383, 84].

Ce potentiel correspond au potentiel développé et validé par Aude Simon dans notre groupe [96, 273, 99]. Dans ces calculs, l'autocohérence sur les charges atomiques est stoppée lorsque la plus grande fluctuation de charge entre deux pas consécutifs est inférieure à 10^{-8} a.u.. Soulignons ici qu'une étude portant sur la modélisation d'agrégats d'eau protonés par la méthode SCC-DFTB a déjà été réalisée par Yu et Cui [384]. Ces travaux ont montré que l'approche SCC-DFTB dans sa formulation originale, c'est-à-dire sans interaction de dispersion ni charges améliorées de type CM3, donne de bons résultats pour ces systèmes.

Exploration de SEP. L'algorithme MDPT a de nouveau été utilisé pour explorer la surface d'énergie potentielle des agrégats $(\text{H}_2\text{O})_{19-23}\text{H}^+$. Nous avons utilisé une gamme de température allant de 10 à 250 K et 32 répliques, c'est-à-dire une distribution linéaire avec un pas de 7,5 K. Le pas d'intégration des équations du mouvement est de 0,2 fs et l'échange de conformation entre les répliques est testé toutes les 800 fs. Une chaîne de 5 thermostats de Nosé-Hoover à la fréquence 800 cm^{-1} a été utilisée pour explorer l'ensemble canonique. Pour éviter toute contribution provenant de l'évaporation des agrégats dans la région solide-liquide, nous avons appliqué un potentiel sphérique $V(r)$ centré au centre de masse de l'agrégat et défini par $V(R) = 0.008 * (R - R_0)^4$ (en a.u.) avec R_0 égal à 8 Å. Douady et collaborateurs ont testé l'influence d'un tel potentiel sur la courbe de capacité calorifique de l'agrégat $(\text{H}_2\text{O})_{20}$ [313]. Ces simulations, réalisées avec un champ de force empirique, ont montré que pour des valeurs de R_0 allant de 6 à 10 Å, les courbes de capacité calorifique obtenues sont identiques. Par conséquent, la valeur de 8 Å que nous avons choisie est adaptée aux systèmes étudiés.

Toutes les trajectoires réalisées ont été initiées par 1,5 ns d'équilibration. Les données corres-

pondantes n'ont pas été analysées. Cette équilibration permet au système d'atteindre l'équilibre thermodynamique à chaque température avant d'accumuler des données pour analyse. Bien que coûteuse en temps de calcul, c'est une étape nécessaire pour obtenir des résultats convergés. La configuration initiale utilisée pour cette phase est également importante. Si elle est trop éloignée de la configuration de plus basse énergie de l'agrégat considéré, il est possible que la phase d'équilibration ne soit pas suffisante pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Pour s'assurer que cet équilibre soit atteint, nous avons procédé comme suit :

- Pour $(\text{H}_2\text{O})_{19}\text{H}^+$, $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{H}^+$ et $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$, nous sommes partis des minima globaux déterminés par Hodges et Wales dans leurs études sur les agrégats d'eau protonés [377]. Les structures correspondantes sont disponibles sur la *Cambridge Cluster Database*.
- Pour $(\text{H}_2\text{O})_{22}\text{H}^+$ et $(\text{H}_2\text{O})_{23}\text{H}^+$, nous sommes partis de la structure de $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$ à laquelle nous avons respectivement ajouté une et deux molécules d'eau de façon aléatoire. Nous avons ensuite réalisé pour chacun d'eux 4 ns de simulation MDPT desquelles nous avons extrait 20000 configurations que nous avons optimisées. La structure de plus basse énergie qui a été obtenue a ensuite servi de point de départ pour la phase d'équilibration.

Dans tous les cas, la phase d'équilibration a été suivie de 3 ns de simulation qui ont servi à l'analyse. Au total, cela représente 22,5 millions de calculs d'énergie par taille d'agrégat, soit 112,5 millions de calcul en tout si l'on ne compte pas les tests réalisés ni la recherche de minima pour $(\text{H}_2\text{O})_{22}\text{H}^+$ et $(\text{H}_2\text{O})_{23}\text{H}^+$.

Comme dans le chapitre précédent, le calcul de propriétés dépendantes du temps telles que les fonctions d'auto-corrélation et les propriétés qui en découlent telles que les spectres IR entre autres exemples, est perturbé par le thermostat et par les échanges MDPT. Pour supprimer ce problème, nous avons propagé des simulations dans l'ensemble microcanonique en utilisant comme conditions initiales des positions et de vitesses extraites des simulations MDPT et cela à différentes températures. Ainsi, pour chaque agrégat, nous avons propagé 15 groupes de 10 simulations de 100 ps chacune. Chaque groupe correspond à des simulations à 10 températures différentes (allant de 56 à 196 K par pas de 15,5 K) dont les conditions initiales ont été prises au même pas de la trajectoire MDPT. Cela conduit donc à 10 simulations indépendantes par température, ce qui permet une convergence statistique correcte des propriétés calculées.

Dans ce qui suit, les distributions d'angles et les analyses sur le proton en excès ont été réalisées à partir des simulations dans l'ensemble microcanonique décrites ci-dessus. Les courbes de capacité calorifique et l'analyse de la taille des cycles de molécules d'eau ont été réalisées à partir des simulations MDPT.

III. Capacité calorifique

Les Figures 4.3 (a) et (b) présentent les courbes de capacité calorifique expérimentales ($n=20-23$) et théoriques ($n=19-23$) des agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$. Notons ici que $(\text{H}_2\text{O})_{19}\text{H}^+$ n'a été étudié que du point de vue théorique, aucune mesure expérimentale n'est disponible pour cet

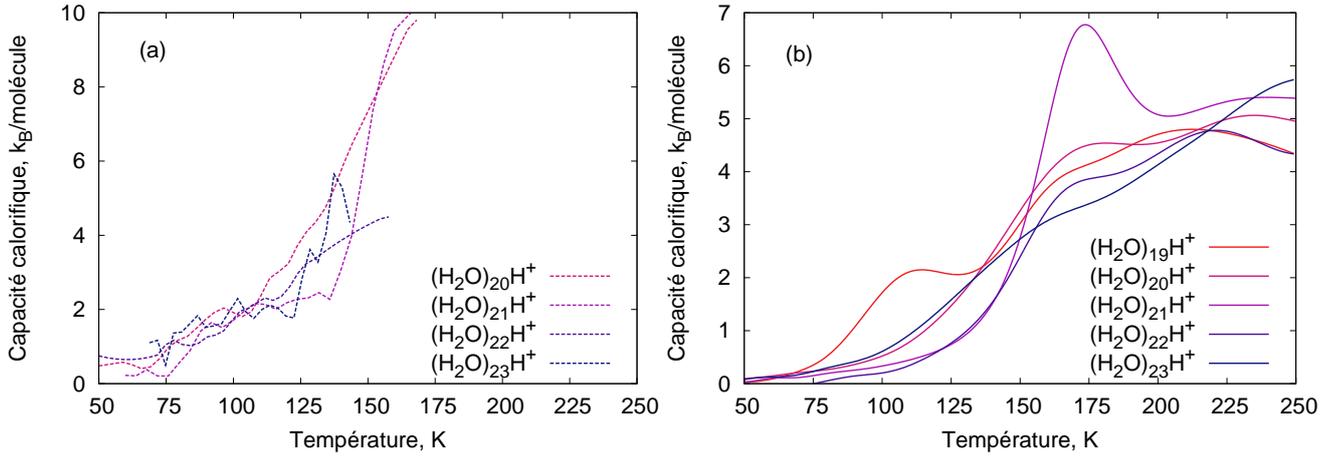


Figure 4.3 – (a) Courbes de capacité calorifique expérimentales des agrégats $(H_2O)_nH^+$ ($n=20-23$) en fonction de la température. (b) Courbes de capacité calorifique théoriques des agrégats $(H_2O)_nH^+$ ($n=19-23$) en fonction de la température.

agrégat. Comme nous l’avons souligné en introduction de ce chapitre, les courbes expérimentales ont été publiées récemment par les membres du groupe Agrégat du LCAR [291]. Ces courbes ont été obtenues par une approche développée spécifiquement au LCAR [385], qui consiste à mesurer en fonction de leur température initiale T , la capacité des agrégats à accommoder une molécule supplémentaire. Ce nombre de molécules supplémentaires qui peut être attaché à un agrégat est limité par l’évaporation thermique, qui est elle-même directement liée à son énergie interne E_{int} . Ainsi, le nombre moyen de molécules supplémentaires qui peut être attaché à un agrégat, donc son énergie interne, est mesuré en fonction de sa température, ce qui permet de déterminer la courbe calorifique $C(T) = \partial E_{int} / \partial T$. La convergence parfaite de ces courbes est difficile à obtenir car cela nécessite d’accumuler énormément de signal pour atteindre un échantillonnage statistique suffisant. Cependant, malgré une convergence quelque peu limitée dans certains cas, il est clair que les courbes augmentent de manière régulière à basse température puis augmentent de façon plus ou moins abrupte à partir d’une température qui est dépendante de l’agrégat. Cette augmentation plus ou moins brutale est la marque d’une transition caractérisée par une chaleur latente. Elle est abrupte pour $n=21$ et plus douce pour les autres tailles.

La Figure 4.3 (b) montre que l’approche SCC-DFTB couplée à une exploration de la SEP par la méthode MDPT reproduit les caractéristiques principales observées expérimentalement. En effet, la courbe de capacité calorifique théorique de $(H_2O)_{21}H^+$ est similaire à la courbe expérimentale avec une température de transition significativement plus élevée par rapport aux autres agrégats. Les températures de transition théorique (~ 140 K) et expérimentale ($\sim 135 \pm 5$ K) de cet agrégat se trouvent être à peu près égales. En outre, l’intensité maximale de la courbe théorique est bien plus élevée pour $(H_2O)_{21}H^+$ que pour les autres agrégats, ce qui correspond à ce qui est observé expérimentalement.

Pour les quatre autres agrégats étudiés, les courbes théoriques sont beaucoup plus lisses avec une température de transition inférieure à celle de $(H_2O)_{21}H^+$ et une intensité plus faible des pics de transition. $(H_2O)_{20}H^+$ et $(H_2O)_{23}H^+$ présentent une température de transition similaire

comprise entre 100 et 125 K. Cela correspond aux résultats expérimentaux de Boulon *et al.* [291]. Il est intéressant de remarquer que nos simulations suggèrent que $(\text{H}_2\text{O})_{19}\text{H}^+$ affiche la température de transition la plus basse de tous les agrégats étudiés, ~ 80 K. Cependant, aucune mesure expérimentale n'existe pour confirmer ce résultat. $(\text{H}_2\text{O})_{22}\text{H}^+$ est l'espèce qui affiche les plus grands écarts entre les résultats expérimentaux et théoriques. En effet, expérimentalement, $(\text{H}_2\text{O})_{22}\text{H}^+$ apparaît comme un agrégat anti-magique, qui se caractérise par une faible température de transition (~ 80 K dans les mesures de Boulon *et al.*). Dans nos simulations, ces propriétés ne ressortent pas. En effet, nous prédisons une température de transition légèrement inférieure à celle de $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$. Cette contradiction est discutée plus avant dans la suite de ce chapitre. Malgré tout, nos résultats sont très satisfaisants et reproduisent la plupart des observations expérimentales.

Comme nous l'avons présenté en introduction, un certain nombre d'études a déjà mis en évidence le caractère particulier de $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$. Cependant, beaucoup d'entre elles sont basées sur des mesures de spectroscopie IR et quelques-unes seulement sur des expériences de nano-calorimétrie. D'un point de vue théorique, quelques études seulement ont essayé de modéliser le comportement de cet agrégat en fonction de la température, mais la plupart ont porté sur la caractérisation de ses minima de plus basse énergie. Ainsi, la capacité de notre approche à reproduire correctement les courbes de capacité calorifique expérimentales offre une opportunité nouvelle d'obtenir une caractérisation plus précise de la transition de phase de cet agrégat et ceux de taille voisine. C'est ce travail que nous allons présenter dans la suite de ce chapitre.

IV. Évolution structurale en fonction de la température

Pour fournir une première analyse à l'échelle atomique de la nature de la transition des différents agrégats étudiés, nous avons examiné l'évolution de trois indicateurs structuraux en fonction de la température : deux types de distribution d'angles entre atomes d'oxygène et la distribution de la taille des cycles entre molécules d'eau.

IV.1 Distribution des angles entre atomes d'oxygène

Nous avons tout d'abord étudié deux distributions d'angle O–O–O :

- Une première distribution dite totale dans laquelle les $n(n - 1)/2$ angles présents dans l'agrégat $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ sont pris en compte.
- Une seconde distribution dite locale dans laquelle seuls les angles entre molécules d'eau liées entre elles sont pris en compte. Il faut pour cela définir ce que sont deux molécules d'eau liées. Nous avons choisi de ne considérer qu'un unique paramètre de distance : si deux atomes d'oxygène sont à moins de $3,0 \text{ \AA}$ nous avons considéré que les molécules

d'eau correspondantes sont liées. Cette deuxième distribution décrit donc la structure de l'agrégat dans la première sphère de coordination autour des molécules d'eau.

Les distributions totales et locales obtenues à différentes températures pour $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$ sont respectivement présentées sur les Figures 4.4 et 4.5. Pour les autres agrégats, les résultats sont fournis sur les Figures 4.11 et 4.12 en annexe à la fin de ce chapitre.

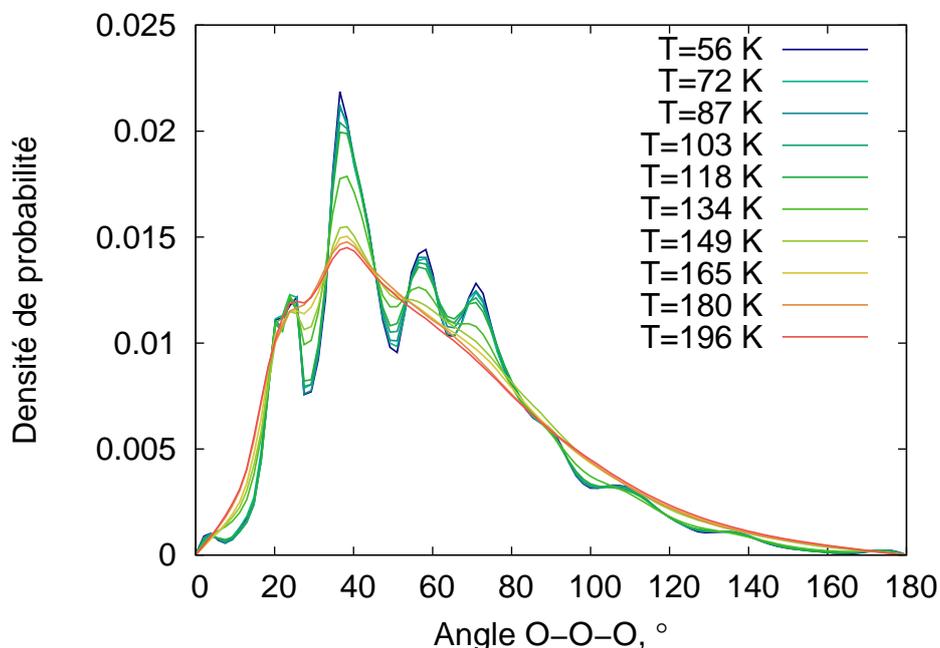


Figure 4.4 – Évolution de la distribution totale des angles O–O–O pour $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$ en fonction de la température.

La distribution totale de l'agrégat $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$ présente une transformation abrupte entre 134 et 149 K puisque l'allure générale de la courbe change fortement. Ceci suggère qu'entre ces deux températures, il y a un changement structural net qui est associé à un réarrangement des molécules d'eau. Il est intéressant de noter que cette plage de température encadre la température de transition déduite de sa courbe de capacité calorifique. En dessous de 134 K, la distribution est très structurée avec un certain nombre de pics nets caractéristiques des motifs réguliers présents au sein de l'agrégat. Comme on peut le voir sur les Figures 4.6 (a) et (b), les pics centrés à ~ 30 , ~ 75 et l'épaule observé à $\sim 47^\circ$ sont dus aux angles entre atomes non-adjacents dans les pentagones de la sphère extérieure de $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$. Les angles entre atomes adjacents dans les pentagones extérieurs ainsi que les angles impliquant la molécule d'eau centrale et les molécules adjacentes sont responsables des petites oscillations aux angles supérieurs à 85° . Les autres pics sont attribuables à des angles entre atomes non-adjacents et appartenant à des pentagones différents. Entre 56 et 134 K, les distributions ne subissent qu'un léger élargissement qui n'implique aucune perte de structure. Si cela était le cas, des pics disparaîtraient ou apparaîtraient, ce qui n'est clairement pas le cas ici. Cet élargissement continu est à mettre en parallèle de l'augmentation continue des courbes de capacité calorifique en dessous de la température de transition. Ces deux observations peuvent s'expliquer par une augmentation des fluctuations thermiques de l'agrégat, augmentation qui n'engendre aucune

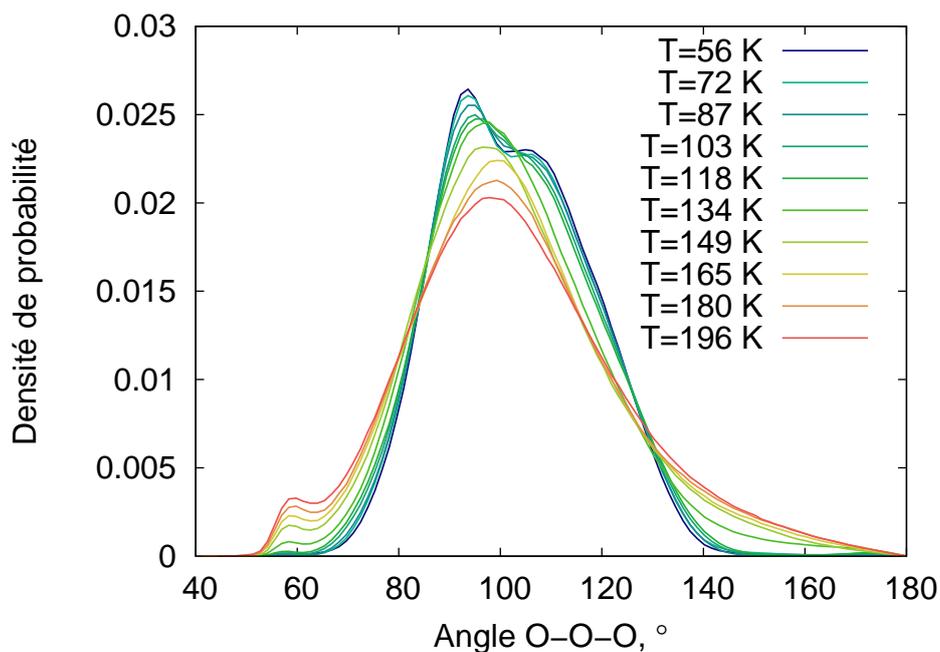


Figure 4.5 – Évolution de la distribution locale des angles O–O–O pour $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$ en fonction de la température.

modification structurale. A partir de 165 K, toutes les distributions sont similaires. Le fait qu'elles ne présentent aucune structuration notable suggère une structure amorphe de l'agrégat et un caractère liquide. La similarité entre ces courbes indique enfin qu'aucune transition secondaire n'intervient.

Si l'on regarde maintenant ce qui se passe dans la première sphère de coordination des molécules d'eau, d'autres informations peuvent être extraites et un régime en trois étapes peut être observé. En effet, comme le montre la Figure 4.12, à basse température, la distribution des angles affiche une structure bien définie avec deux pics centrés autour de $\sim 93^\circ$ et $\sim 110^\circ$. Ces deux angles sont mis en évidence sur la Figure 4.6 (a) et correspondent à des angles entre molécules adjacentes dans les pentagones extérieurs, liées ou non à la molécule d'eau centrale. Lorsque la température augmente, la structure de ces deux pics est progressivement lissée jusqu'à ~ 118 K, mais leur forme est conservée. À 134 K, deux modifications claires dans la structure de la distribution se produisent. Tout d'abord, les deux pics précédents se fondent en un seul, centré à $\sim 97^\circ$, c'est-à-dire à proximité du pic caractéristique des angles entre molécules non-liées à la molécule centrale. Cela montre que les molécules d'eau de la sphère extérieure de l'agrégat deviennent équivalentes avec un caractère qui est en moyenne proche de celui de molécules non-liées à la molécule centrale. Toujours à partir de cette température, la distribution est nettement plus large avec des angles allant de 50° à 180° , notons en particulier l'apparition d'un pic de faible intensité à $\sim 58^\circ$. À partir de 149 K, les courbes présentent la même allure que celle obtenue à 134 K, elles subissent simplement un léger élargissement avec un maximum qui tend vers $\sim 98^\circ$. La probabilité de trouver des angles de $\sim 58^\circ$ augmente également.

Il est intéressant de souligner que les quatre courbes obtenues aux températures les plus

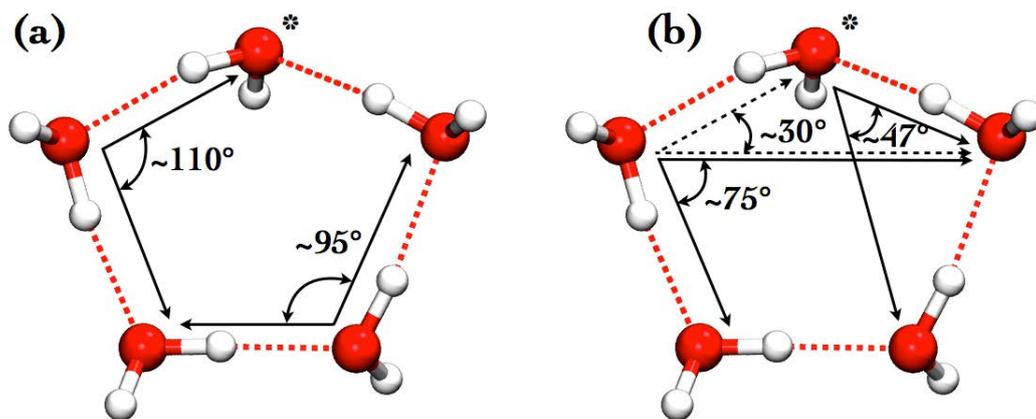


Figure 4.6 – Angles entre atomes d’oxygène adjacents présents dans le motif pentagonal de la sphère extérieure de $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$. (b) Angles entre atomes d’oxygène non-adjacents présents dans le motif pentagonal de la sphère extérieure de $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$. Le symbole (*) souligne la molécule d’eau de la sphère extérieure qui est liée à la molécule d’eau centrale.

élevées sont très comparables aux distributions obtenues pour l’eau liquide par des calculs *ab initio*. En effet, Bankura *et al.* ont testé l’influence de diverses fonctionnelles de la DFT sur le calcul de cette distribution particulière. Les courbes BLYP, BLYP-D2 et DRSSL-optB88 obtenues sont proches de nos courbes aux hautes températures [386]. Bien que ces résultats aient été obtenus pour de l’eau liquide à 330 K et nos résultats pour des agrégats à des températures inférieures à 200 K, la similitude des distributions permet de confirmer l’idée d’un caractère liquide de $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$ pour des températures supérieures à 134 K.

