



**HAL**  
open science

# Modélisation à l'échelle moléculaire des aérosols carbonés dans la troposphère

Bastien Radola

► **To cite this version:**

Bastien Radola. Modélisation à l'échelle moléculaire des aérosols carbonés dans la troposphère. Astrophysique [astro-ph]. Université Bourgogne Franche-Comté, 2017. Français. NNT : 2017UBFCD080 . tel-01862615

**HAL Id: tel-01862615**

**<https://theses.hal.science/tel-01862615>**

Submitted on 27 Aug 2018

**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 de doctorat de l'Université Bourgogne Franche-Comté  
préparée à l'Institut UTINAM UMR 6213**

École doctorale Carnot-Pasteur

Doctorat de physique

par

**Bastien RADOLA**

---

# **Modélisation à l'échelle moléculaire des aérosols carbonés dans la troposphère**

---

Thèse soutenue à Besançon le 27 octobre 2017

**Composition du jury :**

Dominique BILLY	Directrice de recherche CNRS (Paris sud)	Présidente
Céline TOUBIN	Professeure des Universités (Lille)	Rapportrice
Véronique RIFFAULT	Professeure de l'Institut Mines-Télécom (Douai)	Rapportrice
François-Xavier OUF	Chercheur IRSN (Saclay)	Examineur
Sylvain PICAUD	Directeur de recherche CNRS (Besançon)	Directeur de thèse
Ludovic MARTIN-GONDRE	Maître de conférences (Besançon)	Codirecteur de thèse
Delphine VARDANEGA	Maître de conférences (Besançon)	Invitée
Jean-Claude RAYEZ	Professeur des Universités émérite (Bordeaux)	Invité



# Remerciements

*Je voudrais adresser mes remerciements les plus sincères à toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de cette thèse, ainsi qu'à tous ceux qui ont fait de ces trois années une expérience riche et agréable.*

*Tout d'abord, j'aimerais exprimer ma profonde reconnaissance à mes directeurs de thèse, Sylvain Picaud et Ludovic Martin-Gondre, qui m'ont accordé leur confiance et m'ont donné la chance de vivre cette expérience. Merci à eux pour leur patience, leur bienveillance, leurs conseils avisés, leurs grandes qualités scientifiques et humaines en général, et le temps qu'ils m'ont accordé durant ces trois années.*

*Je souhaiterais également remercier Jean-Claude Rayez pour son importante contribution à ce travail, et pour m'avoir guidé à travers les arcanes de la chimie quantique avec sa grande érudition et son enthousiasme communicatif. Je le remercie, ainsi que Marie-Thérèse Rayez, pour leur accueil à Bordeaux et pour le temps qu'ils m'ont accordé afin de m'initier à plusieurs méthodes de simulation.*

*Je tiens également à remercier Delphine Vardanega, qui a beaucoup contribué à ce travail et avec qui j'ai eu le plaisir de partager un bureau pendant la dernière année de ma thèse. Son support, sa gentillesse et ses conseils m'ont été très précieux.*

*Durant cette thèse, j'ai pu collaborer avec François-Xavier Ouf que je remercie chaleureusement d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse. Un grand merci à lui et à Laura de nous avoir accueilli, moi et Balázs, sur le site du CEA à Saclay afin de nous montrer leurs méthodes expérimentales. De tels échanges entre expérimentateurs et modélisateurs sont très instructifs.*

*J'ai également pu collaborer avec Pál Jedlovszky, que je remercie pour son accueil à Budapest et pour m'avoir initié aux calculs de Monte-Carlo grand canonique.*

*Mes remerciements à Dominique Billy pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse, ainsi qu'à Céline Toubin et Véronique Riffault pour avoir réalisé une lecture critique approfondie de ce présent mémoire.*

*Évidemment, ces trois années n'auraient pas été aussi agréables sans la présence de mes collègues et amis doctorants : Carlos, Balázs, Djé, Saad, Antoine, Guillaume, Thibault, Timothée,*

## REMERCIEMENTS

---

*Nicolas, Daniel, sans oublier Séverine, Vincent et les autres. Une pensée particulière à Balázs qui m'a fait découvrir ce beau pays qu'est la Hongrie, à Djé dont nos parcours se sont suivis depuis notre première année de licence à Besançon, à Saad et notre passion partagée pour le metal, même si nos goûts en ce domaine sont très souvent orthogonaux, à Guillaume et nos discussions sur l'Histoire... Merci pour ces bons moments passés ensemble.*

*J'en profite également pour remercier l'intégralité des membres du laboratoire, pour les moments que j'ai pu partager avec eux pendant ces trois années. Je remercie en particulier Carole pour avoir pris en charge les aspects administratifs de ma thèse, en particulier dans la gestion des déplacements que j'ai eu à effectuer.*

*Enfin, je ne saurais clore ces remerciements sans évoquer ma famille, mes parents et ma sœur, pour leur soutien sans faille durant toutes ces années. Je leur dois tant que de simples remerciements paraissent bien dérisoires...*

# Table des matières

<b>Liste des figures</b>	<b>vii</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>xi</b>
<b>1 Introduction</b>	<b>1</b>
1.1 Quelques axes importants de la recherche en physico-chimie atmosphérique	2
1.2 Les travaux conduits précédemment à Besançon . . . . .	3
1.3 Mes travaux de thèse . . . . .	4
<b>2 Les aérosols carbonés et le climat</b>	<b>7</b>
2.1 Impact des aérosols sur le climat . . . . .	9
2.1.1 Balance énergétique terrestre et forçage radiatif . . . . .	9
2.1.2 Mécanismes de l'action des aérosols sur le climat . . . . .	13
2.2 Les aérosols carbonés . . . . .	14
2.2.1 Sources . . . . .	14
2.2.2 Les aérosols organiques . . . . .	15
2.2.3 Les suies . . . . .	20
<b>3 Méthodes de simulation moléculaire</b>	<b>27</b>
3.1 Méthodes classiques . . . . .	28
3.1.1 Dynamique moléculaire classique . . . . .	29
3.1.2 Monte-Carlo . . . . .	33
3.1.3 Modèles d'interactions interatomiques . . . . .	34
3.2 Méthodes quantiques . . . . .	38
3.2.1 Problème général . . . . .	38

---

3.2.2	Méthode Hartree-Fock . . . . .	40
3.2.3	Théorie de la fonctionnelle de la densité . . . . .	43
3.2.4	Bases de fonctions . . . . .	46
3.2.5	Dynamique moléculaire <i>ab initio</i> . . . . .	48
<b>4</b>	<b>Simulation d'aérosols organiques en interaction avec des molécules d'eau</b>	<b>51</b>
4.1	Étude structurale d'agrégats d'acide carboxylique et d'eau : méthodologie	52
4.1.1	Conduite des simulations . . . . .	52
4.1.2	Méthodes d'analyse . . . . .	54
4.2	Influence de la taille de la chaîne alkyle : acide acétique ou propionique .	56
4.2.1	Détails des simulations . . . . .	56
4.2.2	Résultats et discussion . . . . .	59
4.2.3	Dépendance des résultats sur les paramètres et la méthodologie de simulation . . . . .	68
4.2.4	Comparaison avec le cas des acides oxalique, malonique et formique	70
4.2.5	Vers des acides monocarboxyliques lourds : cas de l'acide butyrique	72
4.3	Influence d'un mélange binaire : acides formique et acétique . . . . .	73
4.3.1	Détails des simulations . . . . .	75
4.3.2	Résultats et discussion . . . . .	77
4.4	Caractérisation de l'interface aérosol-gaz . . . . .	80
4.5	Dynamique interne des agrégats . . . . .	82
4.6	Conclusion . . . . .	87
<b>5</b>	<b>Étude de l'adsorption de composés chlorés et d'eau à la surface de suies</b>	<b>89</b>
5.1	Modèles de la surface des suies . . . . .	90
5.2	Adsorption de chlore atomique sur des HAP . . . . .	93
5.2.1	Optimisation des structures . . . . .	93
5.2.2	Approche statique : caractérisation des puits d'adsorption . . . . .	99
5.3	Réactivité du chlorure d'hydrogène sur des HAP avec défaut . . . . .	100
5.3.1	Optimisation des structures . . . . .	101
5.3.2	Étude dynamique . . . . .	108
5.3.3	Étude de la répartition des charges partielles . . . . .	116

5.4	Adsorption de dichlore sur un HAP avec défaut . . . . .	117
5.5	Adsorption d'eau sur la lacune chlorée d'un HAP . . . . .	121
5.6	Conclusion . . . . .	124
<b>6</b>	<b>Conclusion</b>	<b>127</b>
6.1	Résumé des résultats obtenus . . . . .	127
6.2	Perspectives . . . . .	128
	<b>Bibliographie</b>	<b>133</b>





# Liste des figures

2.1	Schéma représentant les différents mécanismes de la balance énergétique terrestre, accompagnés des valeurs de flux correspondantes exprimées en $W/m^2$ , repris du quatrième rapport d'évaluation du GIEC. <sup>[28]</sup> . . . . .	10
2.2	Détail des composantes du forçage radiatif en 2011 par rapport à 1750, repris du cinquième rapport d'évaluation du GIEC. <sup>[29]</sup> . . . . .	12
2.3	Schéma représentant les différents effets des aérosols sur le climat, repris du quatrième rapport d'évaluation du GIEC. <sup>[33]</sup> . . . . .	13
2.4	Clichés issus de simulations de dynamique moléculaire d'aérosols aqueux recouverts d'acides dicarboxyliques de deux types différents, repris de Ma et al. <sup>[58]</sup> . . . . .	18
2.5	Clichés issus de simulations de dynamique moléculaire montrant les étapes successives de la formation d'aérosols composés d'eau (en bleu), d'un alcanane (en vert), d'ions sulfate (en rouge) et d'ions ammonium (en orange), repris de Karadima et al. <sup>[62]</sup> À noter la présence dans la phase gaz de diazote (en jaune) et de dioxygène (en marron), représentant l'air. . . . .	19
2.6	Images obtenues par microscopie électronique en transmission d'un agrégat de suie complet (a) ainsi que des détails de la structure d'une sphérule de suie (b), reprises de Demirdjian et al. <sup>[75]</sup> . . . . .	21
2.7	Représentation schématique de plans graphitiques présents à l'intérieur (a) et en surface (b) de particules de suie, reprise de Parent et al. <sup>[80]</sup> Le carbone est représenté en bleu, l'hydrogène en blanc, l'oxygène en rouge et le soufre en jaune. . . . .	22
3.1	Schéma 2D d'une boîte de simulation avec conditions aux bords périodiques.	31
3.2	Schémas illustrant les différents types d'interactions interatomiques, à savoir les forces de Coulomb et de dispersion-répulsion (a), la vibration des liaisons (b) ainsi que la torsion des angles (c) et des dièdres (d). . . . .	36

3.3	Schéma des approximations successives de la méthode Hartree-Fock sur les énergies électroniques, avec $E_{\text{HF}}$ la limite HF, $E_{\text{corr}}$ l'énergie de corrélation, $E_{\text{rel}}$ la correction relativiste, $E_0$ l'énergie de l'état fondamental et $E(N_b)$ la valeur obtenue par itérations successives de la méthode Hartree-Fock-Roothaan avec une base de fonctions de taille $N_b$ . À noter que les valeurs des énergies $E_{\text{corr}}$ et $E_{\text{rel}}$ ont été volontairement surestimées afin que le schéma soit plus lisible. Figure inspirée d'un cours de J.-C. Rayez. . . . .	42
4.1	Clichés d'agrégats composés d'acide acétique et d'eau tels qu'on les obtient à la fin des simulations de production. Les molécules d'acide sont représentées avec le carbone en vert, l'oxygène en rouge et l'hydrogène en blanc. Les molécules d'eau sont quant à elles entièrement en bleu. . . . .	60
4.2	Clichés d'agrégats composés d'acide propionique et d'eau. . . . .	60
4.3	Profils de densité de l'acide acétique (ace) et de l'eau (w) pour deux systèmes de ratio eau-acide 6:1 et deux températures différentes. Les groupes méthyle ( $\text{CH}_3$ ) et carboxyle ( $\text{COOH}$ ) de l'acide acétique sont séparés sur deux courbes différentes. . . . .	61
4.4	Profils de densité de l'acide propionique (pro) et de l'eau pour quatre systèmes de deux ratios eau-acide et deux températures différentes. De même que pour la figure 4.3, les parties éthyle ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ) et carboxyle ( $\text{COOH}$ ) de l'acide propionique sont représentées sur deux courbes séparées. . . . .	61
4.5	Distributions de la taille des <i>clusters</i> de molécules d'acide acétique et d'eau pour quatre systèmes de deux ratios eau-acide et deux températures différentes. . . . .	62
4.6	Distributions des énergies d'interactions au sein des agrégats d'acide acétique et d'eau pour quatre systèmes de deux ratios eau-acide et deux températures différentes. . . . .	63
4.7	Distributions du nombre de liaisons hydrogène au sein des agrégats d'acide acétique et d'eau pour quatre systèmes de deux ratios eau-acide et deux températures différentes. . . . .	64
4.8	Évolution de la taille moyenne des <i>clusters</i> d'acide acétique et propionique en fonction de la température et du nombre de molécules d'eau. . . . .	64
4.9	Dépendance de la taille moyenne des <i>clusters</i> d'acide acétique en fonction du temps d'équilibration (a) et de la méthodologie employée ou des paramètres de simulation utilisés (b). . . . .	67
4.10	Clichés d'agrégats d'acide butyrique et d'eau. . . . .	73
4.11	Profils de densité de l'acide butyrique (but) et de l'eau (w) pour quatre systèmes de deux ratios eau-acide et deux températures différentes. Les groupes alkyle ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ ) et carboxyle ( $\text{COOH}$ ) de l'acide butyrique sont séparés sur deux courbes différentes. . . . .	74

4.12	Clichés d'agrégats mixtes composés d'acide formique, d'acide acétique et d'eau. . . . .	78
4.13	Profils de densité de l'acide formique (for), de l'acide acétique (ace) et de l'eau (w) pour quatre systèmes de deux ratios eau-acide et deux températures différentes. Les groupes méthyle (CH <sub>3</sub> ) et carboxyle (COOH) de l'acide acétique sont séparés sur deux courbes différentes. . . . .	79
4.14	Évolution de la taille moyenne des <i>clusters</i> d'acide formique et acétique en fonction de la température et du nombre de molécules d'eau. . . . .	79
4.15	Représentation des boules sondes utilisées pour caractériser l'interface des agrégats eau-acide. . . . .	81
4.16	Taux de couverture de molécules d'acide pour les aérosols mixtes d'acides formique et acétique, en fonction de la température et du taux d'humidité. . . . .	82
4.17	Fonctions d'autocorrélation orientationnelle pour les trois molécules composant les agrégats mixtes d'acides formique et acétique, à trois températures et trois ratios eau-acide différents, identifiés respectivement par le style du tracé et la couleur. . . . .	84
4.18	Fonctions d'autocorrélation orientationnelle pour des agrégats non mixtes d'acide formique ou acétique. Les trois valeurs de température sont différenciées par le style du tracé, les espèces chimiques analysées par la couleur. . . . .	86
5.1	Clichés des différents HAP utilisés dans ce travail pour représenter la surface de suies. Les deux molécules de gauche sont sans défaut, les deux de droite possèdent des lacunes structurales. Les atomes de carbone sont représentés en noir et les atomes d'hydrogène en blanc. . . . .	92
5.2	Clichés du C <sub>79</sub> H <sub>22</sub> optimisé par calcul DFT, où l'on voit nettement la distorsion de Jahn-Teller avec la liaison pendante et le cycle pentagonal qui en résultent. . . . .	94
5.3	Clichés des structures obtenues par optimisation de la géométrie d'un HAP mis en présence d'un atome de chlore, représenté en vert. . . . .	97
5.4	Puits d'adsorption du chlore atomique sur le C <sub>24</sub> H <sub>11</sub> (a) et le C <sub>80</sub> H <sub>22</sub> (b), en fonction de la méthode utilisée et, dans le cas du C <sub>80</sub> H <sub>22</sub> (b), du site de physisorption : <i>top</i> (C), <i>bridge</i> (C-C) ou <i>hexagon</i> (cycle benzénique). . . . .	100
5.5	Structures D (a) et G (b) du C <sub>79</sub> H <sub>22</sub> + HCl. . . . .	103
5.6	Structures supplémentaires du C <sub>79</sub> H <sub>22</sub> + HCl obtenues par des calculs semi-empiriques AM1. . . . .	104
5.7	Chemins détaillés entre les structures G, G', D et D', obtenus par des calculs de chaîne en AM1. On notera que l'on obtient sur ces graphes deux valeurs différentes pour l'enthalpie de formation de Cl-C2. En effet, la convergence de cette structure n'est pas complète dans le calcul de chaîne G' → D, d'où une énergie plus haute que celle répertoriée dans le tableau 5.3 et affichée sur le chemin G → D'. . . . .	106

---

5.8	Schéma de la position initiale du HCl par rapport au $C_{79}H_{22}$ . L'origine du repère est placée sur le barycentre G du HCl, l'axe z se plaçant sur la droite reliant G au carbone à la liaison pendante du $C_{79}H_{22}$ . L'angle entre l'axe H-Cl (pointillés bleus) et l'axe z est noté $\theta$ . L'angle entre la projection de l'axe H-Cl sur le plan $(x, y)$ (pointillés gris) et l'axe x est noté $\phi$ . La vitesse initiale du HCl est dirigée selon l'axe z dans le sens négatif. . . . .	110
5.9	Cliché de la structure N du système $C_{79}H_{22} + HCl$ , nouvellement obtenue par des calculs AIMD. . . . .	115
5.10	Schémas de la répartition des charges partielles pour les structures G et D avec les méthodes de Mulliken et NBO, les calculs étant réalisés avec B3LYP/6-311G(d,p). Les atomes neutres sont en blanc, tandis que les nuances de rouge représentent les charges négatives et les nuances de bleu les charges positives. . . . .	118
5.11	Schémas de la répartition des charges partielles calculées par l'analyse Mulliken pour la structure D en faisant varier la base d'orbitales atomiques (a) et la fonctionnelle (b), à comparer avec la figure 5.10c. . . . .	119
5.12	Clichés des différentes structures obtenues pour le système $C_{79}H_{22} + Cl_2$ . .	120
5.13	Clichés du $C_{79}H_{23}Cl$ de type G mis en présence de molécules d'eau, dont le nombre $n$ varie de 1 à 6. . . . .	123
5.14	Comparaison des énergies d'adsorption par molécule d'eau des structures chlorées G et D de type $C_{79}H_{23}Cl$ avec celles de systèmes analogues oxygénés.	124

# Liste des tableaux

4.1	Paramètres des potentiels de Coulomb et de Lennard-Jones pour l'acide acétique (a), l'acide propionique (b) et l'eau (c). . . . .	58
4.2	Paramètres du modèle TIP4P. . . . .	69
4.3	Valeurs des rapports O:C et de l'état d'oxydation moyen du carbone $\overline{OS_C}$ pour les différentes molécules organiques prises en compte dans nos simulations. . . . .	72
4.4	Paramètres des potentiels de Coulomb et de Lennard-Jones pour l'acide formique (a), l'acide acétique (b) et l'eau (c). . . . .	76
5.1	Énergies de référence $E_0$ des systèmes HAP + Cl, données en eV et classées par système et par méthode utilisée pour le traitement du spin et de la dispersion. . . . .	95
5.2	Énergies d'adsorption $E$ et distances $d_{C-Cl}$ entre le chlore adsorbé et le carbone le plus proche dans le cas de la configuration la plus stable, pour divers HAP et plusieurs méthodes de traitement du spin et de la dispersion. Les données entre parenthèses pour les HAP sans défaut correspondent aux états de physisorption C3. . . . .	98
5.3	Enthalpies de formation obtenues en AM1 et énergies d'adsorption obtenues en DFT/HF pour les structures singulets du système $C_{79}H_{22} + HCl$ . La base de fonctions d'onde utilisée pour les calculs DFT est la 6-31G(d,p), sauf pour les résultats notés entre parenthèses, obtenus avec la 6-311G(d,p), et pour les calculs PBE, réalisés avec une base d'ondes planes. . . . .	103
5.4	Énergies d'adsorption pour les structures triplets du système $C_{79}H_{22} + HCl$ . Les énergies des structures singulets correspondantes sont rappelées dans la dernière colonne, pour comparaison. . . . .	108
5.5	Résultats de l'étude dynamique de l'adsorption de HCl sur $C_{79}H_{22}$ à une température de surface de $T = 0$ K, où $t_r$ est le temps mis par le système pour atteindre sa structure finale. Les temps $t_f$ , la durée totale de la simulation, et $t_{sim}$ , le temps de calcul consommé, sont donnés pour indication. . . . .	112

5.6	Résultats de l'étude dynamique de l'adsorption de HCl sur $C_{79}H_{22}$ à une température de surface de $T = 100$ K. . . . .	113
5.7	Résultats de l'étude dynamique de l'adsorption de HCl sur $C_{79}H_{22}$ à une température de surface de $T = 200$ K. . . . .	113
5.8	Résultats complémentaires de l'étude dynamique de l'adsorption de HCl sur $C_{79}H_{22}$ à une température de surface de $T = 0$ K, en faisant varier également les angles et le point d'incidence; ce dernier étant dénoté P1 pour le carbone à la liaison pendante et P2 pour le centre de la lacune. Tous les calculs sont réalisés avec le schéma NSP sans prise en compte de la dispersion (NSP/-). . . . .	115
5.9	Énergies d'adsorption pour les structures du système $C_{79}H_{22} + Cl_2$ . . . . .	119
5.10	Énergies d'adsorption de molécules d'eau sur la structure G du $C_{79}H_{23}Cl$ . . . . .	122

# Chapitre 1

## Introduction

**M**ON travail de thèse concerne la modélisation, à l'échelle atomique, des aérosols carbonés dans la troposphère. Il s'inscrit dans une thématique développée depuis quelques années à Besançon et qui vise à modéliser à la fois les particules de suie émises par les processus de combustion et, plus récemment, les aérosols organiques secondaires, avec un intérêt particulier pour la compréhension des mécanismes d'interaction entre ces particules et les molécules d'eau environnantes. On notera dès à présent que le terme « aérosol carboné » englobe dans ce travail à la fois le carbone organique et le carbone suie, par commodité de langage.

Mon travail a principalement reposé sur l'utilisation des méthodes usuelles de la dynamique moléculaire couplé à l'utilisation soit de champs de force classiques pour décrire les interactions entre espèces moléculaires considérées, soit des méthodes de la chimie quantique lorsqu'il s'est agi de décrire des processus réactifs. Il a été réalisé sous la direction de Sylvain Picaud et le co-encadrement de Ludovic Martin-Gondre de l'Institut UTINAM de l'Université de Franche-Comté. J'ai également grandement bénéficié de l'aide et des conseils de Delphine Vardanega de l'Institut UTINAM, et de Jean-Claude Rayez et Marie-Thérèse Rayez, professeurs émérites à l'ISM (Bordeaux). L'application aux particules de suie a été plus spécifiquement impulsée au sein du GDR Suie par un projet collaboratif avec François-Xavier Ouf, de l'IRSN (Saclay).

L'un des objectifs principaux de mon travail de thèse a été de montrer comment les approches à l'échelle moléculaire peuvent être utiles à une meilleure compréhension des propriétés hydrophiles et hygroscopiques des particules atmosphériques, qu'il s'agisse des aérosols organiques secondaires dont le rôle comme noyaux de nucléation pour les gouttelettes d'eau ou les particules de glace dans les nuages pose encore de nos jours beaucoup de questions, ou de la problématique de l'interaction entre les molécules d'eau



et les particules de suie formées en situation d'incendie industriel, dans un milieu riche en espèces chlorées issues de la combustion des matières plastiques.

Ce premier chapitre vise par conséquent, en guise d'introduction, à positionner mon travail de thèse dans le contexte des approches développées à Besançon depuis quelques années et à présenter au lecteur le plan des travaux que j'ai menés pendant ces trois années de thèse.

## 1.1 Quelques axes importants de la recherche en physico-chimie atmosphérique

Alors qu'une grande partie des travaux de recherche en chimie de l'atmosphère concerne la réactivité en phase gazeuse pour laquelle la connaissance des mécanismes réactionnels s'est grandement accrue ces dernières années,<sup>[1-3]</sup> il est aujourd'hui clairement établi que des processus hétérogènes participent également de façon non négligeable au devenir chimique de nombreuses espèces.<sup>[4]</sup> L'influence des particules solides ou liquides sur la physico-chimie de l'atmosphère fait désormais l'objet de nombreuses études, avec un focus particulier sur l'impact que ces particules peuvent avoir sur les évolutions climatiques d'une part<sup>[5,6]</sup> et sur les processus biologiques et la santé d'autre part.<sup>[7]</sup> Ainsi, l'aérosol atmosphérique, dans son sens le plus large, non seulement de particules en suspension dans l'atmosphère mais également de particules en interaction avec la phase gaz environnante, est devenu un axe de recherche à part entière, mobilisant de nombreuses équipes dans le monde et faisant intervenir tous les champs disciplinaires des sciences dites « dures », de la chimie à la biologie en passant par la climatologie.