Le comportement en température de $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{H}^+$ est présenté sur la Figure 4.12 (b) fournie en annexe à la fin de ce chapitre. Les distributions totales des angles O–O–O à basse température sont structurées avec des maxima centrés autour des mêmes angles que $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$. Pour les angles inférieurs à 52° , les deux séries de courbes sont très similaires. Au delà, elles diffèrent mais restent proches. Cela souligne une certaine similitude des structures de ces deux agrégats à basse température. En effet, la structure de $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{H}^+$ obtenue à basse température (voir Figure 4.7 pour une structure représentative) est comme celle de $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$ basée sur une cage constituée principalement de pentagones, bien que ces derniers soient moins réguliers dans le cas de $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{H}^+$. On observe sur la Figure 4.12 (b) que l’intensité des maxima à basse température est moindre dans le cas de $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{H}^+$. De plus, contrairement au cas de $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$, aucun changement abrupt des distributions n’est observé lorsque la température augmente. Au contraire, les changements sont continus jusqu’à ~ 165 K où les distributions deviennent identiques à celles de $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$ aux mêmes températures. On voit ainsi qu’aux alentours de 165 K, les deux agrégats ont le même comportement et donc que leurs caractéristiques à basse température n’a plus d’influence. Si l’on regarde les distributions locales, la structure de $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{H}^+$ à basse température diffère de celle de $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$ avec trois maxima distincts à 84° , 100° et 118° au lieu de deux. Ceci provient de la déformation des pentagones dans la structure de $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{H}^+$. Comme pour les distributions totales, l’augmentation de la température entraîne un aplatissement continu de la distribution. Ici, la perte de la structure

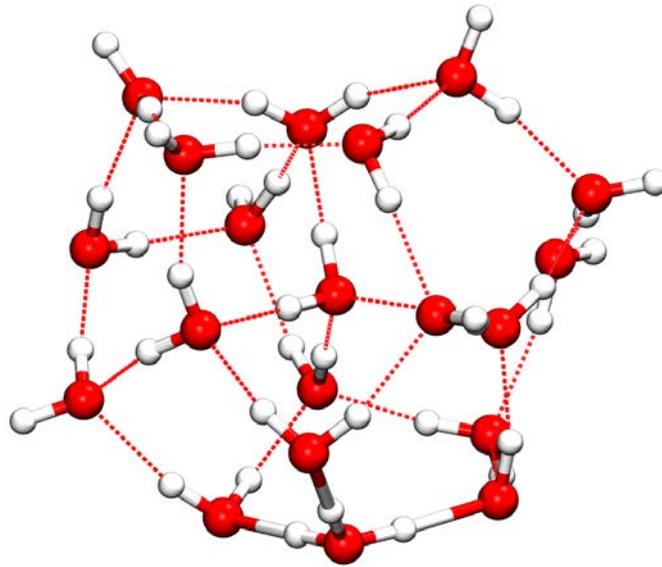


Figure 4.7 – Structure représentative d’un isomère de basse énergie de l’agrégat $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{H}^+$.

en trois pics intervient entre 103 et 118 K, température à laquelle apparaît une contribution significative à 58° . Tout cela démontre que d’un point de vue structural, les modifications qui interviennent dans $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$ sont plus marquées et ont lieu à plus haute température que dans $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{H}^+$. Ce comportement est comparable à ce que l’on observe sur les courbes de capacité calorifique.

Pour $(\text{H}_2\text{O})_{22}\text{H}^+$, la dépendance en température des distributions totales et locales est complètement différente de celle de $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{H}^+$ et $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$. En effet, bien que la distribution totale à basse température présente des pics, ces derniers sont clairement moins marqués que pour les deux autres agrégats. Lorsque la température augmente, les distributions sont modifiées, mais d’une manière beaucoup moins importante. À partir de 165 K, les distributions d’angles de $(\text{H}_2\text{O})_{22}\text{H}^+$ deviennent identiques à celles de $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{H}^+$ et $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$, ce qui démontre à nouveau que les configurations de basse énergie n’influencent plus le comportement des agrégats à partir de cette température. Les mêmes observations peuvent être faites sur les distributions locales. Toutes les courbes présentent des caractéristiques comparables, l’influence de la température étant principalement un élargissement continu. À partir de 165 K, les distributions sont similaires à celles de $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{H}^+$ et $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$. Ainsi, on voit que $(\text{H}_2\text{O})_{22}\text{H}^+$ présente une structure désordonnée même à basse température, ce qui conduit à une transition moins bien définie que pour $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{H}^+$ et $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$. Que ce soit pour les distributions totales ou locales d’angles O–O–O, l’agrégat $(\text{H}_2\text{O})_{23}\text{H}^+$ a un comportement identique à celui de $(\text{H}_2\text{O})_{22}\text{H}^+$. Par conséquent, les mêmes conclusions peuvent s’y appliquer, c’est-à-dire qu’il présente une structure désordonnée à basse température avec une évolution limitée et peu marquée des distributions d’angle en fonction de la température. Notons que ce comportement est relativement proche de celui que nous avons observé pour les agrégats d’eau soufrés au chapitre précédent. Enfin, $(\text{H}_2\text{O})_{19}\text{H}^+$ présente un comportement intermédiaire entre celui de $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{H}^+$ et $(\text{H}_2\text{O})_{22}\text{H}^+$: la structuration des courbes à basse température est plus nette que celle de $(\text{H}_2\text{O})_{22}\text{H}^+$ ce qui permet une différenciation plus claire avec les courbes à haute

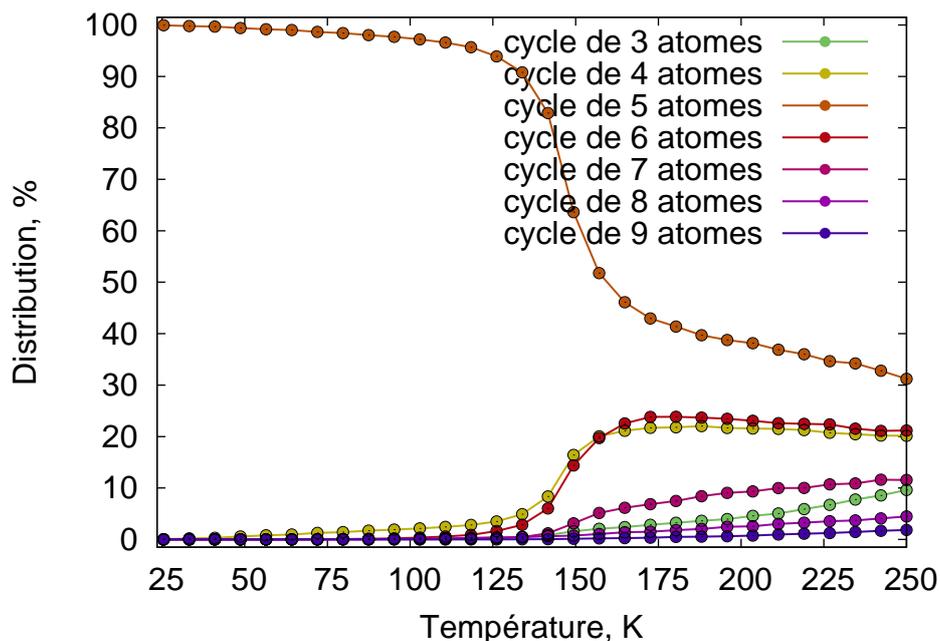


Figure 4.8 – Distribution de la taille des cycles entre molécules d'eau dans l'agrégat $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$ en fonction de la température.

température. L'évolution des courbes en fonction de la température est continue mais la perte de structuration s'opère à très basse température.

Ainsi, ces premiers résultats diffèrent significativement de ceux obtenus pour les composés soufrés puisque le comportement en température des distributions d'angle présentées ici, qu'elles soient totales ou locales, est très bien corrélé avec les courbes de capacité calorifique. Les courbes de $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$ présentent une évolution discontinue, cette discontinuité intervenant à une température identique à la température de transition extraite des courbes $C(T)$. Cette évolution discontinue pourrait donc expliquer le comportement particulier de la capacité calorifique de $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$. Tous les autres agrégats présentent une évolution en température beaucoup plus continue et donc une évolution de leurs courbes $C(T)$ plus douce.

IV.2 Distribution de la taille des cycles entre molécules d'eau

Les deux analyses précédentes fournissent donc une première indication structurale sur l'origine de la différence de comportement de $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$ par rapport aux autres agrégats puisqu'il apparaît qu'une transition structurale abrupte se produit autour de $\sim 134\text{--}149$ K pour cet agrégat tandis que les autres affichent une transition structurale plus continue. Nous pouvons confirmer ce comportement en analysant maintenant la distribution des cycles de molécules d'eau dans les structures. Ainsi, comme dans le chapitre précédent, nous avons déterminé le ratio du nombre de cycles contenant trois, quatre, cinq et plus molécules d'eau dans chaque agrégat et à différentes températures. Les résultats sont présentés Figure 4.8 pour $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$ et Figure 4.13 en annexe pour les autres agrégats.

À 0 K, la structure de type dodécaèdre de $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$ impose 100 % de cycles à cinq

molécules d'eau dans la structure. Lorsque la température augmente, ce nombre diminue très légèrement dans un premier temps pour atteindre 94 % à ~ 125 K. Entre 125 et 170 K, une modification importante de la distribution se produit : on observe une forte augmentation du nombre de cycles à quatre et six molécules d'eau et une diminution du nombre des cycles à cinq. A partir de 170 K, la proportion des cycles à quatre et six reste constante, celle de cycles à cinq diminue légèrement au profit des cycles à sept, huit et dans une moindre mesure neuf molécules d'eau.

Comme précédemment, le comportement de $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{H}^+$ est similaire à celui de $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$. À 0 K, les cycles à cinq prédominent bien que des cycles à quatre, six et sept soient également présents. Jusqu'à ~ 100 K, la proportion relative des cycles varie peu, au-delà, elle change de manière continue jusqu'à 170 K où les distributions deviennent identiques à celles de $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$. Cela confirme que la transition se produit sur une plage de température beaucoup plus grande pour $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{H}^+$ que pour $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$ et est donc beaucoup moins abrupte. De plus, à partir de ~ 165 -170 K, les deux agrégats ont le même comportement. Pour $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{H}^+$, les données de la Figure 4.13 confirment que des changements structuraux interviennent autour de ~ 100 K (entre 103 et 118 K d'après les distributions locales d'angles) alors qu'ils interviennent à plus haute température pour $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$.

Dans $(\text{H}_2\text{O})_{22}\text{H}^+$, l'évolution en température est limitée. Les proportions des cycles à quatre et six molécules changent peu, celle des cycles à cinq diminue de 15 % et celle des cycles à trois et sept augmente légèrement. Ce comportement est similaire à celui observé pour les distributions d'angles O–O–O. À ~ 170 K, les proportions de cycles dans $(\text{H}_2\text{O})_{22}\text{H}^+$ sont à nouveau identiques à celles de $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{H}^+$ et $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$. Tout ceci confirme le caractère beaucoup plus amorphe de $(\text{H}_2\text{O})_{22}\text{H}^+$, même aux plus basses températures, ce qui se traduit expérimentalement par une transition de phase se produisant à plus basse température et par une courbe de capacité calorifique moins intense. Les proportions de cycles obtenues pour $(\text{H}_2\text{O})_{23}\text{H}^+$ sont identiques à celles de $(\text{H}_2\text{O})_{22}\text{H}^+$ ce qui confirme la similitude de structure et de comportement de ces deux agrégats. L'évolution en température des courbes de $(\text{H}_2\text{O})_{19}\text{H}^+$ est plus marquée que celle de $(\text{H}_2\text{O})_{22}\text{H}^+$ et $(\text{H}_2\text{O})_{23}\text{H}^+$ ce qui confirme son caractère plus structuré à basse température. Les changements dans ces distributions interviennent à basse température ce qui va dans le sens d'une température de transition particulièrement basse.

D'autres indicateurs structuraux auraient pu être utilisés pour sonder l'évolution en température des agrégats étudiés. Notons en particulier les paramètres d'ordre de Steinhardt et Nelson Q_n (*Steinhardt-Nelson order parameters* en anglais) qui se basent sur une représentation de l'environnement local autour d'un atome en utilisant des fonctions harmoniques sphériques [387]. Les paramètres Q_4 et Q_6 ont souvent été utilisés pour différencier des structures cristallines de liquides dans des simulations où interviennent des coexistences de phases. Dans notre cas, appliqués à des agrégats, la distribution de ces paramètres en fonction de la température pourrait permettre de fournir une représentation supplémentaire de la transition. Il nous a cependant semblé que cela aurait été redondant avec les résultats présentés jusqu'à maintenant.

V. Comportement du proton en excès

Comme mentionné en introduction, il a été suggéré que la transition de phase de l'agrégat $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$ est induite par la diffusion du proton dans la structure.[312] Un des objectifs de ce chapitre est donc de tenter de décrire le transfert du proton dans les agrégats d'eau étudiés. Un point clef est donc de déterminer quel hydrogène de la structure est le proton en excès. Bien qu'apparemment simpliste, cette question n'est pas triviale, en particulier dans notre étude où nous devons analyser des centaines de picosecondes de simulation. En effet, il est difficile de déterminer avec exactitude quel est le proton en excès, en particulier lorsque l'on se trouve dans une configuration de type Eigen (voir Figure 4.2) où les trois protons de H_3O^+ sont équivalents. Par conséquent, une approche plus simple dans ce cas est de considérer l'oxygène qui porte le proton, qui est lui clairement définissable comme l'atome d'oxygène tri-coordonné. C'est cette procédure que nous avons suivie dans la suite. Notons cependant que dans le cas d'une configuration Zundel parfaitement symétrique ou proche d'une symétrie parfaite, il est difficile de définir exactement quel est l'oxygène qui porte le proton en excès. Des fluctuations entre les deux atomes d'oxygène de la structure H_5O_2^+ sont à attendre.

Nous avons tout d'abord examiné la distance entre l'oxygène portant le proton en excès et le centre de masse de l'agrégat. Le résultat est présenté sur la Figure 4.14 fournie en annexe à la fin de ce chapitre. Dans le cas de $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$ (voir Figure 4.14 (b)), on voit clairement que le proton reste à la surface de l'agrégat sur toute la plage de températures étudiée. Jusqu'à 149 K, la distribution obtenue est très fine avec une largeur à mi-hauteur toujours inférieure à 0,5 Å. Cela démontre que le proton est localisé sur une seule molécule d'eau et donc qu'il est sous une forme de type Eigen à basse température. Cela correspond aux résultats obtenus au travers de diverses études théoriques par des approches DFT [375, 378, 312]. Notons que cette similitude entre résultats DFT et SCC-DFTB est une nouvelle confirmation des bonnes performances de cette dernière pour décrire les systèmes aqueux.

Au delà de 149 K, un élargissement des courbes apparaît. Trois schémas peuvent expliquer cet élargissement :

- 1 - soit le proton se délocalise davantage entre les atomes d'oxygène, ces derniers restant fixes. C'est en partie ce qu'ont proposé Singh et collaborateurs [312],
- 2 - soit l'oxygène qui porte le proton se déplace dans l'agrégat du fait des fluctuations thermiques accrues,
- 3 - soit un couplage des phénomènes 1 et 2.

Ayant montré qu'à partir de 149 K la structure de l'agrégat change significativement, le premier schéma ne peut être valide. Pour choisir entre les schémas 2 et 3, il est nécessaire de caractériser la délocalisation du proton entre atomes d'oxygène. Pour cela, nous avons calculé pour chaque température la fréquence de transfert de proton comme le ratio entre le nombre total de transferts du proton d'un atome d'oxygène à un autre au cours de la simulation et le temps total de cette simulation. La courbe correspondante est présentée sur la Figure 4.9 pour les cinq agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ étudiés. Nous voyons sur la courbe correspondant à $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$

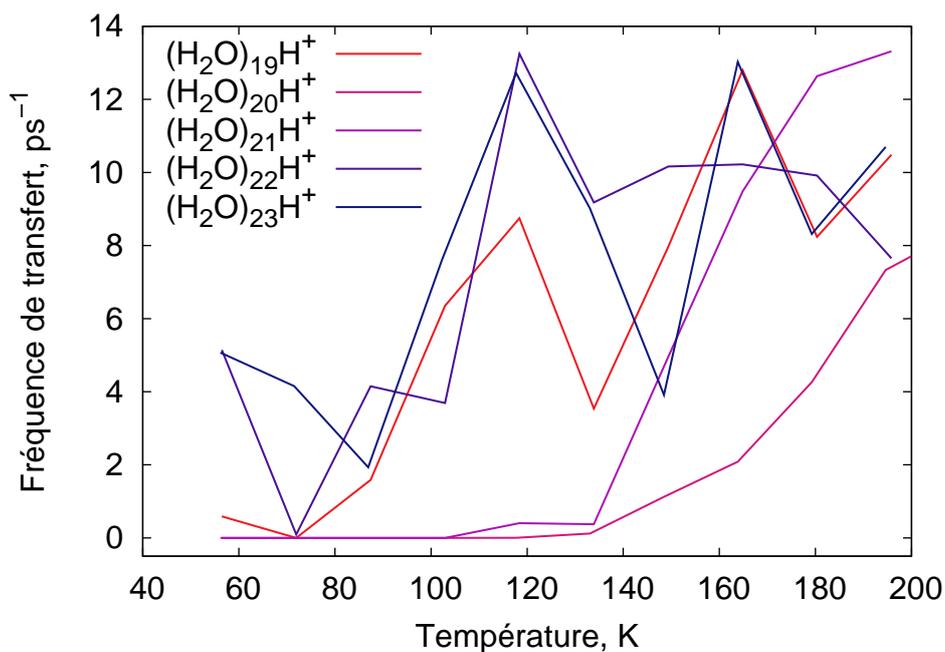


Figure 4.9 – Fréquence de transfert de proton dans les agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ en fonction de la température.

qu'en dessous de 135 K, aucun transfert de proton ne se produit. Au delà, la fréquence de transfert augmente avec la température. On peut donc conclure deux choses de cette courbe. Tout d'abord que l'élargissement en température observé sur la Figure 4.14 (b) est dû à la fois à un transfert de proton et à un réarrangement des molécules d'eau. De plus, les phénomènes de transfert de proton commencent à se produire à la température de transition de phase. Ainsi, l'énergie apportée par l'augmentation des fluctuations thermiques et par la mise en mouvement des molécules d'eau est nécessaire pour déclencher ce phénomène.

Pour $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{H}^+$ (voir Figure 4.14 (a) en annexe), les distributions de position du proton sont très proches de celles de $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$. Aux basses températures, elles sont quasiment identiques, celles de $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{H}^+$ étant légèrement décalées de 0,35 Å vers les petites distances. À partir de 134 K, les distributions s'élargissent pour tendre vers celles de $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$. Cette température (134 K) correspond également à la température à laquelle des transferts de proton commencent à être observés (voir Figure 4.9). Comme pour $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$, ces transferts sont inexistant à basse température et apparaissent aux alentours de la transition de phase.

Comme pour les autres indicateurs, le comportement de $(\text{H}_2\text{O})_{22}\text{H}^+$ est très différent. Aux quatre températures les plus basses, les distributions (voir Figure 4.14 (c)) sont bimodales, ce qui suggère une délocalisation du proton sur au moins deux sites. À partir de 118 K, le caractère bimodale disparaît pour conduire à une distribution large qui, au delà de 165 K, devient similaire à celle des deux autres agrégats. Un comportement identique est observé pour $(\text{H}_2\text{O})_{19}\text{H}^+$ et $(\text{H}_2\text{O})_{23}\text{H}^+$, nous avons donc choisi de ne pas mettre les courbes associées dans ce manuscrit. Sur la Figure 4.9, on voit clairement que pour $(\text{H}_2\text{O})_{19}\text{H}^+$, $(\text{H}_2\text{O})_{22}\text{H}^+$ et $(\text{H}_2\text{O})_{23}\text{H}^+$, des transferts se produisent dès les basses températures ce qui explique la structure bimodale des distributions de la Figure 4.14 (c). Ainsi, à basse température, la structure amorphe de ces

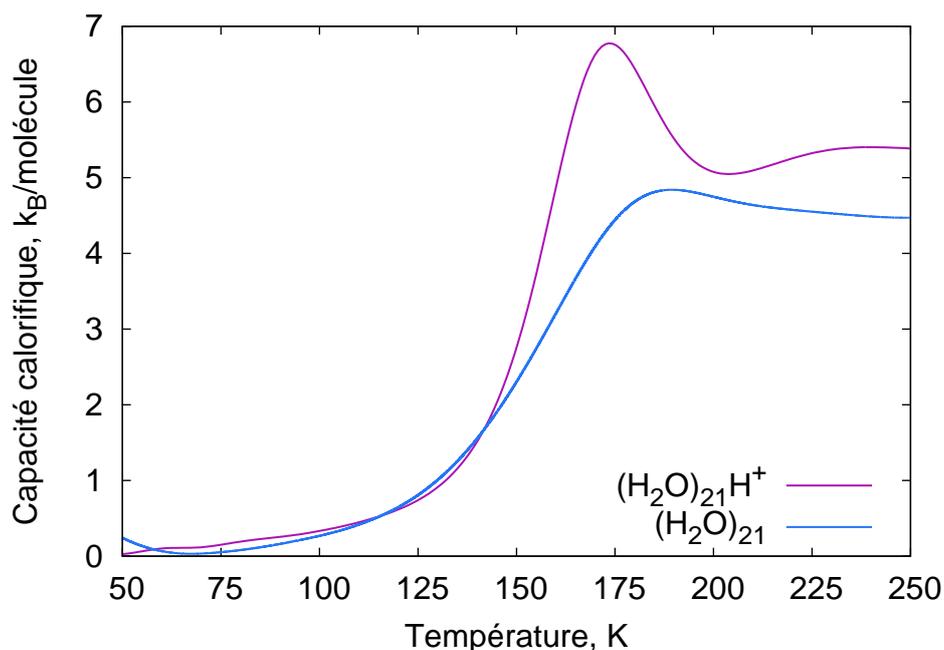


Figure 4.10 – Courbes de capacité calorifique théoriques des agrégats $(\text{H}_2\text{O})_{21}$ et $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$ en fonction de la température.

trois agrégats ne permet pas d’accommoder le proton en excès sur une seule molécule d’eau bien définie. Il y a donc des transferts de proton et une alternance de formes Eigen et Zundel même aux basses températures.

Une dernière question intéressante et difficile à résoudre expérimentalement consiste à déterminer quel est l’impact de la présence d’un proton dans un agrégat sur ses propriétés thermodynamiques et en particulier sur sa courbe calorifique. Cette question a déjà été abordée par Douady et collaborateurs à l’aide du potentiel de Kozack-Jordan [388, 313]. Les auteurs ont comparé les courbes de $(\text{H}_2\text{O})_{21}$ et $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$. Nous avons reproduit ces calculs au niveau SCC-DFTB. Les résultats sont présentés sur la Figure 4.10. On voit qu’ils sont qualitativement similaires à ceux de Douady et collaborateurs : la transition de phase dans $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$ intervient à plus haute température et le maximum de la courbe est plus haut. Du fait de la différence de potentiel utilisé, les courbes sont cependant quantitativement différentes. Malgré cela nos conclusions sont les mêmes à savoir : l’ajout du proton conduit à des changements nets de la capacité calorifique qui démontre une transition plus abrupte dans l’agrégat chargé. Ceci s’explique par une interaction électrostatique forte entre le proton en excès et les molécules d’eau environnantes.

VI. Conclusions

La transition de phase “solide-liquide” dans les agrégats d’eau protonés $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ ($n=19-23$) a été étudiée en analysant les courbes de capacité calorifique obtenues à partir de simu-

lations de dynamique moléculaire “parallel-tempering” couplées à la méthode SCC-DFTB. La comparaison de nos résultats avec les données expérimentales, obtenues dans le cadre d’une collaboration avec les chercheurs du LCAR, montrent que cette approche permet de décrire correctement les systèmes étudiés. Pour les agrégats de taille $n=20, 21$ et 23 , les températures de transition calculées et expérimentales sont les mêmes. Une différence est observée pour le système $(\text{H}_2\text{O})_{22}\text{H}^+$. Comme dans l’expérience et dans divers travaux théoriques, le comportement atypique de l’agrégat “magique” $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$ a été mis en évidence dans nos calculs. Grâce à l’étude d’agrégats de taille voisine et à une analyse approfondie de divers indicateurs structuraux et dynamiques, ce travail nous a permis de fournir une description claire des phénomènes intervenant lors de la transition de phase, point qui n’avait été que succinctement abordé jusqu’à présent.

Tout d’abord, l’évolution des distributions d’angle O–O–O avec l’augmentation de la température montre que des modifications structurales nettes interviennent dans $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$ entre 134 et 149 K. Cet intervalle correspond à la température de transition extraite des courbes de capacité calorifique. Ceci est confirmé par l’analyse des distributions de taille des cycles de molécule d’eau. La similitude des distributions d’angle O–O–O dans la première sphère de coordination des molécules d’eau avec les distributions obtenues dans l’eau liquide montre que passée la température de transition, $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$ a un caractère liquide. L’agrégat voisin $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{H}^+$ a un comportement en température très similaire à celui de $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$. Cependant, tous les indicateurs structuraux que nous avons regardés évoluent de manière continue avec la température. Au contraire, une discontinuité nette est observée pour $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$ lors de la transition solide-liquide, discontinuité qui explique le comportement thermodynamique atypique de cet agrégat. Les trois autres agrégats montrent un comportement beaucoup plus amorphe dès les basses températures, ce qui conduit à une transition très douce entre les états solide et liquide de ces agrégats.

En plus des études structurales, une analyse dynamique des agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ ($n=19-23$) a été réalisée dans le but de décrire le transfert de proton entre molécules d’eau. Les résultats montrent que dans les agrégats $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{H}^+$ et $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$, le proton est localisé sur la surface sous une forme Eigen stable. Lorsque la température de transition est atteinte, des transferts de proton sont observés. Le proton en excès diffuse alors dans la structure par transfert de proton et par diffusion des molécules d’eau qui le portent. La structure amorphes des trois autres agrégats ne leur permet pas d’accommoder le proton sous une forme Eigen stable, ce dernier diffuse donc dans la structure par transfert de proton même aux basses températures.

Cette étude unique nous a ainsi permis de décrire clairement le comportement d’agrégats d’eau protonés lors de leur transition de phase. Ceci est rendu possible par le faible coût de calcul de la méthode SCC-DFTB et par sa précision. Le bon accord avec les résultats expérimentaux et d’autres études théoriques nous permet d’envisager d’étendre ce travail à la description d’autres agrégats moléculaires.

VII. Annexes

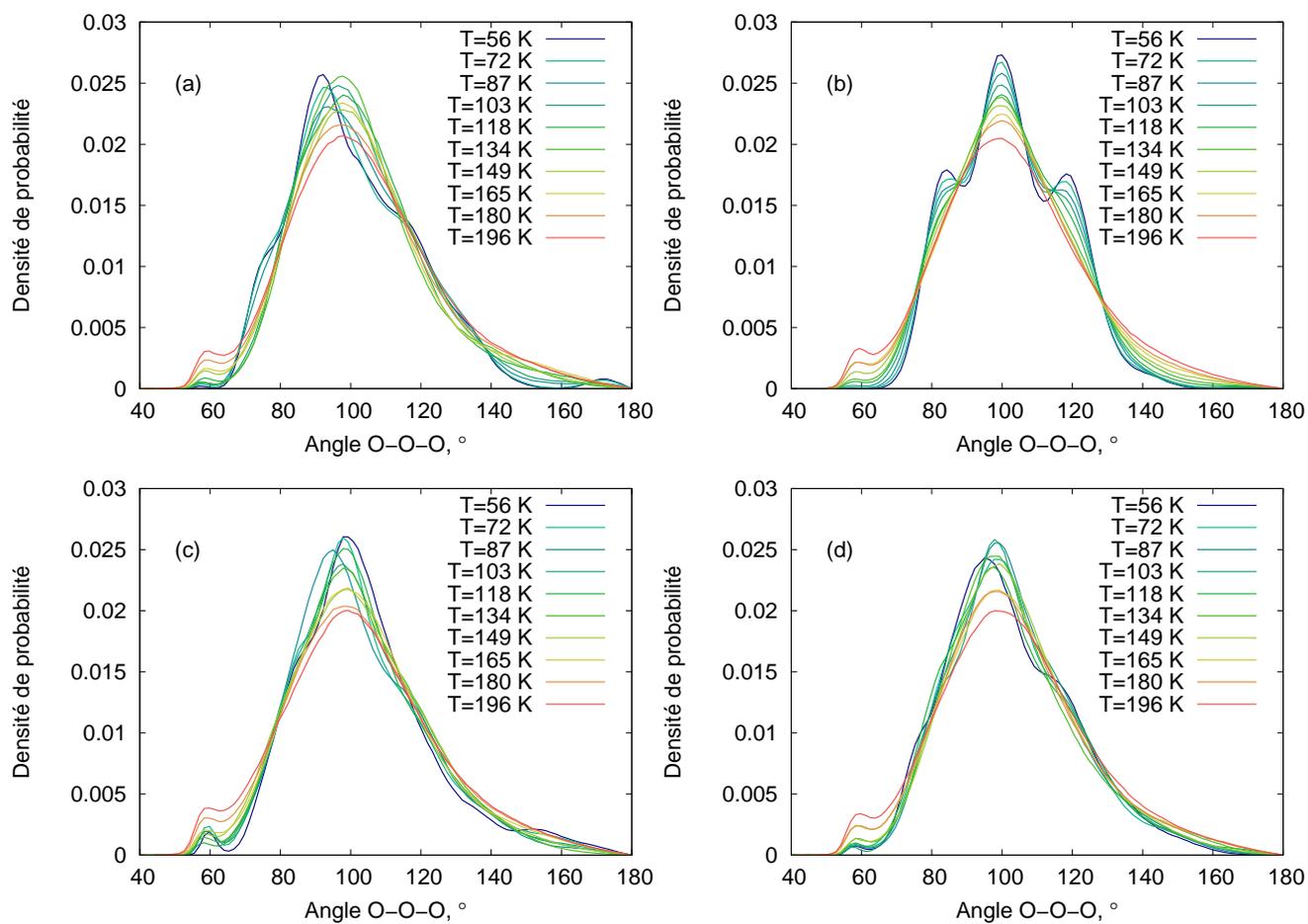


Figure 4.11 – Évolution de la distribution locale des angles O-O-O pour les agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ ((a) $n=19$, (b) $n=20$, (c) $n=22$, (d) $n=23$) en fonction de la température.

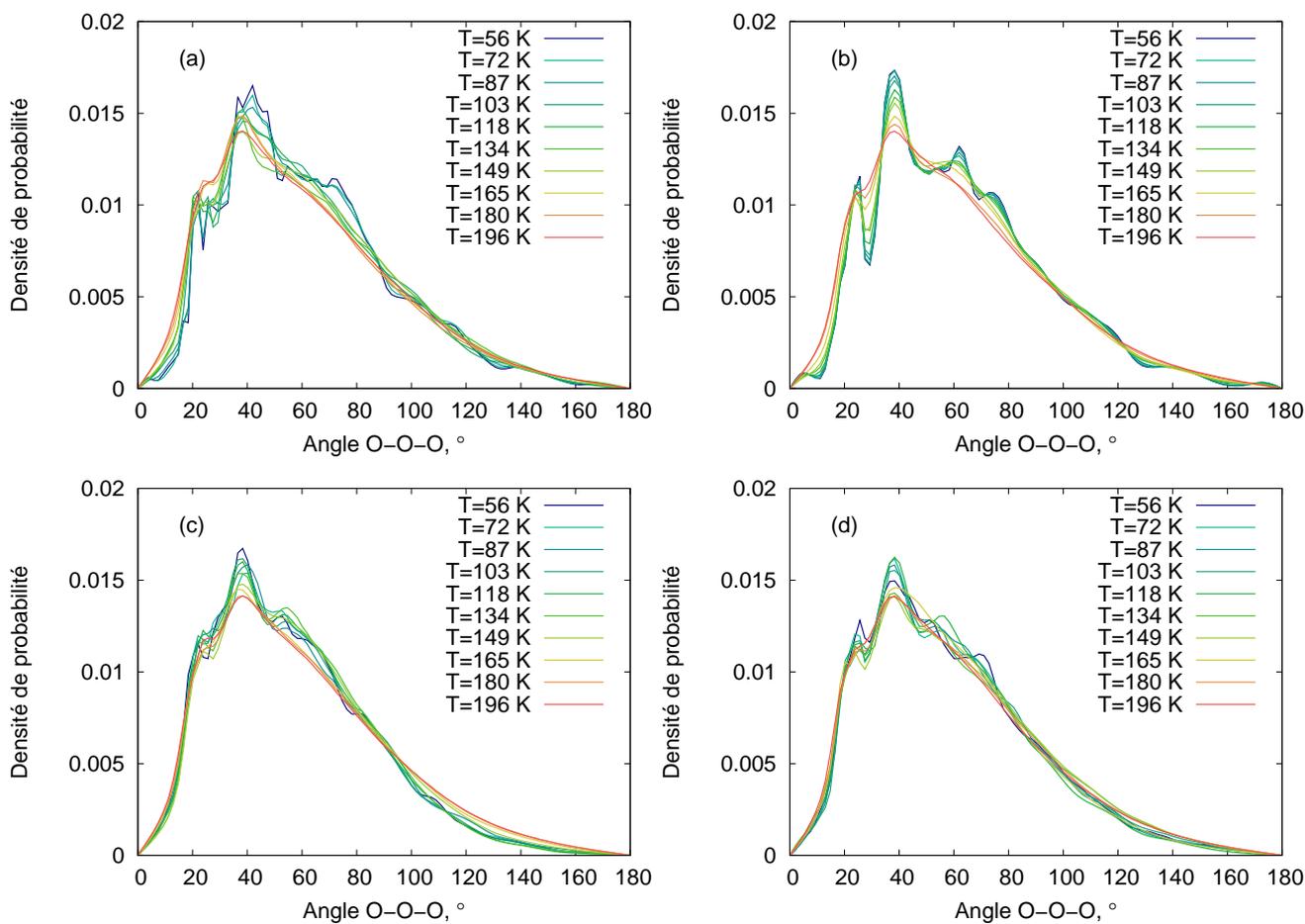


Figure 4.12 – Évolution de la distribution totale des angles O–O–O pour les agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ ((a) $n=19$, (b) $n=20$, (c) $n=22$, (d) $n=23$) en fonction de la température.

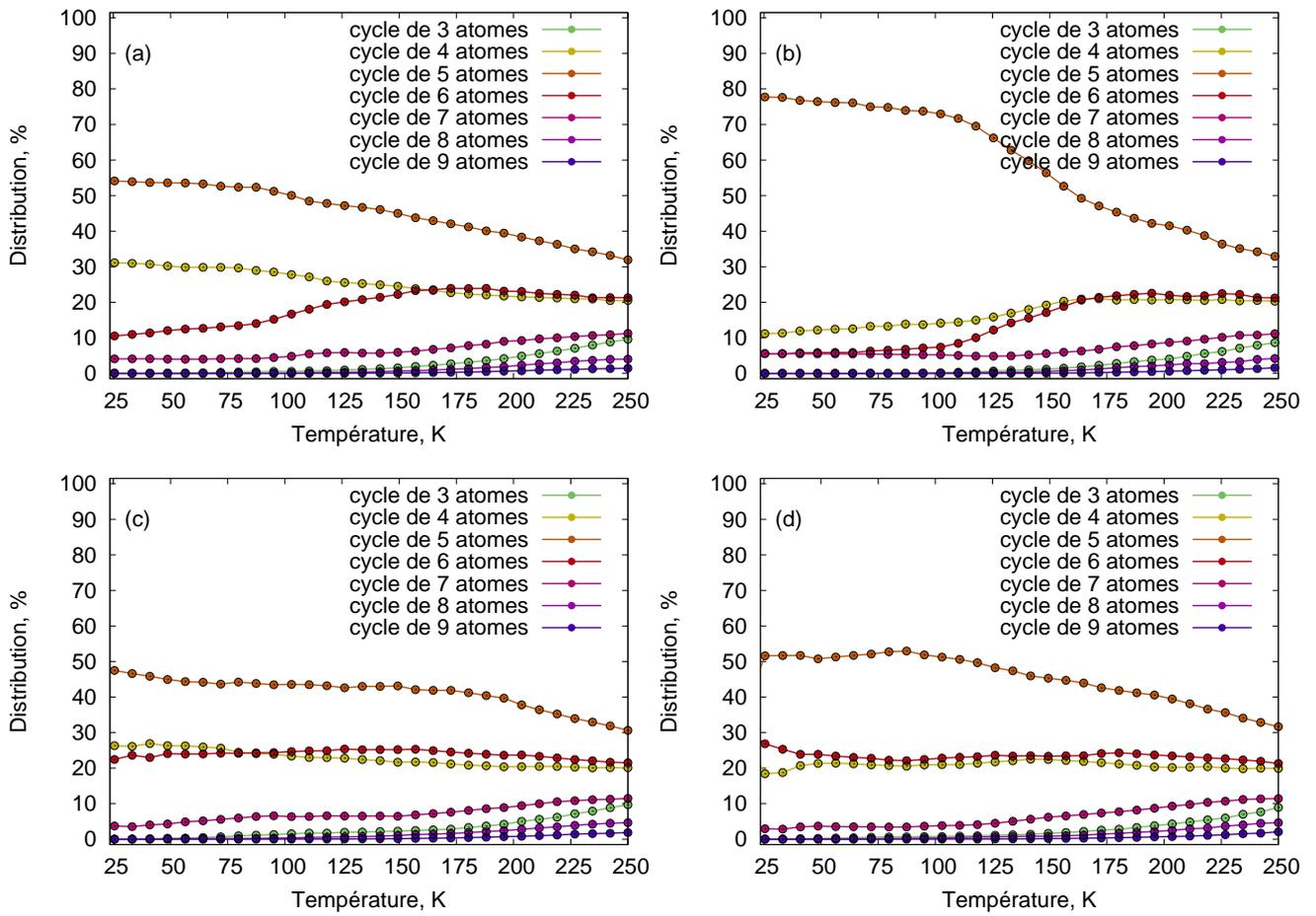


Figure 4.13 – Distribution de la taille des cycles entre molécules d'eau dans les agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ ((a) $n=19$, (b) $n=20$, (c) $n=22$, (d) $n=23$) en fonction de la température.

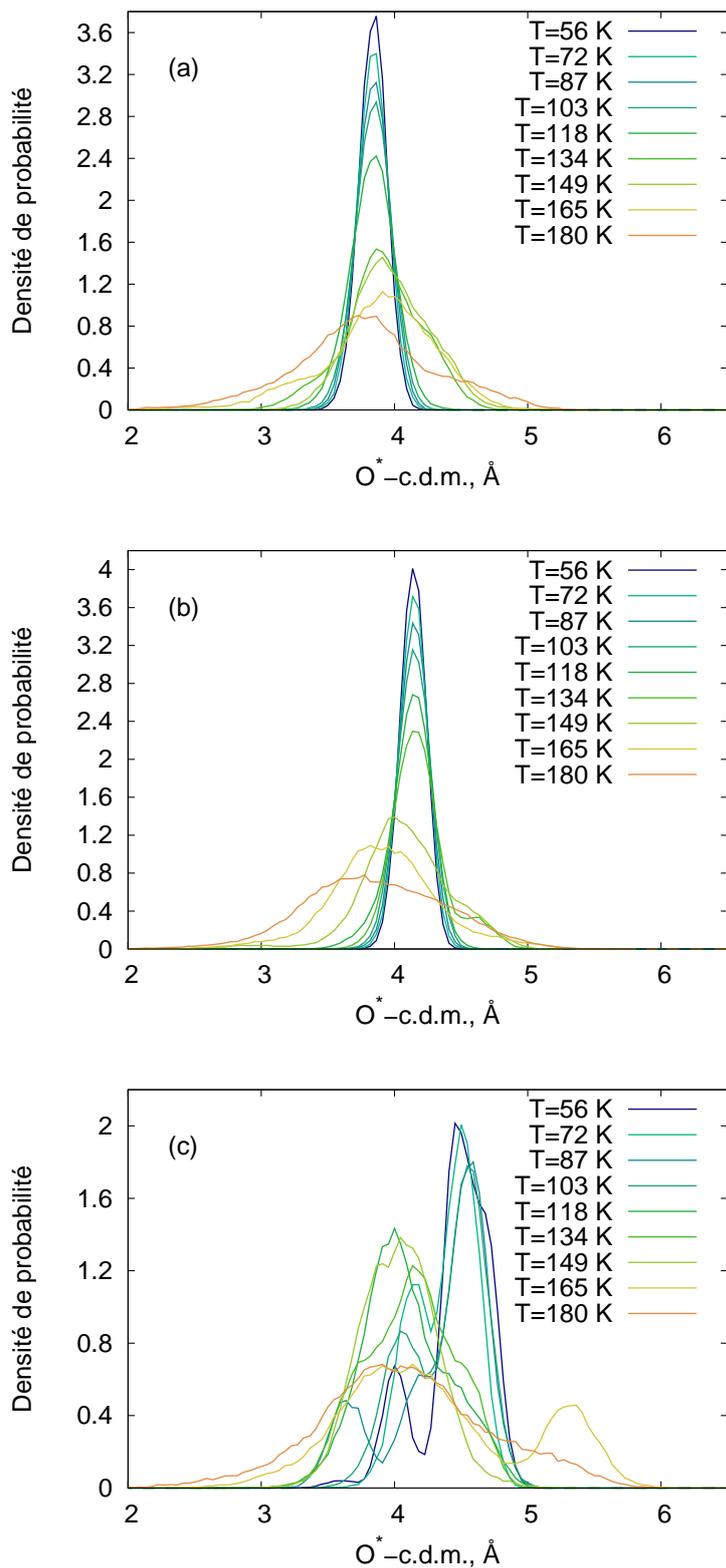


Figure 4.14 – Évolution de la distribution des distances entre l'oxygène portant le proton en excès (O^*) et le centre de masse (c.d.m.) des agrégats $(H_2O)_nH^+$ ($n=20, 21, 22$ de haut en bas) en fonction de la température.

Étude de la réactivité entre CO et H
sur des agrégats d'eau

Étude de la réactivité entre CO et H sur des agrégats d'eau

I. Introduction

Au cours des dernières décennies, la composition chimique de l'Univers a été étudiée de manière continue, essentiellement par spectroscopie d'absorption avec les étoiles de fond comme sources lumineuses. Il a été établi que tous les éléments et molécules du milieu interstellaire (MIS) sont concentrés dans trois types de nuages principaux :

- les nuages diffus,
- les nuages translucides,
- les nuages denses.

La composition chimique de ces nuages est dominée par une forte abondance de l'hydrogène, la concentration en hélium est d'environ 10 %, et d'autres éléments tels que le carbone, l'azote et l'oxygène sont également présents dans une proportion $\sim 10^{-3}$ - 10^{-4} par rapport à la densité de l'hydrogène [389]. En plus des abondances de ces éléments, un grand nombre de molécules organiques simples (H_2 , CH, CH^+ , CN, C_2 , OH, CO, HCO, HCO^+ , HCN, C_3) ou plus complexes (CH_3OH , C_2H_5OH , C_2H_5CN , CH_3COCH_3 , CH_4 , NH_3 , H_2O , *etc*) ont été détectées [390, 391, 392, 393, 394, 395, 396, 397]. En 2015, un ensemble unique de données expérimentales sur la composition chimique de l'environnement et la surface de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko a été obtenu [398, 399, 400, 401]. Une partie de ces mesures a consisté à collecter des grains de poussière de la comète et à analyser leur composition à l'aide de l'instrument COmetary Secondary Ion Mass Analyser (COSIMA) embarqué à bord de Rosetta. Différents types de grains de poussière (organique, mélange de glace minérale, glace d'eau pure, mélange des grains de poussière et de glace) ont été trouvés. On a également montré que la composition et la structure des couches externes des particules peuvent varier en fonction de leur exposition au rayonnement solaire [398]. Après le débarquement du module Philae sur la surface de la comète, un instrument spécial Ptolemy, complété par un spectromètre de masse, a mesuré les rapports des isotopes stables des éléments. Comme composants principaux, H_2O , CO_2 , et CO ont été détectés dans une proportion de 10 :2 :>1 [400]. L'expérience "Cometary Sampling and Composition (COSAC)" sur Philae a fourni une image complète de la composition organique de la surface de la comète. Seize molécules, formées à partir de deux groupes moléculaires prin-

cipaux ont été identifiées dans le spectre de masse de COSAC. Le premier groupe contient les molécules H₂O et CO et on suppose que les composés organiques, tels que les alcools et les composés carbonylés contenant de l'oxygène sont formés à partir de ces molécules élémentaires. Le deuxième groupe contient CH₄ et NH₃, ce qui conduit à la formation des composés organiques azotés (amines, nitriles, amides, et isocyanates) [399]. Ainsi, l'une des questions importantes pour les théoriciens et les expérimentateurs en astrochimie est une prédiction des mécanismes possibles de la formation de composés organiques dans le MIS [402, 403]. Actuellement, on suppose que le mécanisme principal conduisant à la formation des composés oxygénés sur les manteaux des grains et des comètes est un processus d'hydrogénation séquentiel de CO, qui se produit par l'addition consécutive d'atomes d'hydrogène [404, 405, 406, 407, 408, 409] :



Les différentes étapes de ce mécanisme général ont fait l'objet de diverses études théoriques et expérimentales. Par exemple, l'énergie d'activation de la première étape de ce processus pour la réaction avec une molécule H₂ comme troisième corps a été étudiée par spectrophotométrie d'absorption de la raie Lyman- α rapide en utilisant la radiolyse pulsée [410]. A partir du diagramme d'Arrhenius, Wang *et al.* ont obtenu une valeur de $2,0 \pm 0,4$ kcal.mol⁻¹, qui a été plus tard affinée par des calculs de chimie quantique à 3,8 kcal.mol⁻¹ [411]. Les produits de la réaction des atomes H avec des molécules de CO solide à 10-20 K ont été étudiés par spectrométrie de masse à température programmée [412, 413]. Un film d'épaisseur de 10 monocouches de CO a été exposé à une pulvérisation de plasma de H₂ dans une plage de température allant de 10 à 210 K. Ces auteurs ont conclu que :

- les atomes de H ne diffusent pas dans la matrice de CO, c'est-à-dire que la réaction se déroule seulement en surface,
- le produit primaire de cette réaction, HCHO, est sujet à polymérisation,
- les constantes de vitesse pour les première et seconde étapes de cette réaction sont faibles à la température cryogénique,
- les produits finaux, tels que le formaldéhyde et le méthanol, ont été formés.

Pirim *et al.* ont étudié la même réaction de deux manières : par hydrogénation simple d'une surface de CO et par co-injection de molécules de CO et d'atomes de H [414]. Dans le cas de l'hydrogénation de la surface, rien n'a été formé à 3 K, cependant des molécules H₂CO et CH₃OH stables ont été détectées à 10 K par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR). Par contre, dans le cas de co-injection d'atomes d'hydrogène et de molécules CO, les deux radicaux, HCO et H₃CO, ainsi que les produits principaux ont été identifiés à 10 K. Pour comprendre cette situation, certains groupes ont étudié le processus de l'addition de H à CO dans une glace de H₂O-CO par FT-IR et désorption thermique à température programmée [415, 407, 416]. Ces études ont montré que les molécules d'eau jouent deux rôles importants dans ce processus. Tout d'abord, elles présentent une fonction catalytique aidant à surmonter les barrières d'activation, et en second lieu, les

molécules d'eau ouvrent de nouveaux chemins chimiques qui améliorent la réactivité.