Outre les particules de glace constituant les nuages de haute altitude et les gouttelettes d'eau liquide dans les nuages de plus basse altitude, \* on trouve parmi les particules atmosphériques aussi bien des poussières d'origine minérale (silicates provenant de l'érosion des roches, poussières désertiques, débris volcaniques, émissions industrielles de cimenteries, plâtreries, constructions urbaines, etc.) que des aérosols marins et des aérosols organiques résultant principalement de processus pyrolytiques (émissions industrielles, automobiles et domestiques, incinération d'ordures, feux de forêts, etc.).<sup>[8]</sup> Ces aérosols organiques peuvent être soit des particules primaires résultant de l'agrégation de molécules organiques complexes et peu volatiles, soit des aérosols secondaires constitués de molécules organiques elles-mêmes issues de processus chimiques et photochimiques

---

\*. Ces particules d'eau n'entrent pas *stricto sensu* dans la catégorie « aérosols » pour les chercheurs en sciences atmosphériques, l'eau étant un composé très majoritaire par rapport aux autres sources de particules.

complexes.<sup>[9]</sup> Ainsi, les acides carboxyliques et dicarboxyliques comptent parmi les constituants principaux de ces aérosols organiques secondaires.<sup>[10,11]</sup> Les suies constituent enfin un autre type de particules solides provenant directement de processus de combustion incomplète dans les moteurs ou dans les incendies. D'une manière générale, leur constitution peut être assimilée à un noyau carboné à tendance graphitique<sup>[12]</sup> sur lequel peut se trouver un dépôt organique.<sup>[13]</sup>

## 1.2 Les travaux conduits précédemment à Besançon

Les travaux consacrés à la modélisation des interfaces gaz–solide dans l'atmosphère ont débuté à Besançon il y a une vingtaine d'années, par l'étude de l'interaction entre polluants atmosphériques et surfaces de glace. Ils se sont ensuite étendus à l'étude des suies émises par les processus de combustion en abordant la problématique de l'impact des caractéristiques physico-chimiques des suies sur l'adsorption de molécules d'eau (thèses de Barbara Collignon<sup>[14]</sup> puis de Mohamed Oubal<sup>[15]</sup> pour ce qui concerne les défauts chimiques présents sur les suies et thèses de Franck Moulin<sup>[16]</sup> et de György Hantal<sup>[17]</sup> pour ce qui concerne les caractéristiques morphologiques, en particulier la porosité, des particules de suie). Ces travaux, qui ont nécessité la mise en œuvre aussi bien de méthodes statistiques (dynamique moléculaire classique et Monte-Carlo dans l'ensemble grand canonique) que d'approches quantiques (Hartree-Fock, théorie de la fonctionnelle de la densité) ont été à l'origine de collaborations avec d'autres groupes de théoriciens, en particulier Jean-Claude et Marie-Thérèse Rayez (Bordeaux) et Pál Jedlovsky (Budapest, Eger) qui continuent encore aujourd'hui et dont le présent travail a pu bénéficier. Puis ce sont les propriétés optiques des suies qui ont été modélisées, avec l'objectif de faire le lien entre caractéristiques atomiques des particules primaires et réponse optique des suies (thèse de Carlos García Fernández<sup>[18]</sup>). Ce travail a été développé dans le cadre d'une collaboration avec Michel Devel (Institut FEMTO-ST, Besançon). À chaque fois, des contacts étroits ont été noués avec des équipes expérimentales afin de pouvoir examiner la pertinence des approches théoriques utilisées, à partir de la comparaison entre les résultats des calculs et ceux des mesures.

Plus récemment, l'équipe bisontine s'est tournée vers la modélisation des aérosols organiques et de leur capacité à servir ou non de noyaux de condensation pour les molécules d'eau avec, comme dans les études précédentes, toujours l'idée d'utiliser une description à l'échelle moléculaire des systèmes considérés pour apporter des éléments permettant une meilleure compréhension des propriétés macroscopiques de ces aérosols. Il s'agit donc de modéliser, avec une complexité croissante, des aérosols par des agrégats de quelques centaines de molécules, dont le comportement est caractérisé par la dynamique

moléculaire, en fonction du degré d'humidité et dans une grande plage de températures impliquant celles qui sont caractéristiques de la troposphère. La faisabilité d'une telle approche a été démontrée lors de la fin de thèse de Maria Darvas<sup>[19]</sup> et cette thématique a été renforcée au laboratoire par le recrutement de Delphine Vardanega sur un poste de maître de conférences en 2015. Dans un premier temps, les travaux bisontins sur les aérosols se sont focalisés sur les acides carboxyliques, avec l'objectif de réaliser une étude systématique des molécules les plus simples (typiquement jusqu'à une dizaine d'atomes de carbone) afin d'en déduire, le cas échéant, de possibles grandes tendances et conforter ou non certaines hypothèses de la littérature, comme par exemple l'influence du rapport O:C sur les propriétés hygroscopiques.<sup>[20]</sup>

### 1.3 Mes travaux de thèse

Les aérosols peuvent influencer la haute troposphère de manière directe, par leurs propriétés radiatives (impact sur le climat) et leur affinité sélective pour telle ou telle espèce (modifications de la physico-chimie atmosphérique par apparition de processus hétérogènes à la surface des suies), ou de manière indirecte par leur capacité à servir de noyaux de condensation pour la formation des nuages.<sup>[21,22]</sup> Mon travail de thèse a eu pour objectif principal d'apporter des éléments nouveaux dans la compréhension et la quantification de cet effet indirect sur le climat.

Suite à ma formation aux méthodes numériques, en particulier la dynamique moléculaire, au sein du Master Physique et Physique Numérique (P2N) à Besançon, j'ai contacté Sylvain Picaud pour faire mon stage de M2 au sein de l'Institut UTINAM sur un sujet en lien avec la problématique atmosphérique. Ma bonne connaissance des méthodes de dynamique moléculaire et mon goût pour la programmation ont conduit Sylvain Picaud à me proposer de travailler sur la modélisation des aérosols dans le cadre du stage de M2 puis à proposer ma candidature pour un contrat doctoral au sein de l'école doctorale Carnot-Pasteur, afin de poursuivre les premiers travaux engagés sur la modélisation du comportement d'agrégats d'acide formique et d'acide acétique dans différentes conditions d'humidité, représentées par un nombre croissant de molécules d'eau dans le système simulé. J'ai ainsi complètement caractérisé le cas de l'acide acétique puis répété le même type d'études pour des agrégats de molécules d'acide propionique et butyrique, de façon à illustrer l'effet de la longueur de la chaîne carbonée sur les propriétés hygroscopiques de l'aérosol organique. Puis, je me suis intéressé au comportement de particules mixtes, composées d'un mélange de molécules d'acides différents, en simulant des agrégats formés par un mélange équimolaire de molécules d'acide formique et d'acide acétique.

Dans le même temps, des contacts pris avec François-Xavier Ouf dans le cadre du GDR SUIE, m'ont amené à travailler sur la problématique de l'hygroscopicité des suies émises en situation d'incendie industriel, dans un milieu riche en espèces chlorées issues de la combustion des plastiques. Ce projet, qui a fait l'objet d'un financement spécifique du GDR SUIE en tant que projet collaboratif, m'a conduit à étudier la problématique de la réactivité d'agrégats carbonés (modélisant la surface d'une particule primaire de suie) vis-à-vis de l'atome Cl et de la molécule HCl, puis à caractériser l'influence de la présence de chlore sur les propriétés hydrophiles de la suie. Dans ce cadre, j'ai grandement bénéficié de l'aide de Jean-Claude et Marie-Thérèse Rayez qui m'ont introduit aux méthodes de la chimie quantique, semi-empiriques, DFT et *ab initio*, et à l'utilisation des codes AMPAC et GAUSSIAN, ainsi que de l'expertise de Ludovic Martin-Gondre pour ce qui concerne la dynamique moléculaire *ab initio* et l'utilisation du code VASP. Dans le cadre d'un travail commun avec Balázs Fábíán, étudiant hongrois en co-tutelle internationale de thèse au laboratoire, j'ai aussi pu me familiariser avec la méthode de Monte-Carlo grand canonique en utilisant le code MMC. Cette dernière étude n'est encore pour le moment qu'au stade préliminaire.

Ce mémoire de thèse se compose de 6 chapitres. Les objectifs de mon travail de recherche sont présentés dans le présent chapitre, alors que le chapitre 2 contient des éléments utiles sur la problématique des aérosols atmosphériques, afin de replacer mon travail de thèse dans son contexte. Le chapitre 3 présente quelques considérations sur le cœur des méthodes numériques employées, afin de donner au lecteur une information suffisamment complète pour comprendre les applications développées dans mon travail de thèse, sans avoir à se rapporter aux ouvrages généraux publiés dans la littérature. Les chapitres suivants sont relatifs aux travaux proprement dits, dans lesquels une présentation en français du travail réalisé précède, le cas échéant, les articles publiés dans des revues internationales.

Les chapitres 4 et 5 sont ainsi consacrés à différentes applications de ces méthodes numériques à la modélisation des aérosols à l'échelle moléculaire. Un intérêt particulier est donné à l'étude de l'interaction entre ces aérosols et les molécules d'eau environnantes de façon à mieux caractériser les propriétés hygroscopiques des nanoparticules considérées. Trois articles ont d'ores et déjà été publiés sur mon travail de thèse : deux consacrés aux aérosols organiques et un troisième consacré aux surfaces de suie. Le premier article, paru dans *The Journal of Physical Chemistry B*, considère le cas de la modélisation d'aérosols organiques par des agrégats de quelques centaines de molécules d'acide acétique ou d'acide propionique, dont le comportement a été étudié dans une large gamme de température, en fonction du taux d'humidité relative. Un article étendant cette étude au cas de l'acide butyrique est en cours de rédaction et les résultats correspondants sont donc également

présentés dans ce mémoire.

L'article publié dans *The Journal of Physical Chemistry C* franchit une étape supplémentaire dans la modélisation des aérosols en s'intéressant à l'étude, par dynamique moléculaire, du comportement d'un agrégat composé, non plus d'une seule espèce organique, mais d'un mélange équimolaire de molécules d'acide formique et d'acide acétique. Dans cet article, le comportement de l'aérosol est caractérisé en fonction de la température et du nombre de molécules d'eau en contact avec l'agrégat de molécules organiques.

L'article publié dans *Chemical Physics* est quant à lui consacré à la modélisation des interactions entre espèces chlorées (Cl et HCl) et surfaces de suie, dans le cadre d'une collaboration avec le groupe de F.-X. Ouf. Il s'agit de mieux comprendre la problématique du transport des espèces chlorées par les suies en situation d'incendies industriels et d'étudier les propriétés hygroscopiques des aérosols ainsi formés. Ces travaux, initialement réalisés en collaboration avec C. García Fernández alors en fin de thèse, ont été poursuivis en utilisant notamment des méthodes quantiques de dynamique moléculaire. Les résultats obtenus, présentés dans ce mémoire, font là aussi l'objet d'un article en cours de rédaction.

Enfin, le chapitre 6 contient une conclusion de ces travaux et les perspectives qu'ils offrent pour une extension de ces modèles vers d'autres problématiques d'actualité concernant la chimie de l'atmosphère.

## Chapitre 2

# Les aérosols carbonés et le climat

L'ATMOSPHÈRE terrestre est la couche de gaz entourant la Terre. Initialement formée de grandes quantités de diazote ( $N_2$ ), de dioxyde de carbone ( $CO_2$ ) et de vapeur d'eau ( $H_2O$ ) émises par l'intense activité volcanique de la Terre au tout début de son histoire, sa composition a évolué via de multiples mécanismes (formation des océans, sédimentation, photosynthèse, ...) pour donner de nos jours un mélange dominé par 78,1 % de diazote ( $N_2$ ), 21,0 % de dioxygène ( $O_2$ ) et 0,9 % d'argon (Ar), les autres gaz n'étant présents qu'à l'état de traces.<sup>[23-25]</sup>

L'atmosphère se structure en plusieurs couches de propriétés différentes, de moins en moins denses avec l'augmentation de l'altitude. Si la haute atmosphère, au-delà de 50 km d'altitude, joue un rôle majeur, en particulier dans le blocage de rayons nocifs pour le vivant tels que les rayons cosmiques, X et  $\gamma$ , le siège des événements météorologiques est la basse atmosphère, qui en interagissant avec les sols, les océans, la cryosphère, la biosphère et le rayonnement solaire incident détermine le climat. Elle se compose de deux couches dont la plus basse, dans laquelle une partie de la biosphère s'épanouit, est la troposphère, caractérisée par un gradient de température négatif avec l'altitude et un mélange vertical rapide. À elle seule, cette couche représente 80 % de la masse totale de l'atmosphère. Elle est séparée de la stratosphère par la tropopause, qui se situe à une altitude variable selon les saisons et la latitude, pouvant descendre jusqu'à 8 km aux pôles et monter jusqu'à 16 km à l'équateur. À l'inverse de la troposphère, la stratosphère présente un gradient de température positif avec l'altitude, dû à une forte concentration en ozone ( $O_3$ ) qui absorbe les rayons UV, ainsi qu'un mélange vertical lent.