Pour compléter ces mesures expérimentales, des études théoriques ont été effectuées sur les différentes étapes de la réaction d'hydrogénation séquentielle, soit avec du monoxyde de carbone isolé soit en présence de molécules d'eau [417, 418, 419, 420, 421]. Les chemins réactionnels les plus probables pour ce processus et l'influence des molécules d'eau ont été déterminés par des calculs *ab initio* de chimie quantique dans le travail de Woon [417]. Les caractéristiques géométriques et dynamiques des réactifs, les états de transition et les produits ainsi que les barrières et les énergies de réaction ont été déterminés pour la première, la troisième et la quatrième étape du mécanisme 5.1 pour des systèmes contenant jusqu'à quatre molécules d'eau. Woon a montré que, dans la première étape d'hydrogénation, il existe une barrière d'énergie très faible, qui augmente légèrement par addition d'une, deux ou trois molécules d'eau. Dans la réaction $\text{H} + \text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}$ la barrière est au contraire réduite par l'addition de molécules d'eau (passant de $5,04 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (CO) à $4,18 \text{ kcal.mol}^{-1}$ $(\text{H}_2\text{O})_4\text{CO}$ au niveau QCISD*). En plus du chemin principal, les produits intermédiaires de cette réaction en plusieurs étapes, tels que HCO et H_2CO , peuvent subir une isomérisation sous certaines conditions. Les processus d'isomérisation entre COH et HCO, *trans*-HCOH et H_2CO ont été étudiés par Zanchet *et al.*, Schreiner *et al.*, et Peters *et al.* [422, 423, 421]. A partir des considérations sur le chemin de la réaction $\text{C}(^3P) + \text{OH}(X^2\Pi) \rightarrow \text{CO}(X^1\Sigma^+) + \text{H}(^2S)$ déterminé par des calculs *ab initio* MRSDCI+Q/aug-cc-pVQZ, une énergie d'activation de 23 kcal.mol^{-1} a été obtenue [422]. L'isomérisation du *trans*-HCOH par effet tunnel a été observée dans des conditions d'isolement en matrice. La barrière d'activation calculée pour le réarrangement de HCOH en H_2CO est grande, environ $29,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$ [423]. Peters *et al.* ont démontré théoriquement que la présence d'une seule molécule d'eau dans ce système conduit à une réduction de la valeur de l'énergie d'activation à environ 8 kcal.mol^{-1} et à une augmentation de la vitesse de réaction [421]. La première étape dans la réaction d'hydrogénation séquentielle de molécule CO, celle qui conduit au radical HCO, est cruciale dans la formation d'espèces organiques oxygénées. Ainsi, plusieurs groupes décrivent les propriétés, les structures et les conditions de formation de ce radical. Des travaux expérimentaux et théoriques sur la détermination des propriétés structurales et spectroscopiques du complexe HCO- H_2O ont été réalisés par Cao *et al.* [418]. Dans des conditions d'isolement en matrice de krypton, la photolyse de HCOOH avec formation de CO- H_2O a été observée. La réaction entre ces produits a abouti à la formation du complexe HCO- H_2O , lequel a été étudié par spectroscopie IR, étude complétée par un soutien théorique aux niveaux UCCSD(T) et UMP2. Trois structures stables du complexe HCO- H_2O ont été prédites. Des barrières énergétiques (faibles) à leur formation, ainsi que les modes de vibration ont été déterminés. Woon a comparé les structures, les fréquences de CO, les états de transition entre H-CO, et HCO avec les données de la réaction $\text{H} + \text{CO} \rightarrow \text{HCO}$ sans environnement d'eau, à partir de calculs utilisant des méthodes de grande précision, telles que Coupled Cluster RCCSD(T) et MRCI+Q (Davidson-corrected internally-contracted Multireference Configuration Interaction) [419]. Il a comparé la hauteur de barrière et l'énergie de formation de HCO (à partir de H et CO) calculées par ces méthodes avec les valeurs expérimentales. Il a ainsi montré que les méthodes MRCI+Q et RCCSD(T) combinées à une base aug-cc-pVTZ et prenant en compte des

corrections ZPE surestiment la hauteur de la barrière : 4,1 et 4,2 kcal.mol⁻¹ dans les calculs, à comparer à la valeur expérimentale de 2,0±0,4 kcal.mol⁻¹. Cependant, les valeurs prédites de l'exothermicité de réaction dans les calculs MRCI+Q et RCCSD(T), -13,7 et -13,8 kcal.mol⁻¹, sont en très bon accord avec les données expérimentales ≈ -14 kcal.mol⁻¹. Malgré leur fort caractère prédictif, ces calculs permettent d'étudier seulement des structures individuelles contenant jusqu'à 10 molécules d'eau, tout en exigeant des ressources informatiques lourdes. Pour se rapprocher d'une description du processus d'hydrogénation réel sur les glaces interstellaires, Rimola *et al.* ont combiné des calculs de chimie quantique et le modèle astrochimique "GRAINOBLE" [420]. Ils ont publié des résultats pour les première et troisième étapes de réaction. Les auteurs ont présenté une description atomistique détaillée des structures, des états de transition et des produits de réaction ainsi que des énergies potentielles relatives pour la formation de HCO et CH₃O pour H + CO-(H₂O)_n (n=3, 18, 32) en utilisant la méthode BHLYP/6-311++G(d,p) pour la description structurale des nanogouttelettes et CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//BHLYP/6-311++G(d,p) jusqu'à 3 molécules d'eau. Les valeurs des distributions des abondances de H₂CO et CH₃OH expérimentales et calculées par le modèle GRAINOBLE ont été comparées, montrant que les données expérimentales peuvent être reproduites par ce modèle en utilisant les barrières énergétiques et les fréquences de transition comme données d'entrée.

Ces derniers résultats montrent que, même si une bonne description des surfaces d'énergie potentielle des différentes espèces impliquées dans le mécanisme est de première importance, une modélisation du processus d'hydrogénation plus proche de la réalité peut être souhaitable : les effets de taille des agrégats d'eau, l'influence de leur morphologie, la température et la diffusion des espèces à la surface des grains sont des facteurs potentiellement importants qui peuvent difficilement être inclus dans les calculs de haute précision, mais qui peuvent avoir un fort impact. En outre, bien que de telles réactions puissent se produire à la surface des grains entre les espèces diffusantes [424], elles sont également susceptibles de se produire pendant les collisions entre les molécules. Cela peut difficilement être décrit par des calculs statiques de chimie quantique et donc une bonne compréhension des mécanismes bénéficierait de l'utilisation de simulations de dynamique moléculaire. A notre connaissance, aucune étude de DM n'a été menée afin de simuler de manière explicite la réaction entre H et CO en présence de molécules d'eau.

Dans cette partie du travail, nous proposons de réaliser une étude de la recombinaison entre l'atome H et la molécule CO à la surface d'agrégats d'eau, soit (H₂O)_nCO (n=0-5, 10) par dynamique moléculaire, visant à un échantillonnage statistiquement significatif de l'ensemble des chemins possibles lors de la collision entre les deux espèces. Une telle simulation est rendue possible par la description de la SEP au niveau SCC-DFTB, qui fournit une description quantitative des systèmes, permettant ainsi de décrire la formation et la rupture de liaisons pour un coût de calcul raisonnable.

II. Aspects méthodologiques spécifiques

II.1 Description de la surface d'énergie potentielle

Paramétrisation de la méthode SCC-DFTB. Comme dans les chapitres précédents, nous avons appliqué dans cette partie du travail la méthode SCC-DFTB pour décrire les SEP des systèmes $(\text{H}_2\text{O})_n\text{CO}$ et étudier la recombinaison de ces agrégats avec un atome d'hydrogène projectile. Étant donné que le modèle de charges CM3 a été inclus dans le calcul de l'énergie d'interaction, il a été nécessaire de déterminer la valeur du paramètre empirique D_{OC} . Comme précédemment, nous avons défini sa valeur afin de reproduire le potentiel électrostatique engendré sur la surface de Van der Waals du système $(\text{H}_2\text{O})\text{CO}$, issu de calculs MP2/aug-cc-pVTZ. La valeur de D_{OC} déterminée est 0,0124. D_{CH} , dont la valeur ne modifie pas l'énergie d'interaction, a été pris nulle.

Une difficulté dans la description de la réaction $\text{H}+\text{CO}$ réside dans le fait qu'elle implique à de petites distances un croisement entre l'état électronique fondamental $^2\Pi$, qui se dissocie en $\text{H}(^2S) + \text{CO}(^1\Sigma^+)$, et un état excité $^2\Sigma^+$ du radical formyle corrélé à des produits électriquement excités $\text{H}(^2S) + \text{CO}(^3\Pi)$. Donc, à l'intersection des états électroniques, le problème de la convergence de l'auto-cohérence se pose. Pour résoudre ce problème, nous avons utilisé une occupation orbitalaire de Fermi-Dirac qui permet d'obtenir un lissage de la densité d'états.

Calculs fonction d'onde et DFT. Afin de déterminer les géométries d'équilibre et les énergies de liaison des agrégats $(\text{H}_2\text{O})\text{CO}$ de référence, nous avons effectué des calculs *ab initio* MP2 et CCSD(T) en combinaison avec d'une part la base de Pople 6-311++G(d,p) [280] et d'autre part la base aug-cc-pVTZ de Dunning *et al.* [275], qui devraient conduire à une précision suffisante des résultats. Nous avons également effectué des calculs DFT en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP [277, 425, 426] et la base 6-311++G(d,p). Tous les calculs DFT et MP2 ont été effectués avec le logiciel Gaussian09 [285].

II.2 Exploration de la surface d'énergie potentielle

Avant de lancer les trajectoires de recombinaison entre H et CO, nous avons optimisé les géométries des agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{CO}$ afin d'initialiser les trajectoires par des configurations proches de l'équilibre. Ainsi, pour explorer les SEP des agrégats de la manière la plus exhaustive possible et pour chercher les minima d'énergie correspondant, nous avons utilisé, comme précédemment, la méthode de dynamique moléculaire "*parallel-tempering*". Nous avons utilisé une plage de température allant de 20 à 320 K avec 60 répliques, c'est-à-dire, une distribution linéaire des températures avec un pas de 5 K. La durée des trajectoires est de 4 ns pour chaque agrégat et le pas d'intégration des équations du mouvement est de 0,2 fs. Nous avons constaté qu'un pas raisonnable pour les échanges de configurations était de 400 fs. Nous avons utilisé une chaîne de 5 thermostats de Nosé-Hoover avec des fréquences identiques de 800 cm^{-1} afin de réaliser

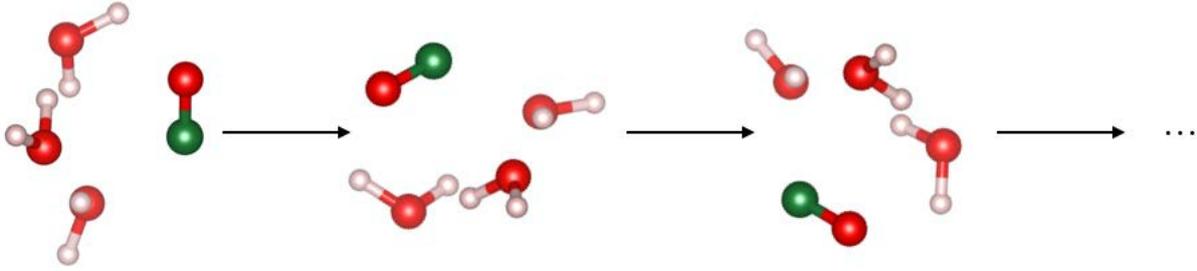


Figure 5.1 – Orientation angulaire des agrégats.

les explorations dans l'ensemble canonique.

Afin de localiser les configurations de basse énergie de chaque système, des optimisations locales de la géométrie d'agrégat $(\text{H}_2\text{O})_n\text{CO}$ ont ensuite été effectuées en utilisant la procédure suivante : pour les trajectoires correspondant à une température sur quatre, un millier de géométries ont été sélectionnées périodiquement et ont été relaxées localement par gradient conjugué [286]. Cela a conduit à un total de 15000 géométries optimisées par agrégat.

II.3 Étude de la réaction de recombinaison entre $(\text{H}_2\text{O})_n\text{CO}$ et H

La première étape de la simulation de la recombinaison par dynamique moléculaire est l'échantillonnage des conditions initiales des agrégats cibles $(\text{H}_2\text{O})_n\text{CO}$ et du projectile :

- positions et vitesses initiales des agrégats,
- orientation angulaire des agrégats,
- paramètre d'impact de la collision.

Afin d'échantillonner les positions et les vitesses initiales, nous avons thermalisé les agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{CO}$ à 70 K par une simulation initiale de DM dans l'ensemble canonique pendant 200 ps en utilisant la configuration de plus basse énergie comme géométrie initiale. Les dernières géométries et les vitesses correspondantes ont ensuite été considérées comme les conditions initiales pour les trajectoires de recombinaison ultérieures. Comme on le voit sur la Figure 5.1, ces positions initiales des agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{CO}$, ont été uniformément échantillonnées par des rotations autour de trois axes avec un pas de 120 °. Cela conduit à 64 conditions orientationnelles initiales. Pour chaque orientation, les paramètres d'impact définissant la position initiale de l'atome d'hydrogène projectile ont été générés de façon aléatoire dans un disque de rayon ($R > R_{\text{cluster}}$), centré à 10 Å du centre de masse d'agrégat (Figure 5.2). Pour chacun des 64 angles, 53 paramètres d'impact différents ont été générés.

Par conséquent, un échantillonnage de 3392 conditions initiales a été généré pour chaque agrégat $(\text{H}_2\text{O})_n\text{CO}$ $n=0-5$. Cet échantillonnage de conditions initiales a cependant été réduit dans le cas $n=10$, pour lequel seulement 2000 positions initiales de l'atome d'hydrogène ont été générées. La vitesse initiale de l'atome d'hydrogène a été fixée à $0,01 \text{ \AA}\cdot\text{fs}^{-1}$, ce qui est compatible avec la température des agrégats à 70 K. La durée de chaque trajectoire de recombinaison est de 10 ps.

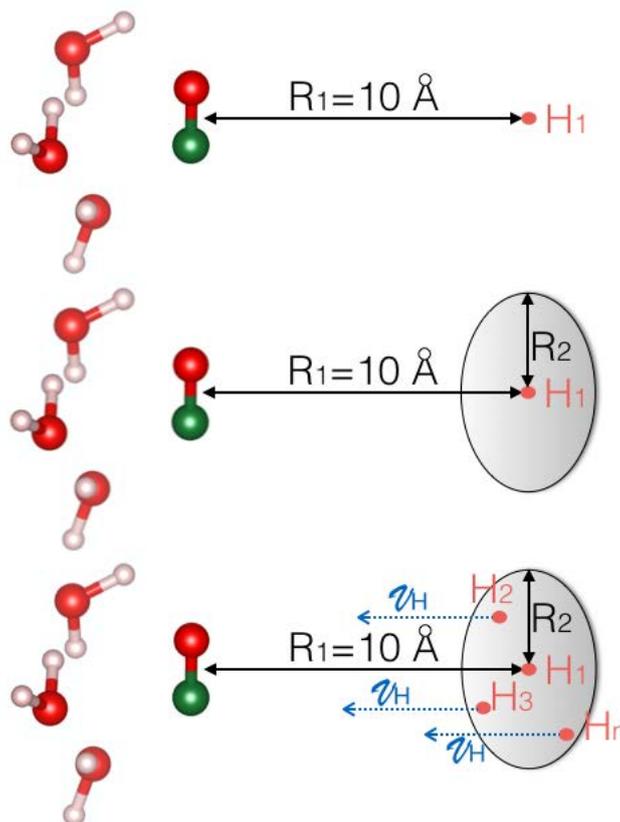


Figure 5.2 – Echantillonnage des positions initiales de l'atome d'hydrogène.

III. Validation de la méthode SCC-DFTB

Pour valider les paramètres des potentiels SCC-DFTB utilisés dans cette partie du travail, nous avons déterminé les caractéristiques structurales et énergétiques de deux isomères bien connus de $(\text{H}_2\text{O})\text{CO}$ et nous les avons comparés à des calculs *ab initio*. La Figure 5.3 montre la structure de ces deux isomères. La première (structure (C)) correspond à une liaison entre un atome d'hydrogène de l'eau et l'atome de carbone du CO, tandis que la seconde (structure (O)) correspond à l'interaction entre un atome d'hydrogène de l'eau et l'atome d'oxygène du CO.

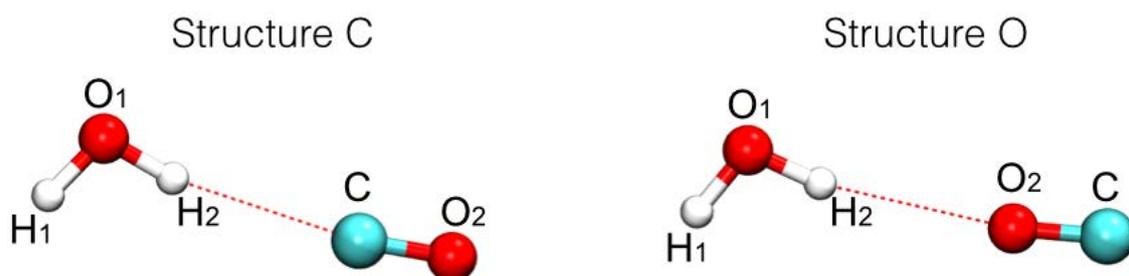


Figure 5.3 – Géométries des minima du dimère $(\text{H}_2\text{O})\text{CO}$. La structure (C) est le minimum global et la structure (O) un minimum local.

Tableau 5.1 – Géométries d’équilibre et énergies d’interaction intermoléculaires des structures (C) et (O) de (H₂O)CO obtenues à partir de calculs SCC-DFTB, B3LYP/6-311++G(d,p), MP2/6-311++G(d,p) et CCSD(T)/aug-cc-pVTZ.

Méthode	structure (C)		structure (O)	
	$r_{min}, \text{Å}$	$E_{int.}, \text{kcal.mol}^{-1}$	$r_{min}, \text{Å}$	$E_{int.}, \text{kcal.mol}^{-1}$
SCC-DFTB	2,20	-0,72	2,18	-0,44
MP2/6-311++G(d,p)	2,45	-1,84	2,41	-1,02
MP2/6-311++G(d,p) //BSSE	-	-1,51	-	-0,61
B3LYP/6-311++G(d,p)	2.44	-1.49	2.41	-0,79
B3LYP/6-311++G(d,p) //BSSE	-	-1,36	-	-0,66
CCSD(T)/aug-cc-pVTZ	-	-2.05	-	-1,21
CCSD(T)/aug-cc-pVTZ //BSSE	-	-1,65	-	-0,90

Les caractéristiques structurales et énergétiques de ces dimères sont données dans le Tableau 5.1. Les distances d’interaction calculées par la méthode SCC-DFTB sont 2,20 et 2,18 Å pour $r(\text{H}_2\text{-C})$ et $r(\text{H}_2\text{-O}_2)$, un peu plus petites que les données obtenues à partir de calculs MP2/6-311++G(d,p), 2,45 et 2,41 Å. Du point de vue énergétique, (H₂O)CO est un complexe très faiblement lié pour les deux structures (C) et (O). L’énergie d’interaction comprend environ 40 % de contributions électrostatiques, 35 % de contributions d’induction et 25 % de contributions de dispersion [427, 428, 429, 430]. Au regard de cette très faible valeur de l’énergie d’interaction, une description précise par la méthode SCC-DFTB est une mission très difficile. Ainsi, bien que l’approche SCC-DFTB prédise correctement l’ordre énergétique des deux isomères, les énergies d’interaction sont quelque peu sous-estimées. Cependant, il ressort du Tableau 5.1 que, même au niveau *ab initio*, la valeur exacte de l’énergie d’interaction est très dépendante de la méthode, de la base, et des corrections appliquées. Nos résultats sont donc qualitativement similaires aux données *ab initio* et nous pouvons ainsi espérer que la différence observée n’affectera pas trop sérieusement les conclusions des simulations dynamiques étudiées ici.

IV. Analyse de la formation du radical HCO sur les agrégats d’eau

Les géométries des agrégats (H₂O)_nCO obtenues par optimisation globale sont présentées sur la Figure 5.4. Le minimum global de l’agrégat (H₂O)CO correspond à la structure (C) dans laquelle il y a une attraction électrostatique entre les atomes C et H. Pour n=2–5, les molécules

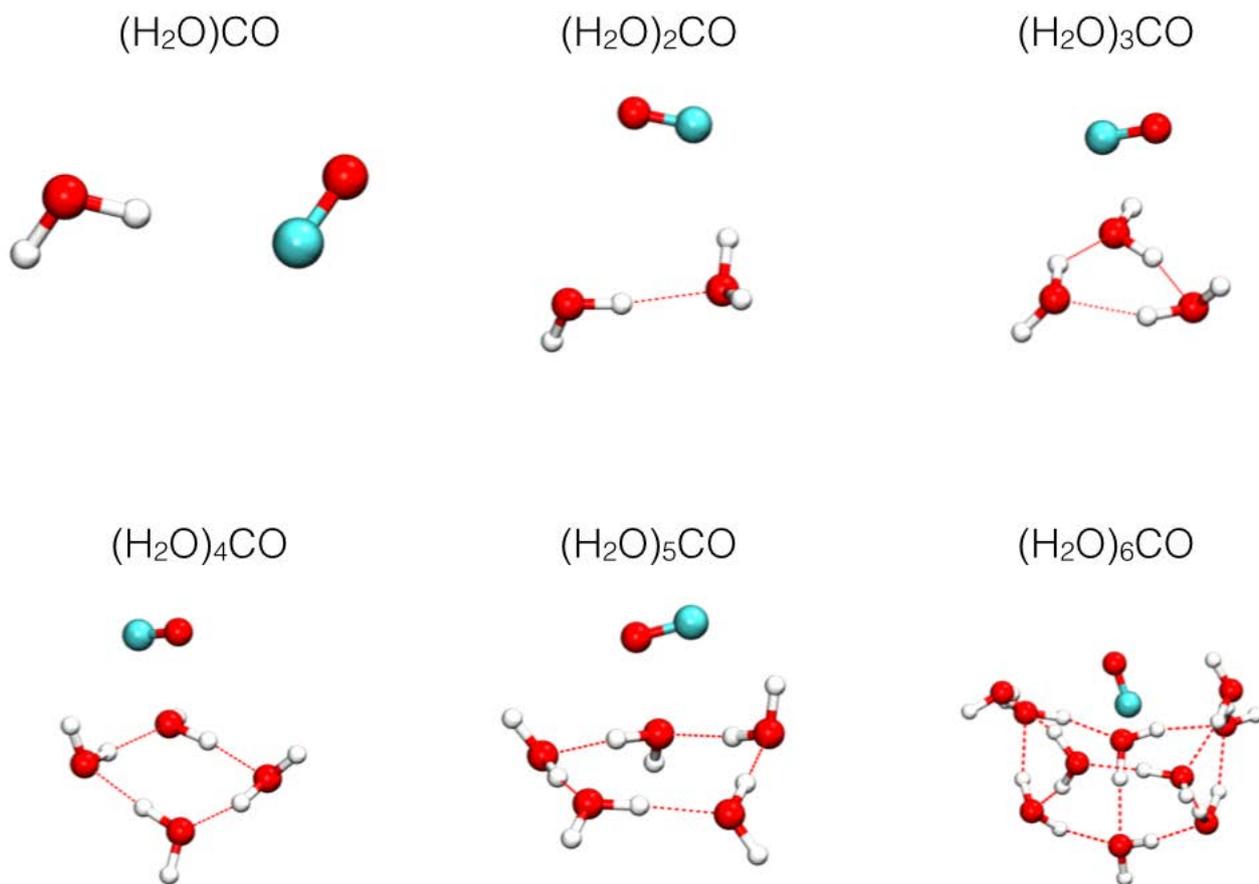


Figure 5.4 – Structures de basse énergie des agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{CO}$ ($n=1-5, 10$) obtenues par la méthode SCC-DFTB.

d'eau forment des réseaux géométriques élémentaires de liaisons hydrogène : interaction linéaire ($n=2$), triangle ($n=3$), carré ($n=4$) et pentagone ($n=5$). Dans chacun des cas, la molécule CO est proche de l'axe central de l'agrégat $(\text{H}_2\text{O})_n$ et se situe dans un plan presque parallèle à ce dernier. L'atome de carbone est légèrement orienté vers l'un des hydrogènes d'une molécule d'eau, indiquant que ce carbone possède une faible charge négative. Dans l'agrégat $n=10$, les molécules d'eau forment un réseau de liaisons hydrogène de forme hémisphérique. Dans ce cas également, la molécule CO est située sur l'axe central de la demi-sphère et l'atome d'oxygène pointe vers l'extérieur de l'agrégat.