Outre sa composition gazeuse, l'atmosphère charrie de grandes quantités de particules solides ou liquides en suspension dans l'air, que l'on nomme aérosols. Pour être tout à fait

précis, ce terme est le plus souvent réservé aux particules qui ne sont pas des hydrométéores (gouttelettes d'eau et cristaux de glace). Il existe une grande diversité d'aérosols, que l'on peut classer selon leur taille, allant de 1 nm à 100 µm, ou selon leur composition chimique : sels marins, poussières minérales, pollens, aérosols organiques, suies, aérosols nitrés et soufrés, etc. Ils sont émis dans l'atmosphère par des mécanismes tout aussi divers, à la fois naturels et anthropiques, tels que les feux de biomasse, le vent, les éruptions volcaniques, la combustion d'énergies fossiles, les activités industrielles, etc. À ces aérosols primaires, appelés ainsi car ils sont émis directement dans l'atmosphère sous la forme de particules, s'ajoutent des composés de faible volatilité, dits précurseurs d'aérosols, qui une fois émis subissent dans l'atmosphère des processus physico-chimiques amenant à la création de particules dites secondaires. Les puits d'aérosols sont quant à eux moins variés : ils se déposent sur la surface de la Terre soit par dépôt sec, ou sédimentation, soit par dépôt humide, provoqué par les pluies. Les concentrations en aérosols sont donc très variables spatialement et temporellement, en fonction de la présence de sources particulières ainsi que des conditions météorologiques, affectant à la fois l'émission, le transport et le dépôt. Elles ont également tendance à diminuer avec l'altitude, les aérosols étant émis en majorité depuis la surface. Cependant, les éruptions volcaniques et le trafic aérien injectent des particules directement dans la haute troposphère et la stratosphère où, en l'absence de puits, elles peuvent rester sur de plus longues durées. Typiquement, le cycle de vie d'un aérosol stratosphérique s'étale ainsi sur une durée de 6 mois à 2 ans, contre quelques heures à plusieurs semaines seulement dans la troposphère.<sup>[8,24]</sup>

La complexité du système atmosphérique et de sa réponse aux facteurs extérieurs implique une grande variabilité temporelle et spatiale des conditions météorologiques. À des échelles de temps et d'espace beaucoup plus grandes, les moyennes de ces propriétés météorologiques constituent le climat. Il est bien connu aujourd'hui que si celui-ci a été relativement stable depuis le dernier âge glaciaire, il y a 10 000 ans, jusqu'à la première révolution industrielle du milieu du XVIII<sup>e</sup> siècle, \* les activités anthropiques l'ont fait entrer dans une nouvelle période de changements, caractérisés par leur rapidité. Si le rôle dans la machinerie climatique de certains gaz présents dans l'atmosphère à l'état de traces, que l'on nomme collectivement gaz à effet de serre (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, ...), est désormais bien connu, celui des aérosols est plus complexe. Ceci est dû d'une part à leur grande variabilité temporelle et spatiale déjà évoquée, mais aussi à leur grande diversité d'action, avec des effets directs et indirects aux conséquences nombreuses et encore mal comprises. Enfin, les aérosols constituent un lieu privilégié pour les réactions hétérogènes gaz-particules, ce

---

\*. Cette stabilité climatique sur 10 000 ans est à relativiser, considérant par exemple l'existence de l'optimum médiéval autour de l'an mil et du petit âge glaciaire qui a suivi. Cependant, l'intensité de ces changements est sans commune mesure avec la fin du dernier âge glaciaire et le réchauffement climatique actuel.

qui peut conduire à un impact supplémentaire sur le climat en influençant la concentration en oxydants atmosphériques.<sup>[4,26]</sup>

Hormis leur rôle en climatologie, les particules atmosphériques ont également un impact sur la santé publique, par le transport d'agents pathogènes mais aussi par leur toxicité intrinsèque comme dans le cas des résidus de combustion de type suies, associée à une petite taille leur permettant *a priori* de pénétrer profondément le système respiratoire.<sup>[7,8]</sup> Ainsi, l'exposition à ces aérosols semble être responsable d'une augmentation notable des risques d'affections respiratoires et, dans une moindre mesure, cardiovasculaires.<sup>[27]</sup> Toutefois, cette problématique sortant clairement du contexte physico-chimique de mon travail de thèse, je ne développerai pas plus ce point dans la suite dans ce chapitre.

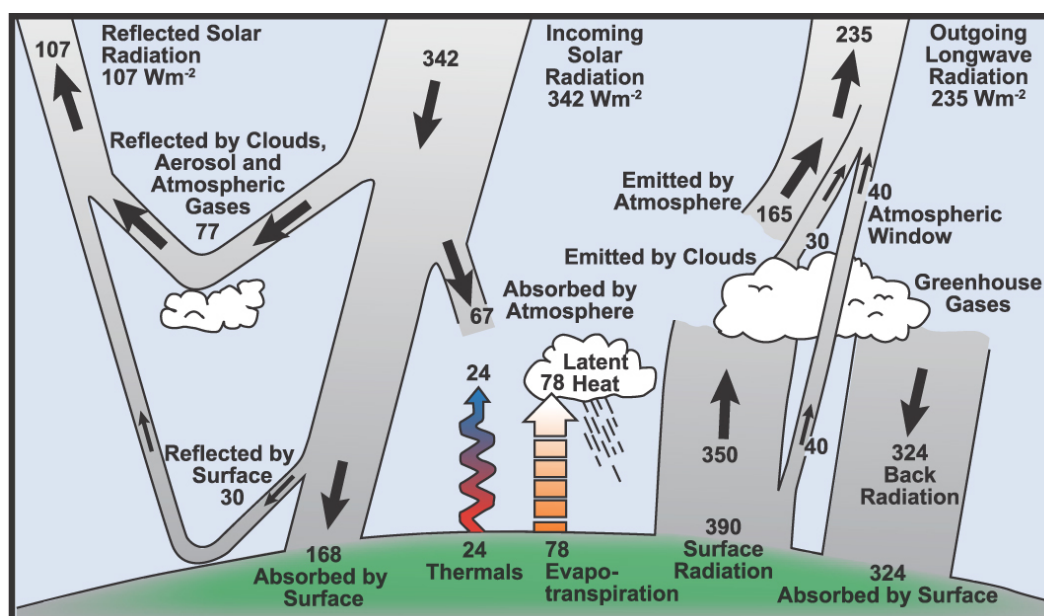
## 2.1 Impact des aérosols sur le climat

Afin de comprendre le rôle des aérosols dans l'évolution climatique, il est nécessaire d'introduire des éléments de climatologie concernant le bilan énergétique terrestre. En effet, l'atmosphère peut être décrite comme un système ouvert en interaction avec la surface terrestre et la biosphère pour ce qui est du transfert de matière, et avec le rayonnement solaire en ce qui concerne l'énergie. Ce rayonnement, reçu inégalement selon la géolocalisation et les cycles saisonnier et journalier, constitue le moteur du système atmosphérique, et la balance entre l'énergie reçue et l'énergie renvoyée dans l'espace détermine le sens global de l'évolution du climat, vers un refroidissement ou au contraire un réchauffement.

### 2.1.1 Balance énergétique terrestre et forçage radiatif

La balance énergétique terrestre peut donc être affectée de deux manières. D'une part, le Soleil est soumis à des cycles d'activité qui se traduisent par des changements d'intensité du rayonnement reçu par la Terre. D'autre part, la réponse du système Terre à ce rayonnement solaire modifie la fraction d'énergie rejetée dans l'espace par divers mécanismes, comme on peut le voir sur le schéma synthétique de la figure 2.1. Ainsi, le flux solaire reçu sur Terre atteint en moyenne la valeur de  $342 \text{ W/m}^2$ .<sup>[28]</sup> Une partie de ce flux est directement réfléchi par l'atmosphère et renvoyé dans l'espace sous l'action des gaz, des aérosols et des nuages, ce qui constitue en tout un flux de  $77 \text{ W/m}^2$ . Une autre partie est réfléchi par le sol, pour  $30 \text{ W/m}^2$  supplémentaires. Ceci constitue l'albédo terrestre, qui est la fraction de l'énergie réfléchi sur l'énergie incidente, valant donc environ 30%. Des  $235 \text{ W/m}^2$  effectivement transmis, 67 sont absorbés par les gaz et les





**Figure 2.1** – Schéma représentant les différents mécanismes de la balance énergétique terrestre, accompagnés des valeurs de flux correspondantes exprimées en  $W/m^2$ , repris du quatrième rapport d'évaluation du GIEC.<sup>[28]</sup>

aérosols atmosphériques, dont une fraction non négligeable correspond au rayonnement UV absorbé par l'ozone stratosphérique (environ 3 % de l'énergie solaire incidente), tandis que le reste ( $168 W/m^2$ ) est absorbé par la surface. En retour, la Terre agit comme un corps noir et émet un rayonnement de  $390 W/m^2$  qui se situe en grande partie dans le domaine infrarouge. Ce rayonnement est absorbé par l'atmosphère, et en particulier par les gaz dits à effet de serre, et réémis dans toutes les directions. Au final, la balance énergétique globale atteint un équilibre et permet à la Terre de conserver une température moyenne de 288 K.<sup>[23]</sup> À noter que sans effet de serre, qui permet de conserver dans le système Terre une part de l'énergie émise par la surface, la balance énergétique terrestre ne serait à l'équilibre que si le flux émis était équivalent au flux transmis, soit  $235 W/m^2$ , ce qui correspond d'après la loi de Stefan-Boltzmann à une température d'équilibre de 255 K. Cette différence de 33 K permet notamment à la Terre de faire coexister l'eau sous ses trois états et d'abriter la vie.

Comme nous venons de le voir, cet équilibre dépend de nombreux facteurs et peut être affecté de multiples manières. Une éruption volcanique de type plinien, par exemple, injecte via son panache éruptif de grandes quantités de cendres et d'aérosols soufrés dans la stratosphère qui affectent le climat pendant plusieurs années en augmentant l'albédo planétaire et en s'attaquant à l'ozone stratosphérique. Cet effet a été observé récemment lors de l'éruption du Pinatubo en 1991, qui a conduit à un abaissement maximal de la

température moyenne mondiale de 0,4 K.<sup>[24]</sup> Hormis ces événements massifs et ponctuels, les activités humaines depuis le début de l'âge industriel ont affecté et continuent d'affecter une large gamme de facteurs agissant sur la balance énergétique terrestre : concentrations en gaz à effet de serre, concentrations et propriétés physico-chimiques des aérosols, albédo des sols, concentrations en ozone troposphérique et stratosphérique, etc.

Ces changements par rapport à l'équilibre constituent ce que l'on appelle le forçage radiatif. Les différentes composantes du forçage radiatif en 2011 par rapport à la situation qui avait cours avant le début de l'âge industriel, en 1750, sont détaillées sur la figure 2.2, telles qu'estimées par le groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC) dans son cinquième rapport d'évaluation.<sup>[29]</sup> Il en ressort que le forçage radiatif est très nettement positif, et que son origine est essentiellement anthropique. En effet, si sur cette période l'activité solaire semble bel et bien avoir augmenté, avec un flux incident augmentant de 0 à 0,1 W/m<sup>2</sup>, la part anthropique du forçage radiatif en 2011 s'élève à une valeur comprise entre 1,1 et 3,3 W/m<sup>2</sup>, en nette augmentation par rapport à 1980 et 1950. Toujours d'après le cinquième rapport d'évaluation du GIEC, ceci s'est déjà traduit par une augmentation de la température moyenne mondiale de 0,61 ± 0,06 K entre les périodes 1850-1900 et 1986-2005.<sup>[29]</sup>

L'analyse des différentes composantes du forçage radiatif montre que celui-ci est dominé par l'augmentation des concentrations de gaz à effet de serre, qui concerne le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), le méthane (CH<sub>4</sub>), les gaz fluorés (CFC et HCFC) et le protoxyde d'azote (N<sub>2</sub>O). En second viennent les effets des aérosols qui, en moyenne, vont dans le sens d'un forçage radiatif négatif. Remarquons en particulier l'importance du carbone organique et du carbone élémentaire (*black carbon*), ainsi que des sulfates, dans le forçage radiatif dû aux activités humaines. En effet, si les sources anthropiques sont globalement bien plus faibles en émission que les sources naturelles, largement dominées par les poussières désertiques et les sels marins,<sup>[30]</sup> elles sont responsables d'une forte augmentation de la charge en particules nitrées, soufrées et carbonées par rapport aux temps préindustriels.<sup>[31]</sup> Enfin, il est intéressant de remarquer que les incertitudes associées à ces différentes composantes du forçage radiatif sont relativement importantes, et plus particulièrement dans le cas des aérosols. En effet, comme nous l'avons déjà évoqué en introduction de ce chapitre, la complexité de leurs propriétés physico-chimiques, leur grande variabilité temporelle et spatiale ainsi que leurs interactions complexes avec leur environnement rendent la quantification de leur impact global particulièrement délicate.