Après une thermalisation préalable des agrégats, nous avons mis en œuvre les trajectoires de recombinaison avec l'hydrogène. Tout d'abord, nous avons vérifié la distribution des positions initiales de l'atome d'hydrogène par rapport à l'agrégat, échantillonné par 3392 configurations de départ. Une représentation de ces distributions pour les systèmes $(\text{H}_2\text{O})_n\text{CO}$ ($n=1, 2, 3$) est présentée sur la Figure 5.5. On voit sur cette Figure que les positions initiales de l'hydrogène projectiles sont uniformément distribuées autour de l'agrégat.

Pour chaque taille d'agrégat nous avons étudié et analysé toutes les trajectoires conformément à sept scénarios (également appelés variantes) caractérisant l'issue de la collision. Une description schématique de ces mécanismes est donnée dans le Tableau 5.2. Le premier scénario ("Variante 1" dans le Tableau 5.2) correspond au cas où les deux conditions suivantes sont

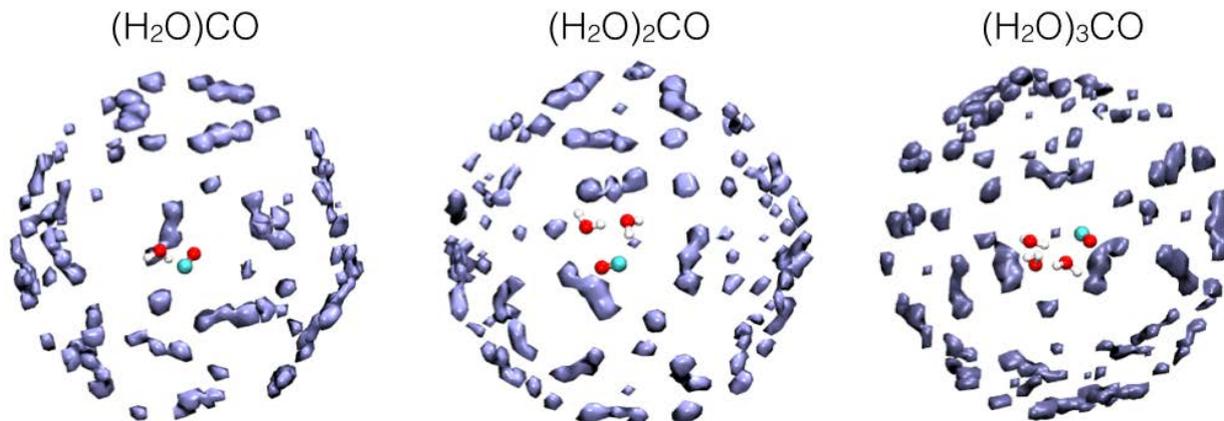
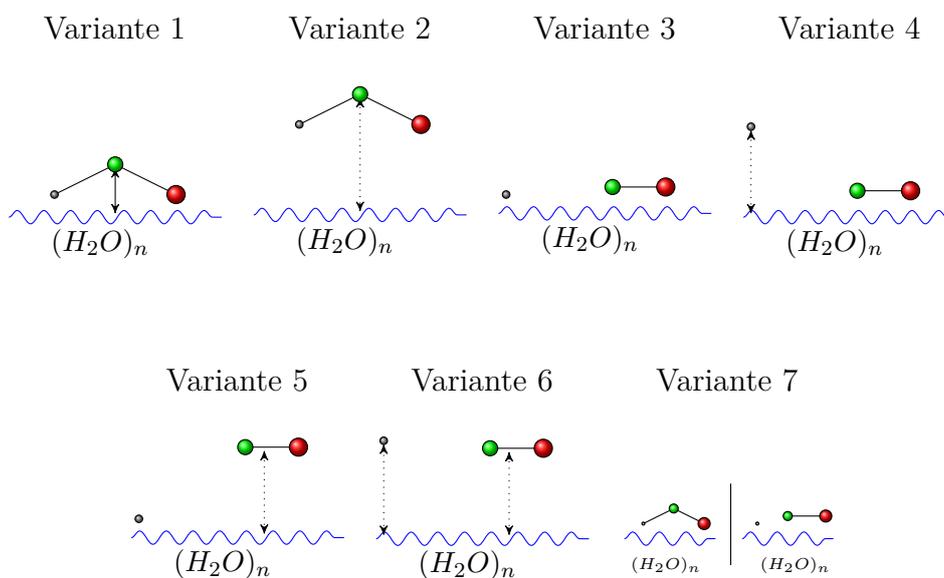


Figure 5.5 – Distribution des positions initiales de l'atome d'hydrogène autour des agrégats $(H_2O)_nCO$ ($n=1, 2, 3$).

Tableau 5.2 – Mécanismes possibles pour la recombinaison de H et CO.



remplies simultanément :

- lors de la collision entre l'atome d'hydrogène et l'agrégat contenant la molécule CO, la réaction de recombinaison a lieu et le radical HCO est formé,
- ce radical reste lié à l'agrégat jusqu'à la fin de la trajectoire.

Le tracé des caractéristiques géométriques du radical formyle telles que R_{CO} et R_{CH} permet de suivre le processus de formation. Les études récentes d'Adams et Purvis fournissent des distances d'équilibre précises de HCO à partir de calculs MBPT (Many-Body Perturbation Theory) et Coupled-Cluster doubles (CCD). Les valeurs CCD sont $R_{CO}=1,188 \text{ \AA}$ et $R_{CH}=1,111 \text{ \AA}$ [431, 432], à comparer aux valeurs SCC-DFTB $R_{CO}=1,167 \text{ \AA}$ et $R_{CH}=1,197 \text{ \AA}$. Le critère pour la formation de HCO au cours de la dynamique a été choisi comme suit : si au cours de la DM les distances ont fluctué dans l'intervalle $0,9\text{--}1,3 \text{ \AA}$ pour C–O et $1,0\text{--}1,5 \text{ \AA}$ pour C–H, nous avons supposé que HCO a été formé. Pour définir s'il reste lié à la surface, nous avons calculé les distances entre l'atome d'hydrogène de HCO et tous les atomes d'oxygène de l'agrégat (R_{H-O}), ainsi que les distances entre l'atome de carbone de HCO et tous les atomes d'oxygène de l'agrégat (R_{C-O}). Si au moins une valeur de distance (R_{H-O}) et une valeur de distance (R_{C-O}) est devenue inférieure à 4 \AA à un pas donné de la DM, nous avons supposé que le radical est resté associé à l'agrégat d'eau.

La seconde variante décrit la situation dans laquelle le radical HCO s'est formé et a désorbé de la nanogouttelette ("Variante 2" dans le Tableau 5.2). L'énergie de liaison entre l'agrégat d'eau et le radical formyle est très faible. En effet, les énergies d'interaction des trois complexes stables $(H_2O)HCO$ calculées au niveau UCCSD(T)/aug-cc-pVTZ, corrigées de l'erreur BSSE et du ZPE, sont $-0,83$, $-1,70$ et $-1,61 \text{ kcal.mol}^{-1}$ [418]. Cela confirme que ce mécanisme est possible.

La variante suivante ("Variante 3" dans le Tableau 5.2) correspond au cas simple où la liaison entre H et CO ne s'est pas formée mais où les deux réactifs sont restés connectés avec l'agrégat d'eau.

Le groupe des Variantes 4 à 6 peut intervenir chaque fois que l'énergie cinétique de l'atome d'hydrogène incident est supérieure à l'énergie requise pour la formation du radical. Ces scénarios peuvent être brièvement décrits comme suit :

- Variante 4 : le radical HCO n'a pas été formé et H a désorbé de l'agrégat tandis que CO est resté sur l'agrégat.
- Variante 5 : le radical HCO n'a pas été formé et CO a désorbé de l'agrégat tandis que H est resté sur l'agrégat.
- Variante 6 : le radical HCO n'a pas été formé H et CO ont tous deux désorbé de l'agrégat.

Le dernier mécanisme ("Variante 7" du Tableau 5.2) correspond à la situation d'un radical formyle temporairement formé à un certain moment de la simulation mais qui re-dissocie par la suite.

Les pourcentages des différents scénarios réactionnels pour les agrégats $(H_2O)_nCO$ ($n=0\text{--}5, 10$) sont présentés dans le Tableau 5.3.

Tous les résultats statistiques présentés ici concernent le cas d'une seule molécule de monoxyde de carbone, soit isolée en phase gazeuse, soit adsorbée à la surface des agrégats d'eau. Dans les conditions de phase gazeuse (sans agrégat d'eau) la formation d'un complexe HCO

Tableau 5.3 – Probabilités des mécanismes de réaction (Variantes V.1-V.7) en fonction de la taille des agrégats cibles.

Système	V.1 (%)	V.2 (%)	V.3 (%)	V.4 (%)	V.5 (%)	V.6 (%)	V.7 (%)
CO	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	35,3
(H ₂ O)CO	0,03	2,9	0,06	80,2	3,7	4,1	9,01
(H ₂ O) ₂ CO	2,3	58,1	0,3	5,0	9,7	0,0	24,6
(H ₂ O) ₃ CO	10,1	50,9	1,3	0,9	31,4	0,0	5,4
(H ₂ O) ₄ CO	58,0	0,0	35,8	0,9	0,0	0,0	5,4
(H ₂ O) ₅ CO	61,4	0,0	7,4	1,1	26,9	0,1	0,8
(H ₂ O) ₁₀ CO	34,8	5,0	32,4	3,0	20,8	0,0	4,0

avec une géométrie favorable est observée dans 35,3 % des trajectoires tandis que dans les autres cas, la trajectoire de l'atome d'hydrogène reste éloignée de la zone utile de collision. Néanmoins, même dans les cas favorables, le radical HCO formé est finalement toujours dissocié. En effet, en raison de la relaxation vibrationnelle, l'énergie cinétique de l'atome d'hydrogène se répartit sur les différents modes de vibration du radical ce qui conduit à sa dissociation. La Figure 5.6 montre un exemple typique de l'évolution temporelle de la distance C-H dans une trajectoire donnée pour les systèmes CO + H et (H₂O)₅CO + H. Dans le cas d'un agrégat contenant cinq molécules d'eau, l'excès d'énergie cinétique apporté par l'atome d'hydrogène est dissipé par la vibration de l'agrégat. Ainsi, le radical HCO est formé et reste stable.

L'énergie de liaison de HCO avec le dimère et le trimère d'eau est faible. Ainsi, un complexe faiblement lié est formé puis désorbe vers la phase gazeuse presque invariablement selon la réaction (H₂O)_{2,3}HCO → HCO + (H₂O)_{2,3}. Un autre mécanisme aussi important pour ces systèmes est la variante où le radical HCO se décompose après sa formation. Au delà de quatre molécules d'eau, le radical formyle est observé dans ~60 % des cas et il reste associé avec les agrégats d'eau jusqu'à la fin de la trajectoire. Ceci nous permet de supposer que la seconde étape de la réaction d'hydrogénation peut se produire dans des complexes qui contiennent au moins quatre molécules d'eau, une molécule de monoxyde de carbone et de l'hydrogène atomique.

Pour vérifier que 10 ps est un temps de simulation suffisant pour étudier la recombinaison H + CO, nous avons calculé la probabilité de la formation de HCO pendant la simulation. Deux fonctions différentes, P1(t) et P2(t) ont été utilisées. P1(t) décrit la probabilité simple de la formation du radical HCO à un instant donné t (la probabilité de se rencontrer à une géométrie favorable à l'instant t). La deuxième fonction, P2(t), est la probabilité qu'après une rencontre à l'instant t , le radical HCO reste stable jusqu'à la fin de la simulation. La Figure 5.7 montre les fonctions P1(t), P2(t) pour trois agrégats (H₂O) _{n} CO ($n=1, 3, 5$).

La comparaison de ces probabilités suggèrent différentes images dynamiques. Pour le système (H₂O)CO il existe une grande différence entre P1(t) (lignes pleines bleues) et P2(t) (lignes pointillées bleues). Selon P1(t), la probabilité que le radical HCO soit formé est de 90 % dans les premières 2 ps de simulation. Cependant, la fonction P2(t) indique que HCO ne sera stable que dans moins de 10 % des cas, même après 8 ps. Par conséquent, dans le cas de (H₂O)CO,

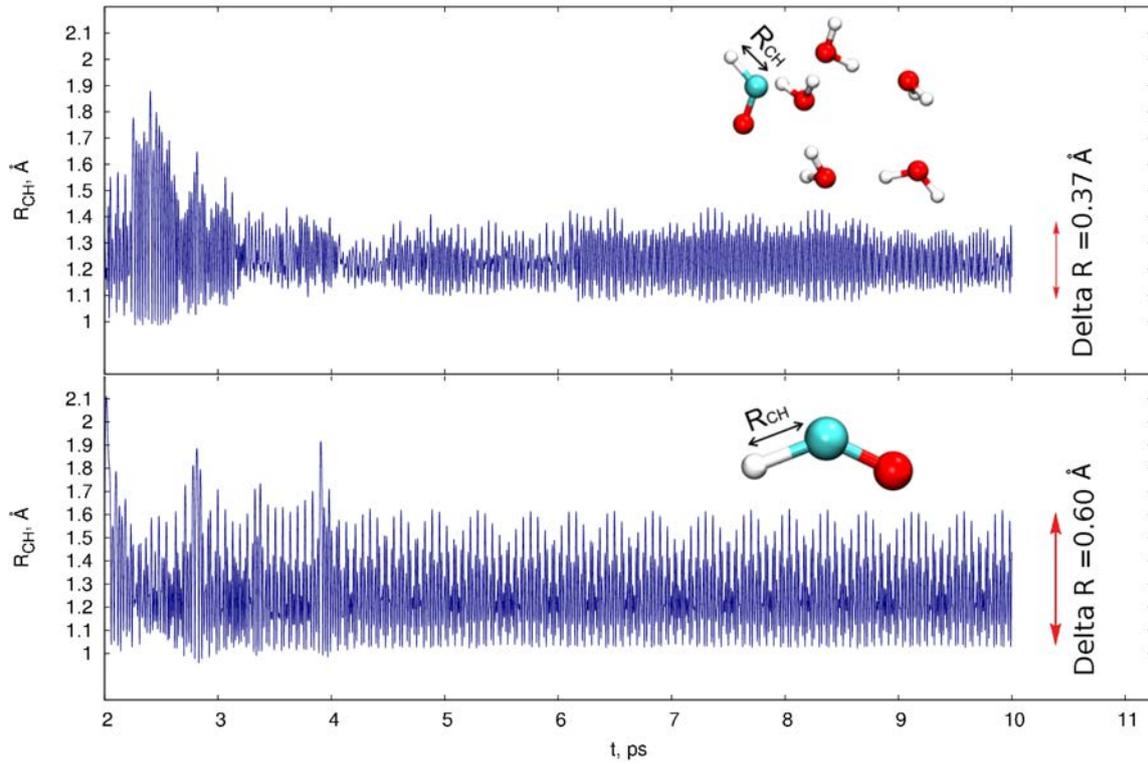


Figure 5.6 – Evolution de la distance C-H en fonction du temps pour la collision de H avec les agrégats $(\text{H}_2\text{O})_5\text{CO}$ (haut) et CO (bas).

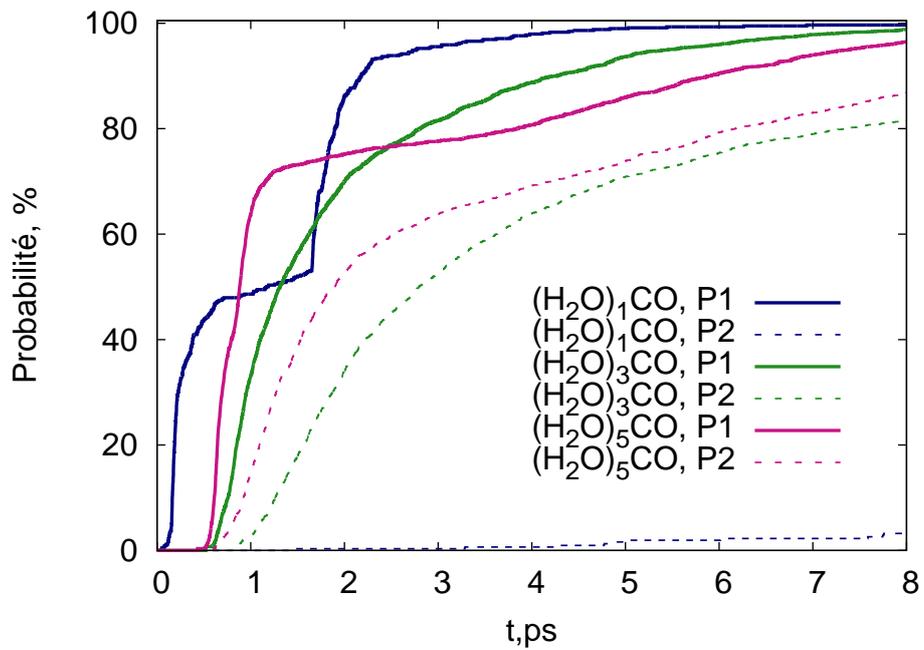


Figure 5.7 – Probabilités de formation du radical HCO en fonction du temps pour les agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{CO}$ ($n=1, 3, 5$).

lorsque le radical formyle est observé, il est extrêmement instable. Pour trois et cinq molécules d'eau, la différence entre ces deux fonctions diminue avec des différences respectives d'environ 20 % et 10 %. Cela montre que la majorité des radicaux HCO formés restent stables jusqu'à la fin de l'intervalle de temps de la simulation, c'est-à-dire pendant 10 ps.

Nous avons finalement déterminé la section efficace pour la réaction $H + (H_2O)_nCO$ ($n=0-5, 10$), définie comme :

$$\Omega = \int_0^{b_{max}} p(b)2\pi b db \quad (5.2)$$

où b est le paramètre d'impact et $p(b)$ est la probabilité de la formation de HCO au paramètre d'impact b . La Figure 5.8 montre l'évolution de la section efficace avec l'augmentation de taille de l'agrégat de 0 à 10 molécules d'eau. Dans le cas d'une seule molécule CO, la section de réaction est nulle, car un radical HCO stable ne se forme jamais. Si nous considérons deux molécules d'eau, un changement important est observé. La distance entre les deux atomes les plus éloignés dans les systèmes $(H_2O)CO$ (4,22 Å) et $(H_2O)_2CO$ (4,19 Å) est à peu près la même, cependant, la valeur de la section efficace est de 3,7 fois plus grande. Ainsi, nous pouvons conclure que la deuxième molécule d'eau aide à capturer l'hydrogène incident et rend la recombinaison induite par la collision plus efficace. Ces données sont cohérentes avec l'analyse des trajectoires et confirment que la probabilité de formation du radical HCO augmente dans le cas de l'agrégat $(H_2O)_2CO$. De deux à quatre molécules d'eau, la section efficace de capture ne change pas significativement. Cependant, pour cinq molécules d'eau, une deuxième augmentation (plus faible) de la section efficace peut être observée. Ainsi, jusqu'à 5 molécules d'eau, la valeur de la section efficace de recombinaison augmente avec la taille des agrégats et la probabilité de formation du radical HCO augmente avec elle.

Nous avons simulé des collisions avec de plus grands agrégats : $(H_2O)_{10}CO$ et $(H_2O)_{15}CO$. Dans de tels cas, la surface des agrégats augmente significativement et la probabilité pour une rencontre collisionnelle entre H et une seule molécule CO à la surface de l'agrégat diminue drastiquement avec la taille. Bien sur, il en va de même pour les probabilités de recombinaison et les sections efficaces qui tendent vers zéro pour $(H_2O)_{15}CO$ (résultats non représentés ici). Pour $(H_2O)_{10}CO$, nous montrons dans le Tableau 5.3 les résultats d'une collision frontale entre H et CO, collision où aucun échantillonnage orientationnel n'a été réalisé. En effet, il n'est pas pertinent de comparer cette section efficace calculée avec celles obtenues pour les petits agrégats. Toutefois, les statistiques présentées dans le Tableau 5.3 concernant les différents scénarios doivent être valables.

V. Conclusions

Dans cette étude, l'analyse statistique de la réaction de recombinaison entre un atome d'hydrogène et une molécule de monoxyde de carbone sur les agrégats d'eau $(H_2O)_n$ ($n=0-5$,

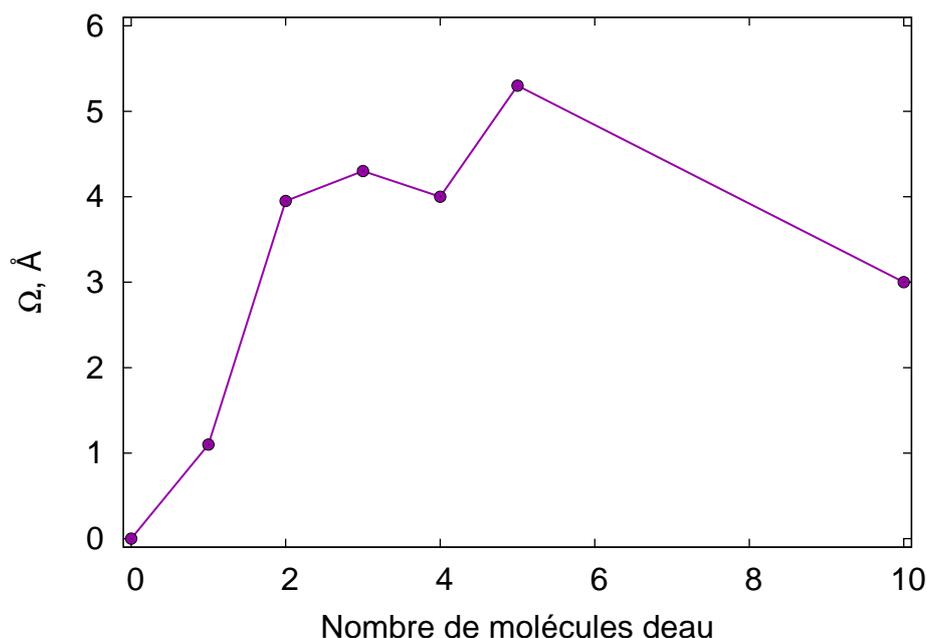


Figure 5.8 – Section efficace de formation du radical HCO en fonction de la taille des agrégats d'eau.

10) a été réalisée en mettant en oeuvre des simulations de dynamique moléculaire classique dans l'ensemble microcanonique avec un calcul de l'énergie par la méthode SCC-DFTB. La méthode SCC-DFTB, permettant de décrire simultanément la liaison covalente dans un schéma quantique et la relaxation de charge le long de la dynamique, est bien adaptée à l'étude de la réactivité. De plus, nous avons montré qu'elle permet de décrire l'interaction entre des molécules faiblement liées telles que CO et H₂O, et conduit donc à des résultats satisfaisants qui peuvent être utilisés pour des études de réactivité.

La recombinaison classique induite par collision de H avec CO adsorbé sur (H₂O)_n a été étudiée avec des échantillonnages significatifs. Les différents scénarios pour cette collision ont été analysés statistiquement. Nous avons montré que le radical HCO stable peut être formé dans les systèmes contenant deux ou plusieurs molécules d'eau. Dans le cas des agrégats (H₂O)_n (n=2, 3), HCO désorbe de l'agrégat pour retourner en phase gazeuse. Ce scénario est en effet presque toujours observé. À partir de quatre molécules d'eau, les molécules de HCO formées restent liées à la surface. Un grand nombre de collisions conduit à un blocage de l'atome d'hydrogène par les molécules d'eau et il ne peut donc pas parvenir jusqu'au site de la molécule CO. Cela indique que la migration d'un atome d'hydrogène sur la surface de l'eau est inhibée. La section efficace de recombinaison est de l'ordre de ~ 3 Å pour les systèmes contenant de 3 à 5 molécules d'eau. Ceci est également confirmé par le fait que lorsque l'on augmente le nombre de molécules d'eau jusqu'à dix, c'est-à-dire, en présence d'un agrégat avec une surface significative, la valeur de la section efficace de réaction diminue considérablement.

Ce travail pourrait être étendu dans les directions suivantes :

- augmenter la couverture de CO sur les agrégats d'eau, ce qui éviterait l'isolement du CO, éventuellement avec un facteur de dépendance normalisé à la zone de surface de l'agrégat,

- réaliser des simulations sur de la vraie glace, ordonnée ou désordonnée, en utilisant des approches de calcul périodique.