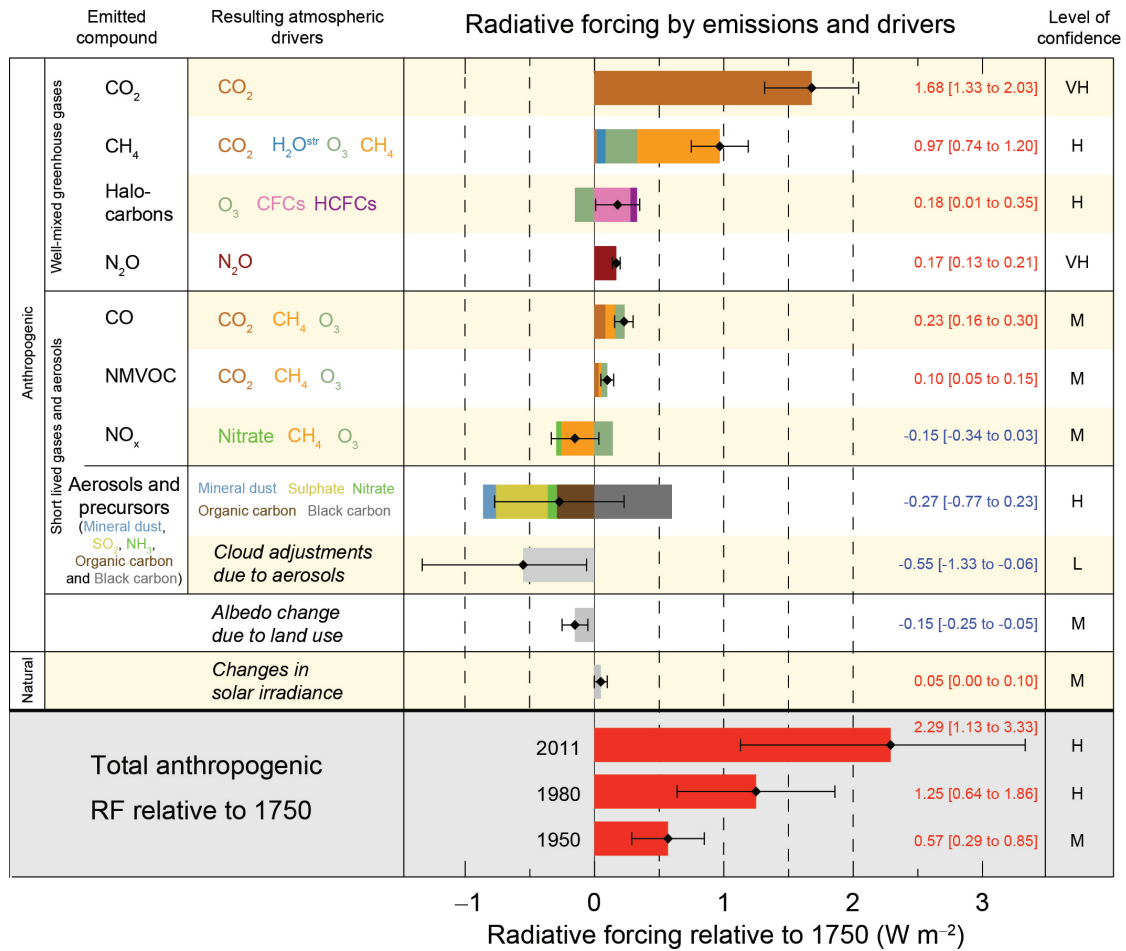
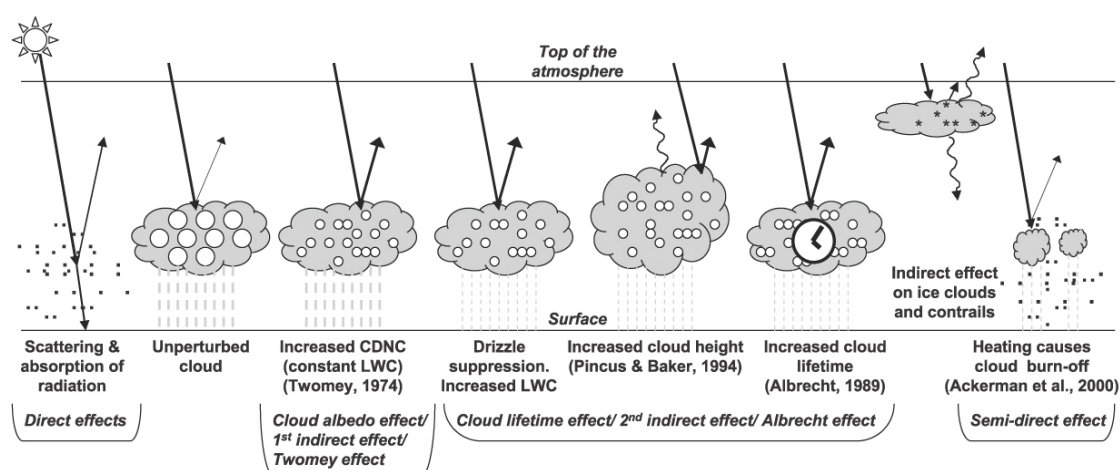


Figure 2.2 – Détail des composantes du forçage radiatif en 2011 par rapport à 1750, repris du cinquième rapport d'évaluation du GIEC.<sup>[29]</sup>



**Figure 2.3** – Schéma représentant les différents effets des aérosols sur le climat, repris du quatrième rapport d'évaluation du GIEC.<sup>[33]</sup>

### 2.1.2 Mécanismes de l'action des aérosols sur le climat

Les aérosols agissent sur le climat par le biais d'une série d'effets directs et indirects, schématisés sur la figure 2.3. Tout d'abord, les effets directs découlent des propriétés optiques d'absorption et de diffusion de la lumière, qui dépendent principalement de la composition chimique, de la taille, de la morphologie et du nombre des particules, et varient en fonction de la longueur d'onde du rayonnement incident. Les effets indirects, encore mal compris, proviennent quant à eux de l'impact des aérosols sur les propriétés microphysiques des nuages,<sup>[5,6,24,32]</sup> qui jouent un rôle important dans la balance énergétique terrestre. En effet, la condensation de l'eau qui conduit à la formation de gouttelettes d'eau dans les nuages est efficacement amorcée par la présence d'aérosols aux propriétés hydrophiles, que l'on appelle noyaux de condensation, ou *cloud condensation nuclei* (CCN). Sans ce processus de condensation hétérogène, l'eau ne pourrait former de gouttelettes en raison des conditions atmosphériques de température et d'humidité qui ne permettent pas la nucléation homogène de l'eau.<sup>[23]</sup>

Le premier effet indirect, également appelé effet Twomey,<sup>[34]</sup> consiste en une augmentation du nombre de gouttelettes d'eau dans les nuages lorsque la concentration en aérosols augmente. À contenu aqueux constant, il en résulte une diminution de la taille des gouttelettes qui conduit à une augmentation de l'albédo dû aux nuages. Le second effet indirect, ou effet Albrecht,<sup>[35]</sup> consiste en une modification du cycle de vie et de développement des nuages lorsque la taille des gouttelettes diminue. Ceci peut induire un retard de précipitation, un allongement de la durée de vie des nuages, ainsi qu'une augmentation de leur étendue horizontale ou verticale. Un troisième effet indirect, dit

effet de glaciation des nuages, s'applique quant à lui à la fraction glacée des noyaux de condensation, dits *ice nuclei* (IN). Une concentration plus importante en IN implique des précipitations plus importantes. Enfin, il existe également un effet dit semi-direct, qui résulte de l'absorption optique causant localement une élévation de la température et une instabilité de la couche atmosphérique, conduisant à l'évaporation prématurée du nuage.<sup>[32]</sup>

À noter que ces divers effets se doublent d'un impact sur les cycles biogéochimiques tels que celui de l'eau, du carbone et du soufre, ainsi que sur la circulation atmosphérique et océanique, ce qui en retour agit sur les émissions d'aérosols.<sup>[8,32]</sup> Ces derniers sont donc impliqués dans des boucles de rétroaction complexes qui ont cours au sein du système climatique.<sup>[36]</sup>

Ainsi, une grande part des effets des aérosols sur le climat fait intervenir l'interaction de ces derniers avec les molécules d'eau environnantes. Mieux décrire ces processus est donc un enjeu de taille pour mieux comprendre la physico-chimie de l'atmosphère et, notamment, mieux contraindre les modèles climatiques macroscopiques utilisés pour prévoir l'évolution climatique sur les prochaines décennies.

## 2.2 Les aérosols carbonés

Les aérosols carbonés, qui constituent l'objet d'étude de ce travail de thèse, se divisent en deux catégories selon la fraction d'atomes de carbone qui rentrent dans leur composition chimique. D'une part, les aérosols organiques sont formés de molécules composées d'atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote. D'autre part, les suies sont formées essentiellement d'atomes de carbone, d'où l'appellation de particules de carbone élémentaire. Ces deux types d'aérosols partagent certaines sources, reliées à la combustion, bien que leurs processus de formation et leurs propriétés chimiques diffèrent sur plusieurs points.

### 2.2.1 Sources

La biosphère terrestre, qui joue un rôle capital dans le cycle du carbone, est sans surprise une source importante de composés carbonés. Parmi ces sources biogéniques, les plantes en particulier sont de grosses émettrices de composés organiques volatils (COV), qui peuvent former des aérosols organiques secondaires, soit directement, soit après oxydation dans l'atmosphère.<sup>[37]</sup> Parmi eux, on trouve l'isoprène, très volatil, ainsi que des terpènes, tels que l' $\alpha$ -pinène, le  $\beta$ -pinène et le limonène, qui sont de bons précurseurs

d'aérosols.<sup>[38]</sup> De plus, la biosphère émet également des aérosols primaires sous forme de débris végétaux ou animaux. À noter aussi la fraction importante de composés organiques issus de la biosphère océanique dans les aérosols marins.<sup>[6]</sup>

Une autre grande source d'aérosols carbonés est la combustion de biomasse, qui regroupe tous les éléments issus de la biosphère et susceptibles de brûler : végétation, bois mort, excréments d'animaux, etc. Cette combustion peut être naturelle, à l'image de certains feux de forêt estivaux, ou anthropique, telle que la combustion de bois pour le chauffage ou de débris de tonte ainsi que la cuisson domestique. Leurs émissions comprennent une forte proportion d'aérosols carbonés primaires organiques et de suies, résidus de la combustion incomplète de la matière organique. Le reste est composé de diverses espèces chimiques gazeuses dont certaines sont des précurseurs d'aérosols, tels le dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>) et, pour ce qui nous intéresse ici, des COV. Le principal marqueur de la combustion de la biomasse est le levoglucosan,<sup>[8]</sup> qui résulte de la pyrolyse de la cellulose. On regroupe à part une troisième source, d'origine anthropique, qui est la combustion des carburants fossiles tels que le charbon et les dérivés du pétrole, qui se sont formés à partir de débris d'animaux et de plantes accumulés dans la lithosphère depuis des millions d'années. Cette composante est particulièrement importante d'un point de vue climatique car elle déséquilibre le cycle du carbone en relarguant dans l'atmosphère des composés carbonés qui en avaient été éliminés au cours des précédentes ères géologiques. Elle produit, de même que la combustion de la biomasse, des aérosols primaires et des COV, dont des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) caractérisés par un ratio C:H élevé et une forte absorptivité de la lumière pouvant entraîner une confusion avec le carbone suie.<sup>[8,25]</sup>

Enfin, outre la combustion de biomasse et de combustibles fossiles, d'autres activités humaines sont également émettrices de composés carbonés, principalement l'industrie et l'agriculture qui émettent de grandes quantités de COV responsables également de la formation d'aérosols organiques secondaires.<sup>[25]</sup>

### 2.2.2 Les aérosols organiques

Les composés organiques sont très présents dans la phase particulaire atmosphérique, où ils peuvent constituer jusqu'à 20–90 % de la masse totale des aérosols fins, dont le diamètre n'excède pas 1 µm,<sup>[38,39]</sup> particulièrement dans les zones forestières tropicales et, dans une moindre mesure, dans les zones urbaines. Toutefois, la compréhension de leurs propriétés physico-chimiques est encore loin d'être complète du fait de leur complexité chimique. En effet, la matière organique présente dans l'atmosphère est un mélange de plusieurs milliers de composés différents, dont les plus représentés sont le levoglucosan,

des acides gras aliphatiques, des acides carboxyliques, des protéines et des oligomères, polymères et autres macromolécules.<sup>[8]</sup> Néanmoins, seulement une petite fraction (~10 %) de la masse particulaire organique peut être identifiée sans ambiguïté lors des analyses, ce qui implique de larges incertitudes sur tout ce qui a trait à la physico-chimie des aérosols organiques.<sup>[25]</sup>

Si une partie des aérosols organiques est émise directement dans l'atmosphère, une large part provient quant à elle de divers processus de formation d'aérosols organiques secondaires.<sup>[39]</sup> Ces processus mettent en jeu la création de nouvelles particules par nucléation, la condensation de COV sur des aérosols préexistants ainsi que des réactions homogènes ou hétérogènes (gaz-particules) amenant à la transformation de COV très volatils en composés oxydés de plus basse volatilité.<sup>[6,8]</sup>

La problématique de la nucléation et de la formation de nouvelles particules fait l'objet d'une recherche active. Elle repose notamment sur l'utilisation de modèles théoriques basés sur la théorie classique de la nucléation, qui permettent de calculer les taux de nucléation en fonction des propriétés du milieu.<sup>[40]</sup> Cependant, il est difficile de confronter ces résultats théoriques aux observations *in situ* du fait des contraintes de mesures, et en particulier du seuil de détection qui est longtemps resté trop haut pour observer des noyaux inférieurs à 3 nm.<sup>[23,25]</sup> Ces observations sont en général effectuées dans des milieux riches en COV tels que la forêt boréale et mettent en évidence la présence d'événements dits de *new particle formation* (NPF).<sup>[41]</sup> Les mécanismes de nucléation peuvent également être étudiés plus en détail par des expériences de laboratoire dans des chambres contrôlées, ou par la simulation numérique, en chimie quantique et dynamique moléculaire, qui permet de s'affranchir des limitations inhérentes aux modèles théoriques analytiques. Si le rôle des sulfates et des amines a longtemps été privilégié pour expliquer les premières étapes de la nucléation, des COV oxydés peuvent potentiellement jouer dans ces processus,<sup>[23]</sup> ce qui a été récemment montré par des calculs de chimie quantique mettant en évidence la formation de trimères stables entre une molécule d'acide sulfurique et deux molécules organiques.<sup>[42]</sup>