Pour conclure, ce travail, basé sur une approche de dynamique explicite, apporte une confirmation du rôle de l'environnement aqueux sur la réactivité des espèces chimiques dans le milieu interstellaire. Il offre également de nouvelles perspectives pour l'étude de la chaîne d'hydrogénation de CO jusqu'au méthanol. Nous espérons donc qu'il sera susceptible de contribuer à une meilleure compréhension et description de cette partie importante de la chimie du milieu interstellaire.

Conclusions générales et perspectives

Conclusions générales et perspectives

Ce travail de thèse a porté sur l'étude des propriétés structurales, dynamiques et thermodynamiques d'agrégats moléculaires, en particulier d'agrégats de molécules d'eau. Les agrégats d'eau ont été choisis en raison de leur importance dans divers milieux allant des nanogouttelettes dans les couches inférieures de l'atmosphère terrestre aux particules de poussière dans le milieu interstellaire. Trois grands volets ont été abordés durant ce travail :

- **Des études structurales** qui ont consisté en une exploration la plus exhaustive possible de la surface d'énergie potentielle d'agrégats. Ces études ont été réalisées par l'approche de dynamique moléculaire "*parallel-tempering*" couplée à des calculs d'énergie et de gradient par l'approche Self-Consistent-Charge Density-Functional based Tight-Binding. Ces simulations ont été suivies par une recherche et une analyse comparative des isomères de basse énergie trouvés. Les **agrégats d'eau soufrés** ont fait l'objet d'une telle étude dans le chapitre 2. Ils ont été choisis du fait de leur importance majeure dans les processus atmosphériques terrestres et parce que de nombreux travaux expérimentaux et théoriques leur ont été consacrés. Néanmoins, il reste encore de nombreuses questions ouvertes sur ces systèmes en particulier concernant leur comportement en fonction de la température. Les agrégats soufrés que nous avons étudiés sont divisés en deux groupes : $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$ et $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{SO}_4$, où le nombre de molécules d'eau n a varié de 1 à 20. L'optimisation globale des géométries a été réalisée pour chacun de ces agrégats, puis les séries d'isomères de faible énergie ont été trouvées, décrites et comparées.
- **Des études thermodynamiques** qui ont inclus l'analyse de la transition de phase "solide-liquide" dans les agrégats et qui ont été réalisées au travers du calcul de courbes de capacité calorifique. Ces courbes ont pu être obtenues à partir de trajectoires MDPT encore une fois couplées à des calculs SCC-DFTB. L'analyse de l'évolution en température des **propriétés structurales et dynamiques** des agrégats a ensuite été réalisée pour fournir une description au niveau atomique de la nature de la transition de phase. Ces analyses nous ont ainsi permis de comprendre les résultats thermodynamiques. Deux études de ce type ont été mises en œuvre et ont constitué les chapitres 3 et 4 de ce manuscrit de thèse.

Tout d'abord, dans la continuité du chapitre 2, nous avons considéré l'étude des agrégats d'eau soufrés $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$ et $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{SO}_4$ pour des tailles restreintes à $n=10, 15$ et 20 . Pour chacun des agrégats, les températures de transition de phase ont été déterminées à partir des courbes de capacité calorifique. En outre, les fonctions d'auto-corrélation des distances intermoléculaires O–O et O–H ont été obtenues à partir de trajectoires de

dynamique moléculaire dans l'ensemble microcanonique. Une analyse supplémentaire des changements structuraux en fonction de la température a inclus l'étude des distributions des angles O-O-O et des tailles de cycle de molécules d'eau. L'ensemble de ce travail a été présenté dans le chapitre 3.

Dans le chapitre 4, nous avons mené une étude approfondie des agrégats d'eau protonés $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$. Ces systèmes ont déjà fait l'objet d'un grand nombre d'études théoriques et expérimentales du fait de leur proximité avec l'eau liquide. Nous avons consacré notre étude aux agrégats entourant la taille $n=21$, l'agrégat $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$ étant considéré comme une taille magique par de nombreuses études. Ainsi, de la même manière que pour les agrégats d'eau soufrés, des courbes de capacité calorifique ont été obtenues pour les agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ ($n=19-23$) et comparées à des données expérimentales. Une analyse structurale en fonction de la température a également été menée. En outre, l'impact de la présence du proton en excès sur la transition de phase des agrégats et le transfert de ce proton entre les molécules d'eau ont été étudiés.

- **Des études de réactivité** qui avaient pour but de décrire la recombinaison entre un atome d'hydrogène et la molécule CO à la surface d'agrégats d'eau $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=0-5, 10$). Pour cela, un grand nombre de trajectoires de collision a été obtenue par dynamique moléculaire dans l'ensemble microcanonique. L'analyse statistique des chemins de collision possibles a été réalisée pour chaque taille d'agrégat.

Ces différents travaux nous ont permis de tirer des conclusions sur l'applicabilité de la méthode SCC-DFTB pour la modélisation des agrégats moléculaires, aussi bien pour la description de leurs propriétés structurales, dynamiques et thermodynamiques ainsi que de leur réactivité. Tout d'abord, la comparaison systématique des résultats SCC-DFTB avec des calculs DFT, MP2 et CCSD(T) ainsi qu'avec des données de la littérature montrent que l'approche SCC-DFTB est satisfaisante pour décrire les caractéristiques géométriques et énergétiques des agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$, $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$, $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{SO}_4$ et $(\text{H}_2\text{O})_n\text{CO}$. En effet, nous avons montré que cette méthode fournit une description précise des configurations de basse énergie de ces agrégats. De plus, des températures de transition de phase en accord avec les données expérimentales ont été obtenues dans le cas des agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$. Ainsi, une approche de dynamique moléculaire couplée à des calculs d'énergie par l'approche SCC-DFTB est un outil puissant pour la modélisation des agrégats moléculaires. Ceci est d'autant plus vrai que la SCC-DFTB combine les avantages des méthodes DFT et des méthodes basées sur la fonction d'onde : précision de calcul, traitement explicite de la structure électronique, et des méthodes de champ de force : vitesse de calcul et possibilité de traiter des systèmes de taille significative.

Au cours de ce travail, nous avons mis en évidence deux points importants concernant les agrégats d'eau soufrés. Le premier point concerne l'effet de la nature d'une impureté sur les propriétés de l'agrégat. En effet, en termes de caractéristiques structurales, les agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$ présentent une structure ordonnée sans atome d'hydrogène libre, dans laquelle l'anion SO_4^{2-} est bien solvaté et fortement lié aux molécules d'eau de sa première sphère de solvation. A l'inverse, un arrangement amorphe des molécules d'eau et un grand nombre d'atomes d'hydrogène libres sont observés pour les agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{SO}_4$. Nous pouvons donc

en conclure que la nature de l'impureté incorporée affecte considérablement les propriétés structurales des agrégats d'eau. Ces conclusions ont été confirmées par l'analyse des propriétés thermodynamiques et dynamiques. Les températures de transition de phase et les températures correspondant aux changements structuraux et dynamiques sont toujours plus élevées dans le cas de $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$. Le deuxième point que nous avons souligné concerne l'évolution des température de transition en fonction de la taille des agrégats. Nous avons en effet constaté que ces températures augmentent avec la taille de l'agrégat dans les deux systèmes $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{SO}_4$ et $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$. Ainsi, il existe un effet de taille clair pour cette propriété.

L'étude des propriétés thermodynamiques et dynamiques d'agrégats d'eau protonés a montré un excellent accord entre les données calculées et les données expérimentales. Ceci confirme encore une fois l'applicabilité de la méthode SCC-DFTB à la description des propriétés physico-chimiques des agrégats d'eau. Nous avons été capable de reproduire le comportement atypique de l'agrégat "magique" $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$, comportement qui avait auparavant été identifié par des études expérimentales et théoriques. Pour la première fois, notre travail a permis une analyse précise de la nature exacte de la transition de phase que ce soit en termes d'arrangement et de dynamique des molécules d'eau ou du proton en excès. Il en ressort que la transition de phase est bien une transition solide-liquide qui implique une perte de structure abrupte de $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$. Pour les autres agrégats, la transition de phase est plus continue ce qui conduit à une courbe de capacité calorifique plus lisse.

La dernière partie du travail qui a porté sur l'analyse statistique des collisions entre un atome d'hydrogène et une molécule de monoxyde de carbone adsorbée sur des agrégats d'eau nous a permis de mettre en évidence deux faits essentiels. Le premier est que la migration d'un atome d'hydrogène entre molécules d'eau est inhibée. Le deuxième est qu'un radical HCO stable peut être formé dans les systèmes contenant au moins deux molécules d'eau. Ainsi, les molécules d'eau environnantes jouent un rôle prépondérant lors des collisions puisqu'elles permettent d'évacuer l'énergie cinétique en excès. Sans cela, le radical formé n'est pas stable et se dissocie en quelques picosecondes.

La variété des questions que nous avons pu aborder au cours de ce travail de thèse nous permet d'envisager un certain nombre de perspectives à court et à long termes.

- Tout d'abord, dans le cadre de l'étude des propriétés structurales et thermodynamiques d'agrégats d'eau, il nous semblerait judicieux de poursuivre dans deux directions. La première serait d'**étendre la gamme de tailles** étudiée pour obtenir une image plus complète des effets de taille qui existent et pour localiser et caractériser d'autres agrégats "magiques". En particulier, $(\text{H}_2\text{O})_{28}\text{H}^+$ et $(\text{H}_2\text{O})_{55}\text{H}^+$ sont des agrégats "magiques" d'un point de vue expérimental et leur étude théorique par dynamique moléculaire serait pionnière. La deuxième direction envisagée est d'étudier l'**influence d'autres impuretés**, telles que les dérivés de l'azote, sur les propriétés physico-chimiques des agrégats d'eau.
- A moyen terme, si ces travaux sont fructueux, il serait possible d'envisager l'**étude des mécanismes de nucléation et de croissance** des agrégats d'eau purs ou contenant des impuretés. Ceci permettrait d'apporter des connaissances nouvelles sur les processus

physico-chimiques ayant lieu dans l'atmosphère terrestre.

- En ce qui concerne l'étude des collisions entre hydrogène et monoxyde de carbone, un objectif serait de tendre vers une représentation plus réelle du milieu interstellaire. Pour cela, la **modélisation de systèmes périodiques** et non plus moléculaires pourrait être envisagée pour reproduire au mieux l'influence de glaces amorphes et cristallines sur la réactivité. Ceci permettrait également d'étudier les **surfaces efficaces de réaction en fonction du taux de couverture en CO** des surfaces. Enfin, mettre en place des simulations non plus dans l'état fondamental mais dans les états excités permettrait de reproduire au mieux les conditions du milieu interstellaire.
- A plus long terme, toutes les études citées ci-dessus bénéficieraient de la prise en compte des effets quantiques nucléaires. En effet, la nature quantique du proton influe sur de nombreux systèmes physico-chimiques, en particulier les systèmes aqueux, et leur prise en compte permettra une description plus précise de systèmes.

Bibliographie

Bibliographie

- [1] F. A. Cotton, *Inorg. Chem.*, **1964**, *3*, 1217–1220.
- [2] R. L. Johnston, *Atomic and Molecular Clusters*, London and New York : Taylor & Francis, **2002**.
- [3] W. Klemperer V. Vaida, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2006**, *103*, 10584–10588.
- [4] J. Zhao, A. Khalizov, Z. R., R. McGraw, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, *113*, 680–689.
- [5] S. Aloisio S. J. Francisco, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, *33*, 825–830.
- [6] A. J. Jamka, *Ab Initio Studies of Intermolecular Hydrogen-bonded Complexes and Water Clusters Containing Nitric Acid and Other Common Acids*, California State University, Fullerton, **1999**.
- [7] H. O. Leung, M. D. Marshall, R. D. Suenram, F. J. Lovas, *J. Chem. Phys.*, **1989**, *90*, 700–712.
- [8] I. J. Palmer, W. B. Brown, I. H. Hillier, *J. Chem. Phys.*, **1996**, *104*, 3198–3204.
- [9] T. W. Robinson H. G. Kjaergaard, *J. Chem. Phys.*, **2003**, *119*, 3717–3720.
- [10] D. P. Schofield H. G. Kjaergaard, *J. Chem. Phys.*, **2004**, *120*, 6930–6934.
- [11] T. Salmi, N. Runeberg, L. Halonen, L. R. J., H. G. Kjaergaard, *J. Phys. Chem. A*, **2010**, *114*, 4835–4842.
- [12] S. Du, J. S. Francisco, G. K. Schenter, T. D. Iordanov, B. C. Garrett, M. Dupuis, J. Li, *J. Chem. Phys.*, **2006**, *124*, 224318.
- [13] S. Du J. S. Francisco, *J. Chem. Phys.*, **2009**, *130*, 124304.
- [14] K. Matsumura, F. J. Lovas, R. D. Suenram, *J. Chem. Phys.*, **1989**, *91*, 5887–5894.
- [15] M. G. Hartt, C. G. Shields, K. N. Kirschner, *J. Phys. Chem. A*, **2008**, *112*, 4490–4495.
- [16] S. Aloisio J. S. Francisco, *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, 1899–1902.
- [17] L. T. Tarbuck L. G. Richmond, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 16806–16807.
- [18] H. Tachikawa S. Abe, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 2188–2190.
- [19] J. N. Moorthy, R. Natarajan, P. Venugopalan, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *114*, 3567–3570.
- [20] A. S., P. E. Hintze, V. Vaida, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106*, 363–370.
- [21] K. A. Mollner, E. B. Casterlin, C. L. Chang, H. Reisler, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, *113*, 10174–10183.

- [22] J. J. Richard, C. D. Chriswell, J. S. Fritz, *J. Chromatogr. A*, **1980**, *199*, 143–148.
- [23] M. Hofmann P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 4947–4952.
- [24] M. F. Balcl N. Uras-Aytemiz, *J. Phys. Chem. A*, **2011**, *115*, 5943–5954.
- [25] R. P. McCurdy, P. W. Hess, S. S. Xantheas, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106*, 7628–7635.
- [26] V. Vaida J. E. Headrick, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, 5401–5412.
- [27] G. H. Kjaergaard, W. T. Robinson, H. L. D., S. J. Daniel, E. J. Headrick, V. Vaida, *J. Phys. Chem. A*, **2003**, *107*, 10680–10686.
- [28] V. Vaida, G. H. Kjaergaard, J. K. Feierabend, *Int. Rev. Phys. Chem.*, **2003**, *22*, 203–219.
- [29] V. Vaida, *J. Chem. Phys.*, **2011**, *135*, 020901.
- [30] M. Weimann, M. Farnik, M. A. Suhm, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, *4*, 3933–3937.
- [31] M. Cirtog, P. Asselin, P. Soulard, B. Tremblay, M. Madebène, M. E. Alikhani, R. Georges, A. Moudens, M. Goubet, T. R. Huet, O. Pirali, P. Roy, *J. Phys. Chem. A*, **2011**, *115*, 2523–2532.
- [32] A. J. Huneycutt, R. J. Stickland, F. Hellberg, R. J. Saykally, *J. Chem. Phys.*, **2003**, *118*, 1221–1229.
- [33] M. Rozenberg A. Loewenschuss, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, *113*, 4963–4971.
- [34] L. Schriver, C. Barreau, A. Schriver, *Chem. Phys.*, **1990**, *140*, 429–438.
- [35] P. G. Sennikov, S. K. Ignatov, O. Schrems, *Chem. Phys. Chem.*, **2005**, *6*, 392–412.
- [36] S. Kuma, M. N. Slipchenko, T. Momose, A. F. Vilesov, *J. Phys. Chem. A*, **2010**, *114*, 9022–9027.
- [37] D. S. Flynn, D. Skvortsov, M. A. Morrison, T. Liang, M. Y. Choi, E. G. Douberly, A. F. Vilesov, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, *1*, 2233–2238.
- [38] E. Schrödinger, *Ann. Phys.*, **1926**, *385*, 437–490.
- [39] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery, *Numerical Recipes in C. The Art of Scientific Computing*, Cambridge University Press, second ed., **1992**.
- [40] M. Abramowitz I. A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions With Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*, U.S. Government Printing Office Washington, tenth ed., **1972**.
- [41] J.-P. Grivet, *J. Chem. Educ.*, **2002**, *79*, 127–132.
- [42] M. Born R. Oppenheimer, *Ann. Phys.*, **1927**, *389*, 457–484.
- [43] W. Heisenberg, *Z. Phys.*, **1926**, *38*, 411–426.
- [44] P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. A : Math. Phys. Eng. Sci.*, **1926**, *112*, 661–677.
- [45] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **1929**, *34*, 1293–1322.
- [46] C. Møller M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, **1934**, *46*, 618–622.
- [47] L. D. Landau E. M. Lifshitz, *Quantum Mechanics. Non-relativistic Theory*, Vol. 3, Pergamon Press, second ed., **1965**.

- [48] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, second ed., **2002**.
- [49] I. G. Kaplan, *Intermolecular Interactions : Physical Picture, Computational Methods and Model Potentials*, John Wiley & Sons, **2006**.
- [50] L. H. Thomas, *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **1927**, *23*, 542–548.
- [51] E. Fermi, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, **1927**, *6*, 602–607.
- [52] P. A. M. Dirac, *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **1930**, *26*, 376–385.
- [53] P. Hohenberg W. Kohn, *Phys. Rev.*, **1964**, *136*, B864–B871.
- [54] W. Kohn L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **1965**, *140*, A1133–A1138.
- [55] D. M. Ceperley B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.*, **1980**, *45*, 566–569.
- [56] J. P. Perdew A. Zunger, *Phys. Rev. B : Condens. Matter Mater. Phys.*, **1981**, *23*, 5048–5079.
- [57] G. Ortiz P. Ballone, *Phys. Rev. B : Condens. Matter Mater. Phys.*, **1994**, *50*, 1391–1405.
- [58] F. Herman, J. P. Van Dyke, I. B. Ortenburger, *Phys. Rev. Lett.*, **1969**, *22*, 807–811.
- [59] J. P. Perdew K. Burke, *Int. J. Quantum Chem.*, **1996**, *57*, 309–319.
- [60] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, *77*, 3865–3868.
- [61] J. P. Perdew, *Electronic Structure of Solids*, Akademie Verlag, Berlin, **1991**.
- [62] Y. Zhang, W. Pan, W. Yang, *J. Chem. Phys.*, **1997**, *107*, 7921–7925.
- [63] B. Montanari, P. Ballone, R. O. Jones, *J. Chem. Phys.*, **1998**, *108*, 6947–6951.
- [64] D. C. Patton, D. V. Porezag, M. R. Pederson, *Phys. Rev. B : Condens. Matter Mater. Phys.*, **1997**, *55*, 7454.
- [65] D. L. Novikov, A. J. Freeman, N. E. Christensen, A. Svane, C. O. Rodriguez, *Phys. Rev. B : Condens. Matter Mater. Phys.*, **1997**, *56*, 7206.
- [66] J. E. Jaffe, Z. Lin, A. C. Hess, *Phys. Rev. B : Condens. Matter Mater. Phys.*, **1998**, *57*, 11834.
- [67] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 1372–1377.
- [68] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 5648–5652.
- [69] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1996**, *104*, 1040–1046.
- [70] H. Chermette, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, *178-180*, 699–721.
- [71] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **1930**, *36*, 57–64.
- [72] S. F. Boys, *Proc. R. Soc. A : Math. Phys. Eng. Sci.*, **1950**, *200*, 542–554.
- [73] W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **1969**, *51*, 2657–2664.
- [74] R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **1971**, *54*, 724–728.
- [75] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, **1989**, *90*, 1007–1023.

- [76] C. A. Coulson, B. O’Leary, R. B. Mallion, *Hückel theory for organic chemists*, London, New York : Academic Press, **1978**.
- [77] J.-L. Calais, *Quantum Chemistry Workbook : Basic Concepts and Procedures in the Theory of the Electronic Structure of Matter*, Wiley-Interscience, first ed., **1994**.
- [78] C. M. Goringe, D. R. Bowler, E. Hernández, *Rep. Prog. Phys.*, **1997**, *60*, 1447.
- [79] W. M. C. Foulkes R. Haydock, *Phys. Rev. B*, **1989**, *39*, 12520–12536.
- [80] D. Porezag, T. Frauenheim, T. Köhler, G. Seifert, R. Kaschner, *Phys. Rev. B*, **1995**, *51*, 12947–12957.
- [81] R. Pariser, *J. Chem. Phys.*, **1956**, *24*, 250–268.
- [82] R. G. Parr R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 7512–7516.
- [83] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **1955**, *23*, 1833–1840.
- [84] M. Rapacioli, F. Spiegelman, D. Talbi, T. Mineva, A. Goursot, T. Heine, G. Seifert, *J. Chem. Phys.*, **2009**, *130*, 244304.
- [85] J. D. Thompson, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Comput. Chem.*, **2003**, *24*, 1291–1304.
- [86] P. Winget, J. D. Thompson, J. D. Xidos, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106*, 10707–10717.
- [87] I. Mayer, *Chem. Phys. Lett.*, **1983**, *97*, 270–274.
- [88] P. Koskinen V. Mäkinen, *Comput. Mater. Sci.*, **2009**, *47*, 237–253.
- [89] A. Goursot, T. Mineva, R. Kevorkyants, D. Talbi, *Comput. Mater. Sci.*, **2009**, *47*, 237–253.
- [90] J. Widany, W. F., T. Köhler, D. Porezag, T. Frauenheim, *Diamond Relat. Mater.*, **1996**, *5*, 1031–1041.
- [91] T. Frauenheim, F. Weich, T. Köhler, S. Uhlmann, D. Porezag, G. Seifert, *Phys. Rev. B*, **1995**, *52*, 11492–11501.
- [92] G. Gutiérrez B. Johansson, *Phys. Rev. B*, **2002**, *65*, 104202.
- [93] P. K. Sitch, T. Frauenheim, R. Jones, *J. Phys. : Condens. Matter*, **1996**, *8*, 6873.
- [94] M. Haugk, J. Elsner, T. Frauenheim, *J. Phys. : Condens. Matter*, **1997**, *9*, 7305.
- [95] M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, T. Frauenheim, S. Suhai, G. Seifert, *Phys. Rev. B*, **1998**, *58*, 7260–7268.
- [96] A. Simon, M. Rapacioli, J. Mascetti, F. Spiegelman, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, *14*, 6771–6786.
- [97] A. Simon, C. Iftner, J. Mascetti, F. Spiegelman, *J. Phys. Chem. A*, **2015**, *119*, 2449–2467.
- [98] C. Iftner, A. Simon, K. Korchagina, M. Rapacioli, F. Spiegelman, *J. Chem. Phys.*, **2014**, *140*, 034301.
- [99] L. F. L. Oliveira, J. Cuny, M. Moriniere, L. Dontot, A. Simon, F. Spiegelman, M. Rapacioli, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, *17*, 17079–17089.