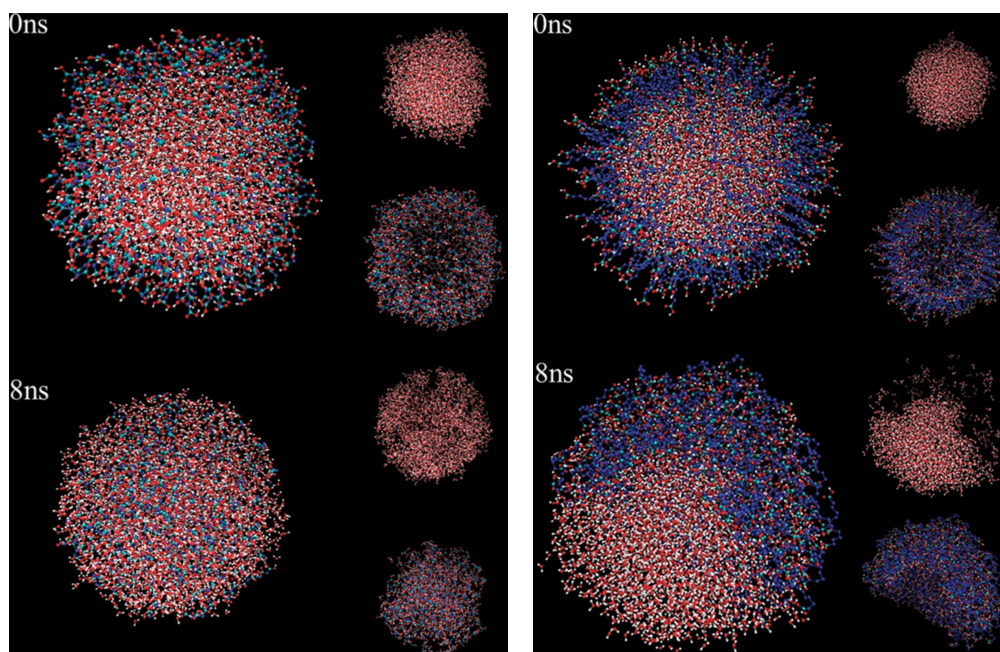
La condensation de vapeurs sur des particules préexistantes, primaires ou secondaires, est également une problématique d'importance pour la recherche sur les aérosols. Elle agit bien sûr directement sur la distribution en taille des aérosols, mais aussi sur leur composition chimique. Les COV, présents en larges quantités dans la phase gaz, sont bien sûr fortement concernés par cette problématique. Les multiples réactions d'oxydation qu'ils subissent sous l'action en particulier de O<sub>3</sub> et OH augmentent le ratio O:C ce qui a pour effet de diminuer leur volatilité.<sup>[43,44]</sup> La condensation de COV s'effectue alors sur des aérosols de tous types, dont les suies, les sels marins et les poussières désertiques, et cette couverture organique influence ainsi les propriétés physico-chimiques des aérosols

au cours de leur cycle de croissance. De plus, il est à noter que les réactions d'oxydation que subissent les composés organiques dans la phase gaz se poursuivent dans la phase particulaire,<sup>[23,25,45]</sup> et notamment en présence d'eau.<sup>[46-48]</sup>

Comme nous l'avons vu dans la section précédente, les aérosols influencent de manière directe le climat en interagissant avec le rayonnement, et de manière indirecte principalement par leur action sur les nuages, et donc leur capacité à former des CCN et des IN. Sur le premier point, les composés organiques sont généralement incolores et peu absorbants, ce qui les différencie des suies, ou *black carbon*, dans les analyses optiques. Néanmoins, certains composés organiques tels que les HAP et les *humic-like substances* (HULIS), macromolécules provenant de l'oxydation de biopolymères, sont relativement absorbants et contribuent à ce qui est parfois appelé *brown carbon*.<sup>[49]</sup> Quant à la formation de CCN ou d'IN, décrite au niveau macroscopique par la théorie de la condensation de Köhler et ses dérivés,<sup>[23,50]</sup> l'influence des composés organiques est fondamentale<sup>[51,52]</sup> de par leur omniprésence déjà mentionnée ainsi que par leur hydrophilicité qui tend à augmenter avec l'oxydation.<sup>[43,44]</sup> De ce fait, une connaissance plus poussée de la capacité hygroscopique des aérosols organiques en fonction de leur composition chimique est nécessaire, et il a été proposé que le rapport O:C pouvait en être un indicateur pertinent.<sup>[20]</sup> Plus récemment, des études ont mis en évidence l'influence des groupes fonctionnels dans l'hydrophilicité des composés organiques.<sup>[53,54]</sup> À noter que les aérosols présentant une composition chimique généralement très complexe, la modélisation de leur hygroscopie dans les modèles climatiques, via la théorie de Köhler, se fait en postulant que les interactions soluté-soluté sont négligeables, et que l'on peut donc décrire le comportement hygroscopique d'un mélange de composés uniquement par la connaissance des comportements de chacun d'entre eux pris séparément.<sup>[55]</sup>

De plus, il est à noter que la structure des aérosols organiques peut influencer leur capacité à agir comme CCN ou IN, ainsi que leur implication dans les processus réactifs, en modifiant localement leur composition chimique. En effet, la structuration interne correspond à la répartition spatiale des composés formant la particule, qui ne sont pas forcément mélangés de manière homogène mais peuvent au contraire s'organiser en couches ou en petits amas séparés.<sup>[56,57]</sup> Les simulations numériques à l'échelle moléculaire, et en particulier la dynamique moléculaire, sont bien adaptées pour modéliser ces processus sur des agrégats de quelques milliers d'atomes et ont été mises en œuvre depuis quelques années.<sup>[58-62]</sup> Cette approche permet en outre de calculer directement des coefficients de collage (*sticking coefficient*) de molécules d'eau<sup>[58]</sup> ou de molécules organiques,<sup>[63]</sup> ainsi que des paramètres spécifiques pouvant améliorer les modèles théoriques de la condensation basés sur la théorie de Köhler, comme par exemple l'évolution de la tension de surface en fonction de la courbure de l'agrégat et de sa composition chimique.<sup>[59,60,64]</sup>



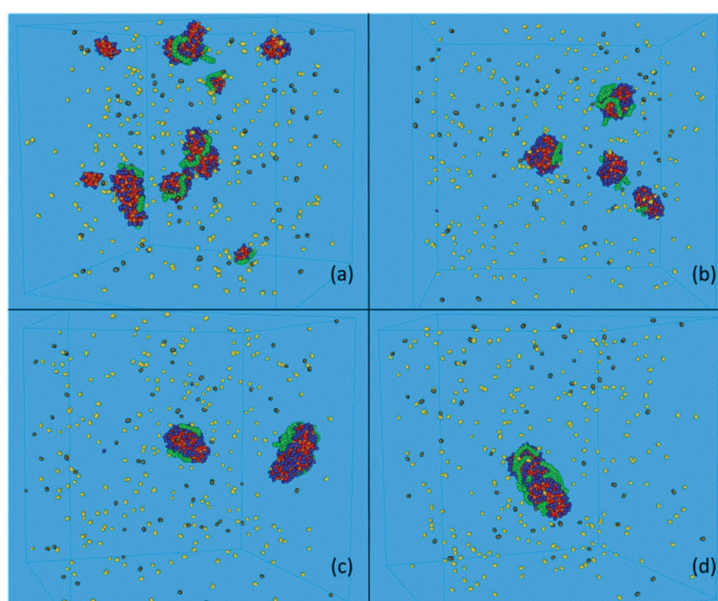


(a) Acide malonique ( $\text{COOHCH}_2\text{COOH}$ ). (b) Acide subérique ( $\text{COOH}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$ ).

**Figure 2.4** – Clichés issus de simulations de dynamique moléculaire d’aérosols aqueux recouverts d’acides dicarboxyliques de deux types différents, repris de Ma et al.<sup>[58]</sup>

Plus particulièrement, Ma et al.<sup>[58]</sup> ont étudié par dynamique moléculaire la structure d’aérosols composés de 2440 molécules d’eau sur lesquels sont placés une monocouche de molécules d’acide dicarboxylique et portés à une température de 300 K. Comme on peut le voir sur la figure 2.4, les résultats montrent que lorsque l’acide considéré est l’acide malonique, celui-ci se mélange avec l’eau et pénètre le cœur aqueux de l’aérosol, alors que les acides de plus grande taille restent à la surface. En particulier, l’acide subérique et l’eau s’organisent en deux amas bien distincts au bout de 8 ns de simulation, minimisant les interactions hétérogènes (eau–acide) et maximisant les interactions homogènes (eau–eau et acide–acide). L’accommodation de molécules d’eau incidentes a ensuite été étudiée, toujours à 300 K. Les résultats ont montré une probabilité de collage de 100 % lorsque les molécules d’eau incidentes arrivent sur une surface aqueuse, et de presque 0 % lorsqu’elles rencontrent une molécule d’acide, mettant ainsi en évidence l’impact qu’une couverture organique peut avoir sur les propriétés hygroscopiques des aérosols.

Hede et al.<sup>[64]</sup> ont quant à eux étudié des systèmes formés à 286 K et composés de 10 000 molécules d’eau et d’un petit nombre de molécules organiques de type HULIS, distribuées de manière aléatoire dans la boîte de simulation. L’agrégation a conduit à la formation de petits amas de HULIS à l’intérieur ou à la surface d’une gouttelette d’eau. Le calcul de la tension de surface de ces systèmes a alors montré une diminution de



**Figure 2.5** – Clichés issus de simulations de dynamique moléculaire montrant les étapes successives de la formation d’aérosols composés d’eau (en bleu), d’un alcane (en vert), d’ions sulfate (en rouge) et d’ions ammonium (en orange), repris de Karadima et al.<sup>[62]</sup> À noter la présence dans la phase gaz de diazote (en jaune) et de dioxygène (en marron), représentant l’air.

ce paramètre de la théorie de Köhler lorsque des HULIS se retrouvent à la surface de l’aérosol aqueux.

Plus récemment, Karadima et al.<sup>[62]</sup> ont modélisé des aérosols composés d’ions sulfate et ammonium, d’eau et de molécules organiques de type alcane. Les résultats ont montré une composition inhomogène avec, en particulier, une plus forte présence des molécules d’alcane et d’eau à la surface. À noter que l’air a été modélisé dans cette étude, sous la forme de quelques molécules de diazote et de dioxygène. Ces derniers, très volatils, n’ont pas pris part à l’agrégation et sont restés dans la phase gaz.

On citera également les premiers travaux réalisés à Besançon sur la modélisation des aérosols organiques par dynamique moléculaire,<sup>[65-67]</sup> lesquels sont basés sur une approche différente visant à caractériser plus spécifiquement les éventuels changements de phase ayant lieu dans des agrégats de quelques dizaines de molécules d’acide carboxylique lorsque la température et le taux d’humidité relative varient (voir plus spécifiquement le chapitre 4 pour des détails sur la méthodologie utilisée).

Enfin, il a récemment été montré que certains aérosols organiques peuvent se retrouver dans un état semi-solide, visqueux ou amorphe.<sup>[68]</sup> Ceci peut également influencer l’hygroscopicité des aérosols organiques, et notamment la formation de glace à leur

surface.<sup>[69]</sup> Des études récentes ont donc été dévolues à la détermination de la transition de phase liquide–solide amorphe, et ont montré une influence de la température et du taux d’humidité.<sup>[70,71]</sup>

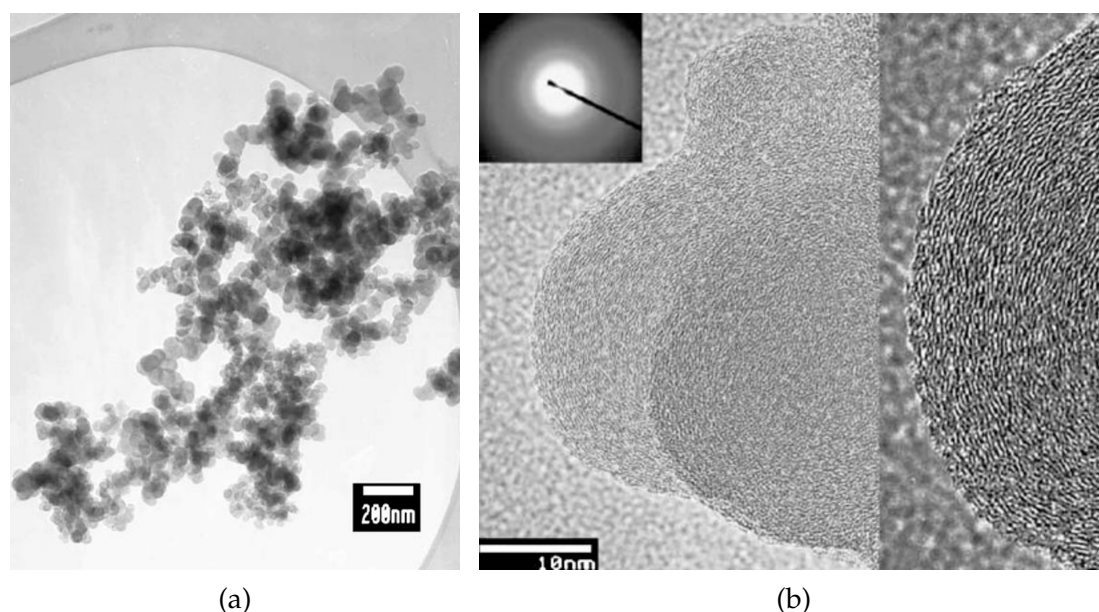
### 2.2.3 Les suies

À la différence des composés organiques, dont nous avons vu la diversité des sources, les suies sont de purs produits de la combustion incomplète de la biomasse et (surtout) des combustibles fossiles. Leur présence dans l’atmosphère s’avère donc d’origine principalement anthropique, où leurs propriétés optiques fortement absorbantes leur confèrent un rôle important dans le forçage radiatif terrestre<sup>[72]</sup> (voir figure 2.2).

D’un point de vue chimique, les suies entrent dans la catégorie des particules constituées de carbone élémentaire, comme le graphite, le graphène, le diamant, les nanotubes de carbone et les fullerènes. Or, l’analyse chimique des particules de suie montre la présence d’une minorité d’éléments autres que le carbone, tels que l’oxygène, le chlore, le soufre et l’hydrogène. Les suies constituent donc un objet d’étude complexe, qui présente une variabilité de composition chimique ainsi que de morphologie. À noter que d’un point de vue optique tout comme chimique, il existe une continuité entre les composés organiques fortement absorbants (*brown carbon*) et les particules de suie « véritables » (*black carbon*) dont nous parlerons ici.

La formation des particules de suie met en jeu une large gamme de processus qui ne sont pas encore complètement élucidés. Elle découle de la combustion incomplète de la matière organique due à une insuffisance en O<sub>2</sub>. Dans ce cas, le carbone relargué en phase gazeuse produit des radicaux très réactifs qui forment rapidement des molécules telles que l’acétylène (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) et de petits HAP. Ces derniers grossissent par réaction, principalement avec le C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, et s’agrègent en particules dites primaires, de forme sphérique et constituées de plans graphitiques de quelques nanomètres de diamètre organisés en couches concentriques à la manière d’un oignon. Ces particules primaires, que l’on peut donc appeler « sphérules », sont d’apparence relativement similaire d’une suie à l’autre, et font entre 20 et 50 nm de diamètre.<sup>[23,73]</sup> La dernière phase de la formation de particules de suie consiste en l’agrégation de ces sphérules jusqu’à former des agrégats d’une taille pouvant aller jusqu’à quelques micromètres et présentant une structure fractale.<sup>[74]</sup> Des images d’un agrégat de suie ainsi que d’une sphérule sont montrées sur la figure 2.6, où l’on distingue notamment la structure « en oignon » des plans graphitiques.

Il ne faut cependant pas voir ces particules de suies comme étant formées d’un agencement parfait de plans graphitiques purs. En effet, la combustion génère également des

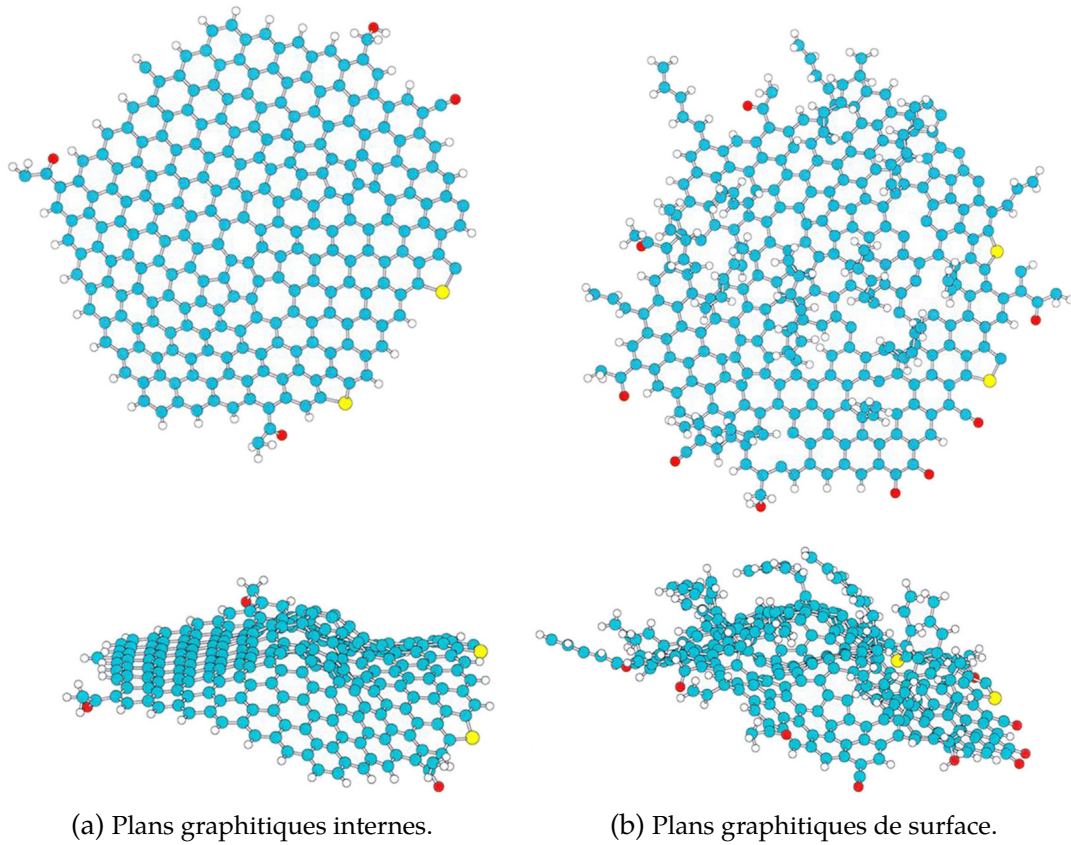


**Figure 2.6** – Images obtenues par microscopie électronique en transmission d’un agrégat de suie complet (a) ainsi que des détails de la structure d’une sphérule de suie (b), reprises de Demirdjian et al.<sup>[75]</sup>

composés organiques qui peuvent se fixer à la surface des suies en particulier grâce aux défauts présents dans la structure graphitique. À noter d’ailleurs que la concentration en défauts, la morphologie et la composition chimique varient beaucoup en fonction des conditions de formation, telles que la température, l’approvisionnement en  $O_2$  et le combustible utilisé.<sup>[76-79]</sup> On peut voir une schématisation de ces plans graphitiques typiques d’une suie réelle sur la figure 2.7, issue de l’analyse conjointe des résultats d’une variété de méthodes spectroscopiques et de microscopie électronique en transmission.<sup>[80]</sup> Notons en particulier la différence entre les plans internes et les plans de surface, ces derniers ayant une plus grande concentration en défauts, qui se manifestent d’une part par des lacunes dans la structure carbonée du graphite et d’autre part par la présence de fonctions organiques ou soufrées.

De plus, une fois émises les suies vieillissent au contact des oxydants et des COV de l’atmosphère. En effet, les défauts de la structure graphitique induisent une réactivité potentielle avec une large gamme de composés. Au cours de leur vie, les suies tendent en particulier à se couvrir d’une couche de composés organiques, modifiant notamment leurs propriétés optiques et leur capacité à agir comme noyaux de condensation.<sup>[81,82]</sup>

La morphologie des suies peut être décrite à trois échelles différentes. En premier vient la taille et la géométrie de l’agrégat de nanoparticules de suie, ou macrostructure. On différencie notamment les suies compactes et les suies de géométrie plus étalée,



**Figure 2.7** – Représentation schématique de plans graphitiques présents à l’intérieur (a) et en surface (b) de particules de suie, reprise de Parent et al.<sup>[80]</sup> Le carbone est représenté en bleu, l’hydrogène en blanc, l’oxygène en rouge et le soufre en jaune.

ressemblant à de longues chaînes ramifiées, que l'on peut caractériser par leurs dimensions fractales. En second vient la description à l'échelle des particules primaires (taille et porosité des sphérules), ou microstructure. En dernier vient enfin la dimension des plans graphitiques composant ces sphérules et leur degré d'organisation, ou nanostructure. On différencie notamment les suies amorphes, où les plans sont courts et difficiles à observer du fait d'une absence d'organisation générale, et les suies graphitiques où une structure en oignons de plans graphitiques de grande taille (quelques nanomètres) est clairement visible (voir figure 2.6). Ces caractéristiques dépendent de la source et des conditions d'émission. Ceci a été clairement mis en évidence par exemple pour des suies émises par des turboréacteurs d'avion, en fonction du régime (niveau de puissance) de ces derniers.<sup>[83]</sup> À faible puissance, typiquement au roulage, les agglomérats sont de grande taille et de nanostructure amorphe, alors qu'à forte puissance, typiquement au décollage, les suies produites sont graphitiques et de plus petite taille. D'un point de vue chimique, ceci s'accompagne de modifications de l'hybridation des atomes de carbones, avec l'augmentation du ratio  $sp^2/sp^3$  avec la montée en puissance du turboréacteur. Si l'hybridation  $sp^2$  est typique d'une structure plane de type graphitique, l'hybridation  $sp^3$  témoigne plutôt de l'existence de défauts structurels ou d'une composante organique.

La question de l'hygroscopicité des suies est centrale du fait de l'importance du trafic aérien. En effet, l'émission de suies directement dans la haute troposphère et la basse stratosphère conduit à la formation de traînées de condensation, ou *contrails*, pouvant donner naissance à des nuages de type cirrus, dénommés autrefois cirrus artificiels et désormais appelés *cirrus homogenitus* dans le nouvel Atlas international des nuages de 2017. Ces derniers ont un impact d'autant plus grand sur le climat qu'ils sont susceptibles de persister sur des durées relativement longues, en l'absence de puits pour les aérosols en haute altitude. On notera qu'il existe par ailleurs un intérêt pour une problématique similaire mais à plus basse altitude, concernant les panaches de vapeurs et de fumées émis par les navires, même si dans ce cas les suies ne sont qu'une partie du problème, les émissions de sulfates étant une autre source importante de CCN.<sup>[84,85]</sup> L'importance du trafic maritime pose en effet la question de l'influence, en particulier locale, de ces *ship tracks* sur le climat. Les navires présentent par ailleurs l'avantage d'émettre leurs résidus de combustion dans des zones marines relativement vierges de tout autre source d'aérosols, contrairement par exemple aux zones urbaines, ce qui offre l'opportunité de mesurer plus facilement l'impact spécifique des émissions de carburant fossiles sur la formation des nuages.

Cette question de l'hygroscopie des suies est également posée dans un tout autre contexte, concernant cette fois la problématique des émissions particulières issues d'incendies industriels à grande échelle et généralement confinés. Ainsi, par exemple dans

l'industrie nucléaire, des dispositifs de filtration à très haute efficacité (THE) sont utilisés dans les réseaux de ventilation afin d'éviter la dissémination des particules potentiellement radioactives dans l'environnement. Toutefois, lors d'un incendie, la forte concentration couplée à la grande surface spécifique des nanoparticules de suie en raison de leur caractère nanostructuré va induire une forte augmentation de la perte de charge des filtres, ce qui peut conduire à une perte de confinement. Des modèles existent pour prédire ces phénomènes de perte de charge liée aux nanoparticules, mais la prise en compte d'une phase condensée (aqueuse, organique ou inorganique) sur les suies est le prochain phénomène à intégrer dans cette modélisation des processus de colmatage des filtres THE en situation d'incendie.<sup>[86]</sup>

L'hygroscopicité des suies est sans doute très dépendante de la composition chimique de leur surface, en particulier de la présence de sites hydrophiles dispersés sur des plans graphitiques qui sont eux globalement hydrophobes, et de la structure des suies à travers la notion de porosité. Cette caractéristique mesure l'existence de « trous » dans la structure de la suie, ou pores. Ces derniers peuvent se trouver notamment à les jonctions entre deux sphérules ou, à une échelle plus petite, à l'intérieur de chaque sphérule, entre les plans graphitiques.

En raison de l'impact potentiel des suies non seulement sur le climat, mais aussi sur les problématiques de santé publique où les suies jouent là encore un rôle central du fait de leur capacité à transporter des substances nocives,<sup>[87]</sup> des études ont été dévolues à la réactivité des suies avec les oxydants atmosphériques, en particulier O<sub>3</sub>, OH et les oxydes d'azote NO<sub>x</sub><sup>[88-90]</sup> ainsi que des composés organiques.<sup>[91]</sup> De même, plusieurs études se sont intéressées aux réactions hétérogènes d'oxydants avec des HAP, précurseurs des suies que l'on peut retrouver adsorbés à leur surface.<sup>[92,93]</sup> La condensation de l'eau sur les suies a également été le sujet de nombreuses études expérimentales,<sup>[73,75,94-96]</sup> principalement afin de mieux comprendre la formation de *contrails* à partir de suies de turboréacteurs d'avion.

De plus, de nombreuses études de simulation numérique ont été conduites, et notamment avec des méthodes de chimie quantique permettant de simuler le comportement réactif d'oxygène atomique ou moléculaire, tout d'abord sur des surfaces graphitiques.<sup>[97,98]</sup> Il a ainsi été montré que le graphite est attaqué par l'oxygène avec la formation d'un groupe époxy sur la surface, et que des adsorptions additionnelles d'oxygène pouvaient même conduire à une découpe de la surface graphitique en brisant les liaisons C-C. Dans un contexte plus atmosphérique, il a été fait usage, là encore, de méthodes quantiques afin de modéliser un unique plan graphitique avec ou sans défaut représentant la surface d'une particule de suie, et le soumettre à une variété d'oxydants atmosphériques,<sup>[99-104]</sup> ou à des molécules d'eau.<sup>[100,104-109]</sup> Il en ressort notamment que la présence de défauts structurels

de type lacune simple ou double permet la chimisorption d'une large gamme de composés dont des molécules d'eau. La physisorption de l'eau est quant à elle fortement facilitée là aussi par la présence de défauts, en particulier ceux contenant des atomes d'oxygène. En revanche, les surfaces graphitiques pures montrent un comportement plutôt hydrophobe.