- [100] P. Goyal, M. Elstner, Q. Cui, *J. Phys. Chem. B*, **2011**, *115*, 6790–6805.
- [101] T. H. Choi K. D. Jordan, *J. Phys. Chem. B*, **2010**, *114*, 6932–6936.
- [102] T. Frauenheim, G. Seifert, M. Elsterner, Z. Hajnal, G. Jungnickel, D. Porezag, S. Suhai, R. Scholz, *Phys. Status Solidi B*, **2000**, *217*, 41–62.
- [103] M. Elstner, Q. Cui, P. Munih, E. Kaxiras, T. Frauenheim, M. Karplus, *J. Comput. Chem.*, **2003**, *24*, 565–581.
- [104] M. Elstner, *Theor. Chem. Acc.*, **2006**, *116*, 316–325.
- [105] M. Gaus, Q. Cui, M. Elstner, *Comput. Mol. Sci.*, **2014**, *4*, 49–61.
- [106] M. P. Allen D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford Science Publications, first ed., **1987**.
- [107] B. J. Alder T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.*, **1957**, *27*, 1208–1209.
- [108] A. Rahman, *Phys. Rev.*, **1964**, *136*, A405–A411.
- [109] L. Verlet, *Phys. Rev.*, **1967**, *159*, 98–103.
- [110] L. Verlet, *Phys. Rev.*, **1968**, *165*, 201–214.
- [111] J. J. Nicolas, K. E. Gubbins, W. B. Streett, D. J. Tildesley, *Mol. Phys.*, **1979**, *37*, 1429–1454.
- [112] D. W. Wood, *Computer Simulation of water and aqueous solutions. In Water : a comprehensive treatise (ed. F. Franks)*, Vol. 6, Plenum Press, New York, first ed., **1979**.
- [113] G. D. Harp B. J. Berne, *J. Chem. Phys.*, **1968**, *49*, 1249–1254.
- [114] J. A. Barker R. O. Watts, *Chem. Phys. Lett.*, **1969**, *3*, 144–145.
- [115] F. H. Stillinger, *Science*, **1980**, *209*, 451–457.
- [116] M. Parrinello A. Rahman, *Phys. Rev. Lett.*, **1980**, *45*, 1196–1199.
- [117] R. Gutierrez, T. Frauenheim, T. Kohler, G. Seifert, *J. Mater. Chem.*, **1996**, *6*, 1657–1663.
- [118] P. Ballone, W. Andreoni, R. Car, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.*, **1988**, *60*, 271–274.
- [119] G. Brancato, N. Rega, V. Barone, *J. Chem. Phys.*, **2006**, *125*, 164515.
- [120] R. Vuilleumier D. Borgis, *J. Chem. Phys.*, **1999**, *111*, 4251–4266.
- [121] M. Pavone, G. Brancato, G. Morelli, V. Barone, *ChemPhysChem*, **2006**, *7*, 148–156.
- [122] C. L. Briant J. J. Burton, *J. Chem. Phys.*, **1975**, *63*, 2045–2058.
- [123] J. D. Honeycutt H. C. Andersen, *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, 4950–4963.
- [124] L. X. Dang T.-M. Chang, *J. Chem. Phys.*, **1997**, *106*, 8149–8159.
- [125] A. Chandra, *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, *85*, 768–771.
- [126] F. Kirchhoff, M. J. Mehl, N. I. Papanicolaou, D. A. Papaconstantopoulos, F. S. Khan, *Phys. Rev. B*, **2001**, *63*, 195101.
- [127] G. Pranami M. H. Lamm, *J. Chem. Theory Comput.*, **2015**, *11*, 4586–4592.
- [128] C. Braga, A. Galindo, E. A. Müller, *J. Chem. Phys.*, **2014**, *141*, 154101.

- [129] B. Hess, *J. Chem. Phys.*, **2002**, *116*, 209–217.
- [130] Y. Zhang, A. Otani, E. J. Maginn, *J. Chem. Theory Comput.*, **2015**, *11*, 3537–3546.
- [131] R. N. Salaway L. V. Zhigilei, *Int. J. Heat Mass Transfer*, **2014**, *70*, 954–964.
- [132] S. G. Volz G. Chen, *Phys. Rev. B*, **2000**, *61*, 2651–2656.
- [133] J. VandeVondele, F. Mohamed, M. Krack, J. Hutter, M. Sprik, M. Parrinello, *J. Chem. Phys.*, **2005**, *122*, 014515.
- [134] G. Kresse J. Hafner, *Phys. Rev. B*, **1993**, *48*, 13115–13118.
- [135] R. P. Joshi D. K. Ferry, *Phys. Rev. B*, **1991**, *43*, 9734–9739.
- [136] Z.-Y. Du, T.-T. Xu, B. Huang, Y.-J. Su, W. Xue, C.-T. He, W.-X. Zhang, X.-M. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 914–918.
- [137] D. B. Graves P. Brault, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **2009**, *42*, 194011.
- [138] J. C. Chen A. S. Kim, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2004**, *112*, 159–173.
- [139] S. J. V. Frankland, V. M. Harik, G. M. Odegard, D. W. Brenner, T. S. Gates, *Compos. Sci. Technol.*, **2003**, *63*, 1655–1661.
- [140] M. H. Beck, A. Jäckle, G. A. Worth, H. D. Meyer, *Phys. Rep.*, **2000**, *324*, 1–105.
- [141] J. C. Light T. Carrington, in *Adv. Chem. Phys.*, John Wiley & Sons, Inc., **2007**; pp. 263–310.
- [142] C. W. Gear, *The numerical investigation of ordinary differential equations of various orders*, Report, Argonne National Laboratory 7126, **1966**.
- [143] J. C. Butcher, *Numerical Methods for Ordinary Differential Equations*, New York : John Wiley&Sons, second ed., **2003**.
- [144] C. Runge, *Math. Ann.*, **1895**, *46*, 167–178.
- [145] W. Kutta, *Z. Math. Phys.*, **1901**, *46*, 435–453.
- [146] E. Hairer, C. Lubich, W. G., *Geometric Numerical Integration. Structure-Preserving Algorithms for Ordinary Differential Equations*, Springer, second ed., **2004**.
- [147] F. Y. Fraige P. A. Langston, *Adv. Powder Technol.*, **2004**, *15*, 227–245.
- [148] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, K. R. Wilson, *J. Chem. Phys.*, **1982**, *76*, 637–649.
- [149] P. M. Morse, *Phys. Rev.*, **1929**, *34*, 57–64.
- [150] M. Born J. E. Mayer, *Z. Phys.*, **1932**, *75*, 1–18.
- [151] J. E. Lennard-Jones, *Proc. R. Soc. A : Math. Phys. Eng. Sci.*, **1924**, *106*, 463–477.
- [152] R. A. Buckingham, *Proc. R. Soc. A : Math. Phys. Eng. Sci.*, **1938**, *168*, 264–283.
- [153] F. H. Stillinger T. A. Weber, *Phys. Rev. B*, **1985**, *31*, 5262–5271.
- [154] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, M. L. Klein, *J. Chem. Phys.*, **1983**, *79*, 926–935.

- [155] J. L. F. Abascal C. Vega, *J. Chem. Phys.*, **2005**, *123*, 234505.
- [156] S. Habershon, T. E. Markland, D. E. Manolopoulos, *J. Chem. Phys.*, **2009**, *131*, 024501–11.
- [157] M. W. Mahoney W. L. Jorgensen, *J. Chem. Phys.*, **2000**, *112*, 8910–8922.
- [158] B. Thole, *Chem. Phys.*, **1981**, *59*, 341–350.
- [159] C. Burnham, J. Li, S. Xantheas, M. Leslie, *J. Chem. Phys.*, **1999**, *110*, 4566–4581.
- [160] C. Burnham S. S. Xantheas, *J. Chem. Phys.*, **2002**, *116*, 5115.
- [161] C. Burnham S. S. Xantheas, *J. Chem. Phys.*, **2002**, *116*, 1500.
- [162] G. S. Fanourgakis S. S. Xantheas, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*, 4100–4106.
- [163] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, T. P. Straatsma, *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, 6269–6271.
- [164] Y. Wu, H. L. Tepper, G. A. Voth, *J. Chem. Phys.*, **2006**, *124*, 024503.
- [165] F. Paesani, W. Zhang, D. A. Case, T. E. Cheatham, III, G. A. Voth, *J. Chem. Phys.*, **2006**, *125*, 184507–11.
- [166] G. A. Cisneros, K. T. Wikfeldt, L. Ojamäe, J. Lu, Y. Xu, H. Torabifard, A. P. Bartók, G. Csányi, V. Molinero, F. Paesani, *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, 7501–7528.
- [167] W. Cui, F. Li, N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 2943–2951.
- [168] N. Nevins, J.-H. Lii, N. L. Allinger, *J. Comput. Chem.*, **1996**, *17*, 695–729.
- [169] S. L. Mayo, B. D. Olafson, W. A. Goddard, *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*, 8897–8909.
- [170] M. J. Bearpark, M. A. Robb, F. Bernardi, M. Olivucci, *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, *217*, 513–519.
- [171] T. Cleveland C. R. Landis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 6020–6030.
- [172] A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. I. Goddard, W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 10024–10035.
- [173] Z. Peng, C. S. Ewig, M.-J. Hwang, M. Waldman, A. T. Hagler, *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*, 7243–7252.
- [174] W. D. Cornell, P. Cieplak, C. I. Bayly, I. R. Gould, K. M. Merz, D. M. Ferguson, D. C. Spellmeyer, T. Fox, J. W. Caldwell, P. A. Kollman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 5179–5197.
- [175] A. D. J. MacKerell, J. Wiorkiewicz-Kuczera, M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 11946–11975.
- [176] W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, J. Tirado-Rives, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 11225–11236.
- [177] T. A. Halgren, *J. Comput. Chem.*, **1996**, *17*, 490–519.
- [178] H. Hellmann, *Einführung in die Quantenchemie*, Franz Deuticke, **1937**.
- [179] R. P. Feynman, *Phys. Rev.*, **1939**, *56*, 340–343.
- [180] R. Car M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.*, **1985**, *55*, 2471–2474.

- [181] M. Rapacioli, R. Barthel, T. Heine, G. Seifert, *J. Chem. Phys.*, **2007**, *126*, 124103.
- [182] V. Černý, *J. Optim. Theory. Appl.*, **1985**, *45*, 41–51.
- [183] S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt, M. P. Vecchi, *Science*, **1983**, *220*, 671–680.
- [184] Y. Sugita Y. Okamoto, *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, *314*, 141–151.
- [185] Y. Sugita Y. Okamoto, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, *329*, 261–270.
- [186] D. J. Earl M. W. Deem, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**, *7*, 3910–3916.
- [187] H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.*, **1980**, *72*, 2384–2393.
- [188] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, J. R. Haak, *J. Chem. Phys.*, **1984**, *81*, 3684–3690.
- [189] S. Nosé M. L. Klein, *Mol. Phys.*, **1983**, *50*, 1055–1076.
- [190] S. Nosé, *Mol. Phys.*, **1984**, *52*, 255–268.
- [191] S. Nosé, *J. Chem. Phys.*, **1984**, *81*, 511–519.
- [192] W. G. Hoover, *Phys. Rev. A*, **1985**, *31*, 1695–1697.
- [193] G. Bussi M. Parrinello, *Comput. Phys. Commun.*, **2008**, *179*, 26–29.
- [194] G. Bussi, D. Donadio, M. Parrinello, *J. Chem. Phys.*, **2007**, *126*, 014101.
- [195] G. Bussi, T. Zykova-Timan, M. Parrinello, *J. Chem. Phys.*, **2009**, *130*, 074101.
- [196] L. V. Woodcock, *Chem. Phys. Lett.*, **1971**, *10*, 257–261.
- [197] G. J. Martyna, M. L. Klein, M. Tuckerman, *J. Chem. Phys.*, **1992**, *97*, 2635–2643.
- [198] G. Torrie J. Valleau, *J. Comput. Phys.*, **1977**, *23*, 187–199.
- [199] E. M. Müller, A. de Meijere, H. Grubmüller, *J. Chem. Phys.*, **2002**, *116*, 897–905.
- [200] E. Darve A. Pohorille, *J. Chem. Phys.*, **2001**, *115*, 9169–9183.
- [201] A. Laio M. Parrinello, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2002**, *99*, 12562–12566.
- [202] M. Iannuzzi, A. Laio, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.*, **2003**, *90*, 238302.
- [203] U. H. E. Hansmann Y. Okamoto, *J. Comput. Chem.*, **1993**, *14*, 1333–1338.
- [204] U. H. E. Hansmann Y. Okamoto, *J. Comput. Chem.*, **1997**, *18*, 920–933.
- [205] U. H. Hansmann, *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, *281*, 140–150.
- [206] X. Yuan A. N. Cormack, *Comput. Mater. Sci.*, **2002**, *24*, 343–360.
- [207] P. Labastie R. L. Whetten, *Phys. Rev. Lett.*, **1990**, *65*, 1567–1570.
- [208] A. Luzar D. Chandler, *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, *76*, 928–931.
- [209] A. Luzar D. Chandler, *Nature*, **1996**, *379*, 55–57.
- [210] A. Luzar, *J. Chem. Phys.*, **2000**, *113*, 10663–10675.
- [211] S. Balasubramanian, S. Pal, B. Bagchi, *Phys. Rev. Lett.*, **2002**, *89*, 115505.
- [212] V. Ramakrishnan R. Rajagopalan, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, *14*, 12277–12284.
- [213] V. Ramanathan, P. J. Crutzen, J. T. Kiehl, D. Rosenfeld, *Science*, **2001**, *294*, 2119–2124.

- [214] E. K. Bigg, *J. Atmos. Sci.*, **1975**, *32*, 910–917.
- [215] A. W. Hogan, *J. Appl. Meteor.*, **1975**, *14*, 246–249.
- [216] F. Arnold, D. Krankowsky, K. H. Marien, *Nature*, **1977**, *267*, 30–32.
- [217] F. Arnold G. Henschen, *Nature*, **1978**, *275*, 521–522.
- [218] F. Arnold, A. A. Viggiano, H. Schlager, *Nature*, **1982**, *297*, 371–376.
- [219] R. G. Keesee A. W. Castleman, *J. Geophys. Res. D*, **1985**, *90*, 5885–5890.
- [220] A. J. Heymsfield, *J. Atmos. Sci.*, **1986**, *43*, 851–855.
- [221] A. M. Starik, A. M. Savel'ev, N. S. Titova, U. Schumann, *Aeros. Sci. Techn.*, **2002**, *6*, 63–81.
- [222] F. Yu, R. P. Turco, B. Kärcher, F. P. Schröder, *Geophys. Res. Lett.*, **1998**, *25*, 3839–3842.
- [223] M. Kulmala, L. Pirjola, J. M. Makela, *Nature*, **2000**, *404*, 66–69.
- [224] G. E. Shaw, *Atmos. Environ.*, **1989**, *23*, 2841–2846.
- [225] F. Yu R. P. Turco, *J. Geophys. Res. D*, **2001**, *106*, 4797–4814.
- [226] C.-G. Ding, T. Taskila, K. Laasonen, A. Laaksonen, *Chem. Phys.*, **2003**, *287*, 7–19.
- [227] K. S. Carslaw, T. Peter, S. L. Clegg, *Rev. Geophys.*, **1997**, *35*, 125–154.
- [228] T. Koop K. S. Carslaw, *Science*, **1996**, *272*, 1638–1641.
- [229] M. J. Molina, R. Zhang, P. J. Wooldridge, J. R. McMahon, J. E. Kim, H. Y. Chang, K. D. Beyer, *Science*, **1993**, *261*, 1418–1423.
- [230] X.-B. Wang, X. Yang, J. B. Nicholas, L.-S. Wang, *Science*, **2001**, *294*, 1322–1325.
- [231] X.-B. Wang, J. B. Nicholas, L.-S. Wang, *J. Chem. Phys.*, **2000**, *113*, 10837–10840.
- [232] J. Zhou, G. Santambrogio, M. Brümmer, D. T. Moore, L. Wöste, G. Meijer, D. M. Neumark, K. R. Asmis, *J. Chem. Phys.*, **2006**, *125*, 111102.
- [233] M. F. Bush, R. J. Saykally, E. R. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 2220–2221.
- [234] J. T. O'Brien, J. S. Prell, M. F. Bush, E. R. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 8248–8249.
- [235] J. T. O'Brien E. R. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 10228–10236.
- [236] F. Thauay, C. Clavaguera, G. Ohanessian, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, *17*, 25935–25945.
- [237] X. Yang, X.-B. Wang, , L.-S. Wang, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106*, 7607–7616.
- [238] X.-B. Wang, A. P. Sergeeva, J. Yang, X.-P. Xing, A. I. Boldyrev, L.-S. Wang, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, *113*, 5567–5576.
- [239] B. E. Wyslouzil, J. H. Seinfeld, R. C. Flagan, K. Okuyama, *J. Chem. Phys.*, **1991**, *94*, 6842–6850.
- [240] S. M. Ball, D. R. Hanson, F. L. Eisele, P. H. McMurry, *J. Geophys. Res. D*, **1999**, *104*, 23709–23718.

- [241] D. R. Hanson E. R. Lovejoy, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*, 9525–9528.
- [242] T. Berndt, O. Böge, F. Stratmann, J. Heintzenberg, M. Kulmala, *Science*, **2005**, *307*, 698–700.
- [243] T. Berndt, O. Böge, F. Stratmann, *Geophys. Res. Lett.*, **2006**, *33*, L15817.
- [244] T. O. Kim, T. Ishida, M. Adachi, K. Okuyama, J. H. Seinfeld, *Aerosol Sci. Technol.*, **1998**, *29*, 111–125.
- [245] T. Anttila, H. Vehkamäki, I. Napari, M. Kulmala, *Boreal. Env. Res.*, **2005**, *10*, 511–523.
- [246] F. Yu, *J. Geophys. Res. D*, **2006**, *111*, n/a–n/a.
- [247] T. Kurtén, M. Noppel, H. Vehkamäki, M. Salonen, M. Kulmala, *Boreal. Env. Res.*, **2007**, *12*, 431–453.
- [248] C. C. Pye W. W. Rudolph, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *105*, 905–912.
- [249] A. Whitehead, R. Barrios, J. Simons, *J. Chem. Phys.*, **2002**, *116*, 2848–2851.
- [250] R. L. Wong, , E. R. Williams, *J. Phys. Chem. A*, **2003**, *107*, 10976–10983.
- [251] C.-G. Zhan, F. Zheng, D. A. Dixon, *J. Chem. Phys.*, **2003**, *119*, 781–793.
- [252] B. Gao Z.-f. Liu, *J. Chem. Phys.*, **2004**, *121*, 8299–8306.
- [253] B. Gao Z.-f. Liu, *J. Chem. Phys.*, **2005**, *123*, 224302.
- [254] D. S. Lambrecht, G. N. I. Clark, T. Head-Gordon, M. Head-Gordon, *J. Phys. Chem. A*, **2011**, *115*, 11438–11454.
- [255] Q. Wan, L. Spanu, G. Galli, *J. Phys. Chem. B*, **2012**, *116*, 9460–9466.
- [256] N. Mardirossian, D. S. Lambrecht, L. McCaslin, S. S. Xantheas, M. Head-Gordon, *J. Chem. Theory Comput.*, **2013**, *9*, 1368–1380.
- [257] L. C. Smeeton, J. D. Farrell, M. T. Oakley, D. J. Wales, R. L. Johnston, *J. Chem. Theory Comput.*, **2015**, *11*, 2377–2384.
- [258] J. C. Hey, L. C. Smeeton, M. T. Oakley, R. L. Johnston, *J. Phys. Chem. A*, **2016**, *120*, 4008–4015.
- [259] A. R. Bandy J. C. Ianni, *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, 6533–6539.
- [260] H. Arstila, K. Laasonen, A. Laaksonen, *J. Chem. Phys.*, **1998**, *108*, 1031–1039.
- [261] S. Re, Y. Osamura, K. Morokuma, *J. Phys. Chem. A*, **1999**, *103*, 3535–3547.
- [262] C.-G. Ding K. Laasonen, *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, *390*, 307–313.
- [263] Y. Miller, G. M. Chaban, , B. R. Gerber, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*, 6565–6574.
- [264] Y. Miller, , B. R. Gerber, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 9594–9595.
- [265] P. Ren J. W. Ponder, *J. Comput. Chem.*, **2002**, *23*, 1497–1506.
- [266] P. Ren J. W. Ponder, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 5933–5947.
- [267] A. Grossfield, P. Ren, J. W. Ponder, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 15671–15682.
- [268] P. Ren J. W. Ponder, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 13427–13437.

- [269] J. W. Ponder, C. Wu, P. Ren, V. S. Pande, J. D. Chodera, M. J. Schnieders, I. Haque, D. L. Mobley, D. S. Lambrecht, R. A. DiStasio, M. Head-Gordon, G. N. I. Clark, M. E. Johnson, T. Head-Gordon, *J. Phys. Chem. B*, **2010**, *114*, 2549–2564.
- [270] P. Ren, C. Wu, J. W. Ponder, *J. Chem. Theory Comput.*, **2011**, *7*, 3143–3161.
- [271] Y. Shi, Z. Xia, J. Zhang, R. Best, C. Wu, J. W. Ponder, P. Ren, *J. Chem. Theory Comput.*, **2013**, *9*, 4046–4063.
- [272] T. Heine, M. Rapacioli, S. Patchkovskii, J. Frenzel, A. Koster, P. Calaminici, H. A. Duarte, S. Escalante, R. Flores-Moreno, A. Goursot, J. Reveles, D. Salahub, A. Vela, *demonnano*, **2009**.
- [273] A. Simon F. Spiegelman, *Comp. Theor. Chem.*, **2013**, *1021*, 54–61.
- [274] A. Simon F. Spiegelman, *Comp. Theor. Chem.*, **2013**, *1021*, 54–61.
- [275] R. A. Kendall, T. H. Dunning, R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.*, **1992**, *96*, 6796–6806.
- [276] S. Jahangiri, L. Cai, G. H. Peslherbe, *J. Comput. Chem.*, **2014**, *35*, 1707–1715.
- [277] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 5648–5652.
- [278] R. Peverati D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**, *3*, 117–124.
- [279] R. Peverati D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2011**, *2*, 2810–2817.
- [280] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **1980**, *72*, 650–654.
- [281] H. B. Schlegel, J. M. Millam, S. S. Iyengar, G. A. Voth, A. D. Daniels, G. E. Scuseria, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.*, **2001**, *114*, 9758–9763.
- [282] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, **1992**, *97*, 2571–2577.
- [283] F. Weigend R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**, *7*, 3297–3305.
- [284] S. F. Boys F. Bernardi, *Mol. Phys.*, **2002**, *100*, 65–73.
- [285] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian-09 Revision D.01.
- [286] M. R. Hestenes E. Stiefel, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **1952**, *49*, 409–436.
- [287] R. L. Kuczkowski, R. Suenram, F. J. Lovas, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 2561–2566.

- [288] R. Zhang, I. Suh, J. Zhao, D. Zhang, E. C. Fortner, X. Tie, L. T. Molina, M. J. Molina, *Science*, **2004**, *304*, 1487–1490.
- [289] D. J. Wales J. P. K. Doye, *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*, 5111–5116.
- [290] <http://www.france-grilles.fr/accueil/>.
- [291] J. Boulon, I. Braud, S. Zamith, P. Labastie, J.-M. L’Hermite, *J. Chem. Phys.*, **2014**, *140*, 16435.
- [292] S. T. Martin, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 3403–3454.
- [293] M. R. Hoffmann J. O. Edwards, *J. Phys. Chem.*, **1975**, *79*, 2096–2098.
- [294] J. B. Finlayson-Pitts N. J. J. . Pitts, *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*, Academic Press, **2000**.
- [295] H. J. Seinfeld N. S. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics : From Air Pollution to Climate Change*, Wiley, second ed., **2006**.
- [296] T. M. Scot, S. Dara, T. M. Luisa, J. M. Mario, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*, 5307–5313.
- [297] M. L. Clapp, R. F. Niedziela, L. J. Richwine, T. Dransfield, R. E. Miller, D. R. Worsnop, *J. Geophys. Res. D*, **1997**, *102*, 8899–8907.
- [298] A. K. Bertram, D. D. Patterson, J. J. Sloan, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 2376–2383.
- [299] S. E. Anthony, R. T. Tisdale, R. S. Disselkamp, M. A. Tolbert, J. C. Wilson, *Geophys. Res. Lett.*, **1995**, *22*, 1105–1108.
- [300] A. M. Middlebrook, L. T. Iraci, L. S. McNeill, B. G. Koehler, M. A. Wilson, O. W. Saastad, M. A. Tolbert, D. R. Hanson, *J. Geophys. Res. D*, **1993**, *98*, 20473–20481.
- [301] R. Zhang, P. J. Wooldridge, J. P. D. Abbatt, M. J. Molina, *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 7351–7358.
- [302] T. Ohtake, *Tellus B*, **2011**, *45*.
- [303] R. Zhang, M.-T. Leu, L. F. Keyser, *J. Geophys. Res. D*, **1995**, *100*, 18845–18854.
- [304] K. L. Carleton, D. M. Sonnenfroh, W. T. Rawlins, B. E. Wyslouzil, S. Arnold, *J. Geophys. Res. D*, **1997**, *102*, 6025–6033.
- [305] D. G. Imre, J. Xu, A. C. Tridico, *Geophys. Res. Lett.*, **1997**, *24*, 69–72.
- [306] O. Hülsmann W. Biltz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1934**, *218*, 369–378.
- [307] C. M. Gable, H. F. Betz, S. H. Maron, *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, *72*, 1445–1448.
- [308] P. J. Wooldridge, R. Zhang, M. J. Molina, *J. Geophys. Res. D*, **1995**, *100*, 1389–1396.
- [309] M. L. Clapp, D. R. Worsnop, R. E. Miller, *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 6317–6326.
- [310] S. Saito I. Ohmine, *J. Chem. Phys.*, **1994**, *101*, 6063–6075.
- [311] J.-L. Kuo M. L. Klein, *J. Chem. Phys.*, **2005**, *122*, 024516.
- [312] N. J. Singh, M. Park, S. K. Min, S. B. Suh, K. S. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 3795–3800.
- [313] J. Douady, F. Calvo, F. Spiegelman, *Eur. Phys. J. D*, **2009**, *52*, 47–50.

- [314] M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, T. Frauenheim, S. Suhai, G. Seifert, *Phys. Rev. B*, **1998**, *58*, 7260–7268.
- [315] M. Elstner, T. Frauenheim, E. Kaxiras, G. Seifert, S. Suhai, *Phys. Status Solidi B*, **2000**, *217*, 357–376.
- [316] C. H. Cho, S. Singh, G. W. Robinson, *J. Chem. Phys.*, **1997**, *107*, 7979–7988.
- [317] G. W. Robinson, C. H. Cho, J. Urquidi, *J. Chem. Phys.*, **1999**, *111*, 698–702.
- [318] H. E. Stanley, S. V. Buldyrev, M. Canpolat, O. Mishima, M. R. Sadr-Lahijany, A. Scala, F. W. Starr, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, *2*, 1551–1558.
- [319] J. R. Errington P. G. Debenedetti, *Nature*, **2001**, *409*, 318–321.
- [320] C. A. Angell, *Science*, **2008**, *319*, 582–587.
- [321] G. Pallares, M. El Mekki Azouzi, M. A. Gonzalez, J. L. Aragonés, J. L. F. Abascal, C. Valeriani, F. Caupin, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2014**, *111*, 7936–7941.
- [322] F. Perakis, L. D. Marco, A. Shalit, F. Tang, Z. R. Kann, T. D. Kühne, R. Torre, M. Bonn, Y. Nagata, *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, 7590–7607.
- [323] J. Teixeira, M. C. Bellissent-Funel, S. H. Chen, B. Dorner, *Phys. Rev. Lett.*, **1985**, *54*, 2681–2683.
- [324] A. K. Soper M. A. Ricci, *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, *84*, 2881–2884.
- [325] S. Cervený, F. Mallamace, J. Swenson, M. Vogel, L. Xu, *Chem. Rev.*, **2016**, pp. –.
- [326] M. Sprik, J. Hutter, M. Parrinello, *J. Chem. Phys.*, **1996**, *105*, 1142–1152.
- [327] P. L. Silvestrelli M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.*, **1999**, *82*, 3308–3311.
- [328] J. C. Grossman, E. Schwegler, E. W. Draeger, F. Gygi, G. Galli, *J. Chem. Phys.*, **2004**, *120*, 300–311.
- [329] B. Chen, I. Ivanov, M. L. Klein, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.*, **2003**, *91*, 215503.
- [330] R. Ramirez, T. Lopez-Ciudad, P. K. P, D. Marx, *J. Chem. Phys.*, **2004**, *121*, 3973–3983.
- [331] I.-F. W. Kuo, C. J. Mundy, M. J. McGrath, J. I. Siepmann, J. VandeVondele, M. Sprik, J. Hutter, B. Chen, M. L. Klein, F. Mohamed, M. Krack, M. Parrinello, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 12990–12998.
- [332] J. VandeVondele, F. Mohamed, M. Krack, J. Hutter, M. Sprik, M. Parrinello, *J. Chem. Phys.*, **2005**, *122*, 014515.
- [333] T. Todorova, A. P. Seitsonen, J. Hutter, I.-F. W. Kuo, C. J. Mundy, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 3685–3691.
- [334] H.-S. Lee M. E. Tuckerman, *J. Chem. Phys.*, **2006**, *125*, 154507.
- [335] M. Guidon, F. Schiffmann, J. Hutter, J. VandeVondele, *J. Chem. Phys.*, **2008**, *128*, 214104.
- [336] J. A. Morrone R. Car, *Phys. Rev. Lett.*, **2008**, *101*, 017801.
- [337] I.-C. Lin, A. P. Seitsonen, M. D. Coutinho-Neto, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, *J. Phys. Chem. B*, **2009**, *113*, 1127–1131.

- [338] C. Zhang, D. Donadio, G. Galli, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, *1*, 1398–1402.
- [339] R. Jonchiere, A. P. Seitsonen, G. Ferlat, A. M. Saitta, R. Vuilleumier, *J. Chem. Phys.*, **2011**, *135*.
- [340] C. Zhang, J. Wu, G. Galli, F. Gygi, *J. Chem. Theory Comput.*, **2011**, *7*, 3054–3061.
- [341] C. Zhang, D. Donadio, F. Gygi, G. Galli, *J. Chem. Theory Comput.*, **2011**, *7*, 1443–1449.
- [342] A. Møgelhøj, A. K. Kelkkanen, K. T. Wikfeldt, J. Schiøtz, J. J. Mortensen, L. G. M. Pettersson, B. I. Lundqvist, K. W. Jacobsen, A. Nilsson, J. K. Nørskov, *J. Phys. Chem. B*, **2011**, *115*, 14149–14160.
- [343] D. Laage, G. Stirnemann, F. Sterpone, J. T. Hynes, *Acc. Chem. Res.*, **2011**, *45*, 53–62.
- [344] M. Heyden, J. Sun, H. Forbert, G. Mathias, M. Havenith, D. Marx, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**, pp. 2135–2140.
- [345] M. Ceriotti, J. Cuny, M. Parrinello, D. E. Manolopoulos, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2013**, *110*, 15591–15596.
- [346] T. D. Kühne R. Z. Khaliullin, *Nat. Commun.*, **2013**, *4*, 1450.
- [347] A. A. Hassanali, J. Cuny, V. Verdolino, M. Parrinello, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, **2014**, *372*.
- [348] S. Fritsch, R. Potestio, D. Donadio, K. Kremer, *J. Chem. Theory Comput.*, **2014**, *10*, 816–824.
- [349] R. A. DiStasio, B. Santra, Z. Li, X. Wu, R. Car, *J. Chem. Phys.*, **2014**, *141*, 084502.
- [350] M. J. Gillan, D. Alfè, A. Michaelides, *J. Chem. Phys.*, **2016**, *144*, 130901.
- [351] P. Gasparotto, A. A. Hassanali, M. Ceriotti, *J. Chem. Theory Comput.*, **2016**, *12*, 1953–1964.
- [352] K. Liu, M. G. Brown, C. Carter, R. J. Saykally, J. K. Gregory, D. C. Clary, *Nature*, **1996**, *381*, 501–503.
- [353] K. Liu, J. D. Cruzan, R. J. Saykally, *Science*, **1996**, *271*, 929–933.
- [354] J. K. Gregory, D. C. Clary, K. Liu, M. G. Brown, R. J. Saykally, *Science*, **1997**, *275*, 814–817.
- [355] F. N. Keutsch R. J. Saykally, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2001**, *98*, 10533–10540.
- [356] R. J. Saykally D. J. Wales, *Science*, **2012**, *336*, 814–815.
- [357] M. Miyazaki, A. Fujii, T. Ebata, N. Mikami, *Science*, **2004**, *304*, 1134–1137.
- [358] J.-W. Shin, N. I. Hammer, E. G. Diken, M. A. Johnson, R. S. Walters, T. D. Jaeger, M. A. Duncan, R. A. Christie, K. D. Jordan, *Science*, **2004**, *304*, 1137–1140.
- [359] K. Mizuse, A. Fujii, N. Mikami, *J. Chem. Phys.*, **2007**, *126*, 231101.
- [360] G. E. Douberly, R. S. Walters, J. Cui, K. D. Jordan, M. A. Duncan, *J. Phys. Chem. A*, **2010**, *114*, 4570–4579.
- [361] C. Duan, M. Wei, D. Guo, C. He, Q. Meng, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 3321–3330.

- [362] K. Mizuse, N. Mikami, A. Fujii, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 10119–10122.
- [363] W. H. Robertson, E. G. Diken, E. A. Price, J.-W. Shin, M. A. Johnson, *Science*, **2003**, *299*, 1367–1372.
- [364] C. Chaudhuri, Y. S. Wang, J. C. Jiang, L. Y. T., C. H. C., N.-S. G., *Mol. Phys.*, **2001**, *99*, 1161–1173.
- [365] J. R. Roscioli, E. G. Diken, M. A. Johnson, S. Horvath, A. B. McCoy, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*, 4943–4952.
- [366] N. I. Hammer, J. R. Roscioli, J. C. Bopp, J. M. Headrick, M. A. Johnson, *J. Chem. Phys.*, **2005**, *123*, 244311.
- [367] K. R. Asmis, G. Santambrogio, J. Zhou, E. Garand, J. Headrick, D. Goebbert, M. A. Johnson, D. M. Neumark, *J. Chem. Phys.*, **2007**, *126*, 191105.
- [368] J. R. Roscioli, N. I. Hammer, M. A. Johnson, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*, 7517–7520.
- [369] J. R. Roscioli M. A. Johnson, *J. Chem. Phys.*, **2007**, *126*, 024307–5.
- [370] L. Ma, K. Majer, F. Chiro, B. von Issendorff, *J. Chem. Phys.*, **2009**, *131*, 144303.
- [371] T. L. Guasco, B. M. Elliott, M. A. Johnson, J. Ding, K. D. Jordan, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, *1*, 2396–2401.
- [372] F. Garczarek K. Gerwert, *Nature*, **2006**, *439*, 109–112.
- [373] D. Marx, *ChemPhysChem*, **2006**, *7*, 1848–1870.
- [374] H.-C. Chang, C.-C. Wu, J.-L. Kuo, *Int. Rev. Phys. Chem.*, **2005**, *24*, 553–578.
- [375] C.-C. Wu, C.-K. Lin, H.-C. Chang, J.-C. Jiang, J.-L. Kuo, M. L. Klein, *J. Chem. Phys.*, **2005**, *122*, 074315.
- [376] K. Hansen, P. U. Andersson, E. Uggerud, *J. Chem. Phys.*, **2009**, *131*, 124303.
- [377] M. P. Hodges D. J. Wales, *Chem Phys Lett*, **2000**, *324*, 279–288.
- [378] S. S. Iyengar, M. K. Petersen, T. J. F. Day, C. J. Burnham, V. E. Teige, G. A. Voth, *J. Chem. Phys.*, **2005**, *123*, 084309.
- [379] T. S. Zwier, *Science*, **2004**, *304*, 1119–1120.
- [380] M. Schmidt B. von Issendorff, *J. Chem. Phys.*, **2012**, *136*, 164307.
- [381] S. Zamith, F. Chiro, J.-M. L’Hermite, *Europhys. Lett.*, **2010**, *92*, 13004.
- [382] L. Ojamäe, I. Shavitt, S. J. Singer, *J. Chem. Phys.*, **1998**, *109*, 5547–5564.
- [383] J. Li, T. Zhu, C. Cramer, D. Truhlar, *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, 1820–1831.
- [384] H. Yu Q. Cui, *J. Chem. Phys.*, **2007**, *127*, 234504.
- [385] F. Chiro, P. Feiden, S. Zamith, P. Labastie, J.-M. L’Hermite, *J Chem Phys*, **2008**, *129*, 164514.
- [386] A. Bankura, A. Karmakar, V. Carnevale, A. Chandra, M. L. Klein, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 29401–29411.
- [387] P. J. Steinhardt, D. R. Nelson, M. Ronchetti, *Phys. Rev. B*, **1983**, *28*, 784–805.

- [388] R. E. Kozack P. C. Jordan, *J. Chem. Phys.*, **1992**, *96*, 3131–3136.
- [389] M. C. Festou, H. U. Keller, H. A. Weaver, *COMETS II*, The University of Arizona Press (Tucson) in collaboration with the Lunar and Planetary Institute (Houston), **2004**.
- [390] E. Churchwell, A. Witzel, W. Huchtmeier, I. Pauliny-Toth, J. Roland, W. Sieber, *A.&A.*, **1977**, *54*, 969–971.
- [391] R. I. Thompson, M. J. Lebofsky, G. H. Rieke, *Astrophys. J.*, **1978**, *222*, L49–L53.
- [392] W. A. Schutte, A. G. G. Tielens, S. A. Sandford, *Astrophys. J.*, **1991**, *382*, 523–529.
- [393] R. J. A. Grim, F. Baas, J. M. Greenberg, T. R. Geballe, W. Schutte, *A.&A.*, **1991**, *243*, 473–477.
- [394] M. A. Cordiner, M. Y. Palmer, C. A. Nixon, P. G. J. Irwin, N. A. Teanby, S. B. Charnley, M. J. Mumma, Z. M. Kisiel, J. Serigano, Y.-J. Kuan, Y.-L. Chuang, K.-S. Wang, *Astrophys. J. Lett.*, **2015**, *800*, L14.
- [395] R. I. Kaiser, *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 1309–1358.
- [396] E. Herbst, *Chem. Soc. Rev.*, **2001**, *30*, 168–176.
- [397] E. Herbst E. F. Van Dishoeck, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, **2009**, *47*, 427–480.
- [398] R. Schulz, M. Hilchenbach, Y. Langevin, J. Kissel, J. Silen, C. Briois, C. Engrand, K. Hornung, D. Baklouti, A. Bardyn, H. Cottin, H. Fischer, N. Fray, M. Godard, H. Lehto, L. Le Roy, S. Merouane, F.-R. Orthous-Daunay, J. Paquette, J. Ryno, S. Siljestrom, O. Stenzel, L. Thirkell, K. Varmuza, B. Zaprudin, *Nature*, **2015**, *518*, 216–218.
- [399] F. Goesmann, H. Rosenbauer, J. H. Bredehöft, M. Cabane, P. Ehrenfreund, T. Gautier, C. Giri, H. Krüger, L. Le Roy, A. J. MacDermott, S. McKenna-Lawlor, U. J. Meierhenrich, G. M. M. n. Caro, F. Raulin, R. Roll, A. Steele, H. Steininger, R. Sternberg, C. Szopa, W. Thiemann, S. Ulamec, *Science*, **2015**, *349*, aab0689.
- [400] I. P. Wright, S. Sheridan, S. J. Barber, G. H. Morgan, D. J. Andrews, A. D. Morse, *Science*, **2015**, *349*, aab0673.
- [401] T. Spohn, J. Knollenberg, A. J. Ball, M. Banaszekiewicz, J. Benkhoff, M. Grott, J. Grygorczuk, C. Hüttig, A. Hagermann, G. Kargl, E. Kaufmann, N. Kömle, E. Kührt, K. J. Kosacki, W. Marczewski, I. Pelivan, R. Schrödter, K. Seiferlin, *Science*, **2015**, *349*, aab0464.
- [402] R. A. Loomis, L. I. Cleaves, K. I. Öberg, V. V. Guzman, S. M. Andrews, *Astrophys. J. Lett.*, **2015**, *809*, L25–L29.
- [403] J. Kalvāns, *Astrophys. J.*, **2015**, *806*, 196.
- [404] D. C. Lis, G. A. Blake, E. Herbst, *Astrochemistry : Recent Successes and Current Challenges*, Cambridge University Press, first ed., **2006**.
- [405] A. G. G. M. Tielens, A. T. Tokunaga, T. R. Geballe, F. Baas, *Astrophys. J.*, **1991**, *381*, 181–199.
- [406] J. Crovisier, *Farad. Discuss.*, **1998**, *109*, 437–452.
- [407] N. Watanabe, T. Shiraki, A. Kouchi, *Astrophys. J. Lett.*, **2003**, *588*, L121–L124.

- [408] N. Watanabe, A. Nagaoka, H. Hidaka, T. Shiraki, T. Chigai, A. Kouchi, *Planet. Space Sci.*, **2006**, *54*, 1107–1114.
- [409] H. Hidaka, N. Miyauchi, A. Kouchi, N. Watanabe, *Chem. Phys. Lett.*, **2008**, *456*, 36–40.
- [410] H. Y. Wang, J. A. Eyre, L. M. Dorfman, *J. Chem. Phys.*, **1973**, *59*, 5199–5200.
- [411] T. P. M. Goumans, A. Wander, C. Catlow, A. Richard, W. A. Brown, *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, **2007**, *382*, 1829–1832.
- [412] K. Hiraoka, N. Ohashi, Y. Kihara, K. Yamamoto, T. Sato, A. Yamashita, *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, *229*, 408–414.
- [413] K. Hiraoka, T. Sato, S. Sato, N. Sogoshi, T. Yokoyama, H. Takashima, S. Kitagawa, *Astrophys. J.*, **2002**, *577*, 265–270.
- [414] C. Pirim, L. Krim, C. Laffon, P. Parent, F. Pauzat, J. Pilmé, Y. Ellinger, *J. Phys. Chem. A*, **2010**, *114*, 3320–3328.
- [415] N. Watanabe A. Kouchi, *Astrophys. J. Lett.*, **2002**, *571*, L173–L176.
- [416] C. Pirim L. Krim, *Chem. Phys.*, **2011**, *380*, 67–76.
- [417] D. E. Woon, *Astrophys. J.*, **2002**, *569*, 541–548.
- [418] Q. Cao, S. Berski, M. Räsänen, Z. Latajka, L. Khriachtchev, *J. Phys. Chem. A*, **2013**, *117*, 4385–4393.
- [419] D. E. Woon, *J. Chem. Phys.*, **1996**, *105*, 9921–9926.
- [420] A. Rimola, V. Taquet, P. Ugliengo, N. Balucani, C. Ceccarelli, *A.&A.*, **2014**, *572*, A70.
- [421] P. S. Peters, D. Duflot, A. Faure, C. Kahane, C. Ceccarelli, L. Wiesenfeld, C. Toubin, *J. Phys. Chem. A*, **2011**, *115*, 8983–8989.
- [422] A. Zanchet, B. Bussery-Honvault, P. Honvault, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*, 12017–12025.
- [423] P. R. Schreiner, H. P. Reisenauer, F. C. Pickard IV, A. C. Simmonett, W. D. Allen, E. Matyus, A. G. Csaszar, *Nature*, **2008**, *453*, 906–909.
- [424] K. I. Öberg, *Chem. Rev.*, **2016**, pp. 9631–9663.
- [425] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **1988**, *37*, 785–789.
- [426] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.*, **1980**, *58*, 1200–1211.
- [427] A. F. A. Vilela, P. R. P. Barreto, R. Gargano, C. R. M. Cunha, *Chem. Phys. Lett.*, **2006**, *427*, 29–34.
- [428] R. J. Wheatley A. H. Harvey, *J. Chem. Phys.*, **2009**, *131*, 154305.
- [429] D. Yaron, K. I. Peterson, D. Zolanz, W. Klemperer, F. J. Lovas, R. D. Suenram, *J. Chem. Phys.*, **1990**, *92*, 7095–7109.
- [430] J. Sadlej V. Buch, *J. Chem. Phys.*, **1994**, *100*, 4272–4283.
- [431] G. F. Adams, G. D. Bent, G. D. Purvis, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **1979**, *71*, 3697–3702.
- [432] A. V. Marenich J. E. Boggs, *J. Phys. Chem. A*, **2003**, *107*, 2343–2350.

Abstract

Water clusters constitute an important class of chemical species due to their central role in many physico-chemical and biological processes, in particular, atmospheric processes. Their physical and chemical properties are particularly sensitive to size and finite-temperature effects, which makes them particularly difficult to characterize experimentally. This thesis focused on the theoretical investigation of the structural, dynamical and thermodynamical properties as well as on the reactivity of various water clusters with the aim to implement appropriate modeling tools to enable a more detailed description of these systems. To do so, we used the parallel-tempering molecular dynamics approach that was coupled with calculations of energies and gradients carried out by the Self-Consistent-Charge Density-Functional based Tight-Binding (SCC-DFTB) method.

Three main areas were addressed during the work. In the first part, a detailed analysis of the structure of water clusters $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$ and $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{SO}_4$ with $n=1-20$ is performed. This study highlights the influence of the nature of the sulfur impurity on the hydrogen bond network of these species.

The second part of this thesis focuses on the study of the “solid-liquid” phase transition in various water clusters. In addition to the sulfur-containing water clusters mentioned above, we also investigated protonated water clusters containing from 19 to 23 water molecules. To better understand the phase transition mechanism, we considered various structural changes associated with the transition, such as the evolution of the distributions of intermolecular angles and the evolution of the number of molecular rings in the cluster. We also characterized the phase transition through dynamical indicators such as the crossover frequency of the excess proton.

The last part of this thesis is devoted to the study of the influence of small water clusters (from 1 to 10 water molecules) on the recombination reaction between the H atom and the CO molecule. This reaction is the first step in the formation of simple oxygenated organic molecules in the interstellar medium. It is therefore of particular interest. Due to the analysis of collisional dynamics between H and CO and the calculation of effective reaction cross sections we showed that the presence of water molecules plays an important role in the HCO radical formation.

Keywords : molecular aggregates, molecular dynamics, quantum chemistry, SCC-DFTB, finite-temperature effects, protonated aggregates

Résumé de la thèse

Les agrégats de molécules d'eau constituent une classe d'espèces chimiques importante du fait de leur rôle central dans de nombreux processus physico-chimiques et biologiques terrestres, en particulier, les processus atmosphériques. Leurs propriétés physiques et chimiques sont particulièrement sensibles aux effets de taille et aux effets de température, ce qui les rend particulièrement difficile à caractériser expérimentalement. Ainsi, mes travaux de thèse ont porté sur l'étude théorique des propriétés structurales, dynamiques et thermodynamiques ainsi que sur la réactivité de divers agrégats de molécules d'eau avec pour objectif de mettre en place des outils de modélisation adaptés, permettant une description plus fine de ces systèmes. Pour cela, nous avons utilisé des approches de dynamique moléculaire de type "parallel-tempering" qui ont été couplées avec des calculs d'énergie et de gradient réalisés par la méthode Self-Consistent-Charge Density-Functional based Tight-Binding (SCC-DFTB).

Trois grands volets ont été abordés au cours de ces travaux. Dans la première partie, l'analyse détaillée des structures des agrégats d'eau $(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}$ et $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{SO}_4$ avec $n=1-20$ est présentée. Nous avons mis en évidence l'influence de la nature de l'impureté soufrée sur le réseau de liaisons hydrogène de ces agrégats.

La deuxième partie de cette thèse porte sur l'étude de la transition de phase "solide-liquide" dans divers agrégats de molécules d'eau. En plus des agrégats soufrés évoqués ci-dessus, nous avons également étudié des agrégats d'eau protonés contenant de 19 à 23 molécules d'eau. Pour mieux comprendre le mécanisme de transition de phase, nous avons considéré divers changements structuraux associés à la transition tels que l'évolution des distributions d'angles intermoléculaires et l'évolution du nombre de cycles de molécules dans l'agrégat. Nous avons également caractérisé la transition de phase au travers d'indicateurs dynamiques tels que la fréquence de transfert du proton en excès.

La dernière partie de cette thèse est consacrée à l'étude de l'influence de petits agrégats d'eau (allant de 1 à 10 molécules d'eau) sur la réaction de recombinaison entre l'atome H et la molécule CO. Cette réaction est la première étape de formation des molécules organiques oxygénées simples dans le milieu interstellaire. Elle présente donc un intérêt particulier. Grâce à l'analyse de dynamiques collisionnelles entre H et CO ainsi qu'au calcul de sections efficaces de réaction, nous avons montré que la présence des molécules d'eau joue un rôle important dans le processus de formation du radical HCO.

Mots clefs : agrégats moléculaires, dynamique moléculaire, chimie quantique, SCC-DFTB, effets de température, agrégats protonés