Notons également l'existence de plusieurs études qui ont utilisé des méthodes classiques de dynamique moléculaire et de Monte-Carlo afin de simuler l'adsorption d'un grand nombre de molécules d'eau sur une surface graphitique pure<sup>[110]</sup> ou possédant des défauts oxygénés,<sup>[111-113]</sup> sur les bords d'une particule constituée de plusieurs plans graphitiques oxygénés<sup>[114]</sup> ou dans un pore constitué de deux plans graphitiques oxygénés parallèles.<sup>[115,116]</sup>

Enfin, on citera l'ensemble des travaux menés à Besançon sur les suies, en particulier ceux conduits en collaboration avec J.-C. et M.-T. Rayez, chimistes théoriciens, ainsi qu'avec P. Jedlovszky, spécialiste des méthodes de Monte-Carlo. Dans ces travaux, la surface de la suie a été modélisée par des agrégats de quelques dizaines d'atomes de carbone (de type  $C_nH_m$ ) présentant ou non des défauts structurels de type lacune atomique, ce qui a permis d'en étudier en détail, par les méthodes de la chimie quantique, la réactivité vis-à-vis des principaux oxydants de l'atmosphère ainsi que les conséquences sur l'adsorption de petits agrégats d'eau.<sup>[117-125]</sup> À plus grande échelle, c'est l'influence de la porosité et de la présence de sites hydrophiles dans des particules primaires de suie qui a été étudiée par simulation d'isothermes d'adsorption de l'eau à l'aide de la méthode de Monte-Carlo dans l'ensemble grand-canonique,<sup>[126-128]</sup> ainsi que par dynamique moléculaire.<sup>[129-131]</sup>





## Chapitre 3

# Méthodes de simulation moléculaire

**L**A simulation moléculaire regroupe un ensemble de méthodes numériques destinées à modéliser le comportement de systèmes physiques à l'échelle de la molécule. Depuis les premières simulations de Monte-Carlo et de dynamique moléculaire réalisées dans les années 1950, ces techniques ont connu une utilisation croissante et sont aujourd'hui devenues incontournables, en complément des approches théoriques et expérimentales.

Si ce développement spectaculaire est bien évidemment lié à l'augmentation croissante des capacités de calcul des ordinateurs, et notamment des super-calculateurs, la simulation moléculaire doit aussi son succès aux avantages indéniables qu'elle offre. Tout d'abord, elle permet de modéliser des systèmes complexes, non traitables analytiquement. Ensuite, elle permet d'accéder directement aux caractéristiques microscopiques des systèmes étudiés, telles que la position des atomes et les énergies d'interaction, qui sont bien souvent hors de portée de l'expérience. Quant aux propriétés macroscopiques, comparables aux résultats expérimentaux, elles sont directement obtenues grâce aux outils de la physique statistique. Enfin, la simulation numérique rend possible l'étude de systèmes qui seraient difficiles, dangereux ou coûteux à construire et/ou manipuler expérimentalement.

Les méthodes de simulation moléculaire se divisent en trois grandes catégories, définies par leur manière de faire évoluer le système. Premièrement, la mécanique moléculaire se propose d'optimiser l'énergie potentielle du système en relaxant les positions atomiques. Elle permet donc de caractériser les structures les plus stables, ainsi que les états de transition par exemple le long d'un chemin réactionnel. Deuxièmement, la dynamique moléculaire introduit la notion de trajectoire temporelle en intégrant les équations classiques du mouvement des constituants du système. Troisièmement, la méthode de Monte-Carlo, appelée ainsi en référence aux jeux de hasard, fait « évoluer » le système en

général aléatoirement de nouvelles configurations.

En plus de cette distinction fondée sur le principe général de simulation, on peut en ajouter une autre de nature physique, basée sur les lois utilisées pour modéliser les interactions au sein de la matière. D'une part, les méthodes classiques s'appuient sur l'utilisation de modèles d'énergie potentielle d'interaction\* paramétrés, d'origine plus ou moins empirique. D'autre part, les méthodes quantiques étendent leur niveau de description aux électrons ce qui leur permet de calculer les interactions interatomiques sans avoir recours à des descriptions empiriques. Ces dernières admettent différents niveaux de théorie, des approches semi-empiriques aux techniques *ab initio*, littéralement « depuis l'origine », c'est-à-dire calculant les interactions directement à partir des lois fondamentales de la mécanique quantique, sans utiliser aucun modèle.

Dans ce chapitre seront exposées brièvement les méthodes utilisées dans ce travail de thèse de façon à donner au lecteur des informations indispensables à la compréhension des travaux présentés dans les chapitres suivants. Le lecteur est cependant renvoyé aux ouvrages référencés dans la bibliographie pour un exposé plus complet de ces méthodes numériques. Une première section sera dévolue aux méthodes classiques, avec une attention particulière pour la dynamique moléculaire. La méthode de Monte-Carlo sera quant à elle abordée plus succinctement. Une deuxième section portera ensuite sur les méthodes quantiques que sont l'approximation Hartree-Fock et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

### 3.1 Méthodes classiques

Plus économes en ressources de calcul que les calculs quantiques, les méthodes classiques sont de ce fait plus accessibles et permettent de simuler aisément des systèmes de quelques milliers d'atomes. Pour ce faire, elles se basent sur une représentation simplifiée des interactions au sein de la matière, qui passe par l'usage de potentiels d'interaction paramétrés. Ces jeux de paramètres sont rassemblés dans des champs de force, et peuvent être obtenus soit à partir de calculs de chimie quantique, soit ajustés de manière empirique afin de reproduire certaines données expérimentales.<sup>[132–134]</sup>

---

\*. À noter que, par commodité d'écriture, l'expression « modèle d'énergie potentielle d'interaction » sera souvent dans la suite de ce texte remplacée par l'anglicisme « potentiel d'interaction ».

### 3.1.1 Dynamique moléculaire classique

#### Principe

La dynamique moléculaire classique est une méthode déterministe permettant d'étudier la trajectoire des atomes du système que l'on veut simuler. Cette dernière est construite par intégration numérique des équations classiques du mouvement des noyaux, qui s'expriment d'après la seconde loi de Newton :

$$\ddot{\vec{r}}_i = \frac{\vec{f}_i}{m_i} \quad (3.1)$$

où les  $\vec{f}_i$  sont les forces agissant sur les noyaux  $i$  de masse  $m_i$  et de position  $\vec{r}_i$ , calculées à partir de la formule :

$$\vec{f}_i = -\frac{\partial V(\vec{r})}{\partial \vec{r}_i} \quad (3.2)$$

où  $V(\vec{r})$  est l'énergie potentielle d'interaction interatomique.

Ainsi, la dynamique moléculaire s'effectue dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer qui stipule que le mouvement des noyaux étant beaucoup plus lent que celui des électrons, les équations du mouvement de ces deux systèmes peuvent être dissociées et traitées séparément. La dynamique électronique est alors ignorée et l'influence des électrons sur les noyaux atomiques est modélisée par un potentiel d'interaction paramétré. En plus du cas des électrons, l'approximation classique se heurte à une autre difficulté dans le traitement des mouvements atomiques rapides, tels que les vibrations moléculaires. Il existe plusieurs manières d'aborder ce problème en dynamique moléculaire, qui seront évoquées dans la section 3.1.3.

Le système simulé est composé d'un ensemble d'atomes répartis dans un volume donné constituant la boîte de simulation. Son évolution temporelle génère les positions et vitesses des atomes à des intervalles de temps définis au préalable par l'utilisateur. Les données énergétiques sont ensuite aisément extraites à partir des positions atomiques et de la connaissance de l'énergie potentielle  $V(\vec{r})$ . Préalablement à l'analyse statistique, qui est la finalité de toute simulation moléculaire, le système doit d'abord être correctement équilibré. En effet, la configuration initiale construite de toutes pièces par l'utilisateur est bien souvent éloignée de l'équilibre statistique, défini comme la phase où les propriétés macroscopiques du système fluctuent plus ou moins fortement autour d'une valeur moyenne stable. Une fois cette équilibration effectuée, une phase de production est lancée afin de collecter les données nécessaires à l'analyse statistique. Celle-ci permet de calculer les propriétés macroscopiques d'intérêt par le biais de moyennes temporelles. Une

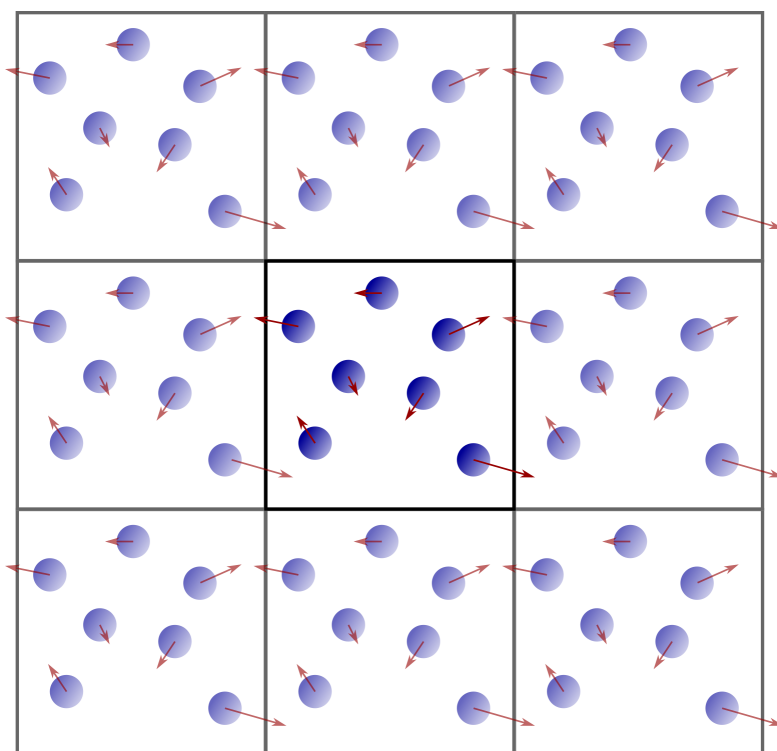
difficulté théorique se pose ici, car contrairement aux méthodes probabilistes, ce ne sont pas des moyennes d'ensemble qui sont calculées, sur un grand nombre de configurations différentes, mais bien des moyennes sur une seule et unique trajectoire au cours du temps. L'exploitation des données de la dynamique moléculaire repose donc sur l'hypothèse ergodique qui stipule que la moyenne temporelle  $\bar{\mathcal{A}}_t$  d'une quantité  $\mathcal{A}$  est équivalente à sa moyenne d'ensemble  $\langle \mathcal{A} \rangle$ , pourvu que la durée de simulation soit suffisamment grande :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \bar{\mathcal{A}}_t = \langle \mathcal{A} \rangle \quad (3.3)$$

Ainsi, cette hypothèse nous dit qu'une évolution sur des temps longs permet d'explorer une large part de l'espace de phase du système. Néanmoins, elle n'est pas toujours valide, une trajectoire pouvant se retrouver confinée dans une région limitée de l'espace de phase dans le cas d'un système particulier, dès lors qualifié de non ergodique.

La simulation d'un système réaliste du point de vue de la physique statistique passe par la définition d'ensembles thermodynamiques. La dynamique moléculaire permet de simuler plusieurs ensembles, à commencer par le plus « naturel », l'ensemble micro-canonique, où le nombre de molécules  $N$ , le volume de la boîte  $V$  et l'énergie totale  $E$  sont des grandeurs constantes, d'où son nom d'ensemble  $(N, V, E)$ . Si la réalisation des deux premiers points est triviale dans un code de dynamique moléculaire, le troisième nécessite de sélectionner un bon intégrateur numérique. Un ensemble très utilisé est l'ensemble canonique, ou  $(N, V, T)$ . Dans ce cas, l'énergie totale est amenée à changer tandis que la température  $T$  est fixée, simulant l'existence d'un environnement agissant comme un thermostat. L'ensemble  $(N, P, T)$  quant à lui permet à la taille de la boîte de simulation de varier elle aussi afin de fixer la valeur de la pression  $P$ .

La boîte de simulation, de taille finie et contenant un nombre fini d'atomes, peut induire des effets de bords gênants, en particulier d'un point de vue statistique, lorsque l'on simule des systèmes solides ou liquides qui emplissent tout le volume de la boîte. Il est alors très courant de définir des conditions aux bords périodiques, qui permettent de répéter des images de la boîte principale et de ses constituants dans toutes les directions de l'espace, comme illustré sur la figure 3.1. Ainsi, un atome sortant de la boîte est immédiatement remplacé par son image rentrant par le côté opposé. Ceci permet de simuler des systèmes « infinis » avec une précision acceptable si la taille de la boîte principale est suffisamment grande.



**Figure 3.1** – Schéma 2D d'une boîte de simulation avec conditions aux bords périodiques.

### Structure et algorithmes

Le principe de la méthode étant posé, intéressons-nous à la structure algorithmique d'un code de dynamique moléculaire. La première étape d'un tel programme consiste à lire les positions et vitesses initiales des atomes du système afin d'initialiser le processus d'intégration. Le calcul des forces agissant sur chaque atome se fait ensuite à partir des dites positions et de la définition de l'énergie potentielle d'interaction grâce à l'équation 3.2. Malgré sa simplicité apparente, c'est l'étape la plus lourde en temps de calcul. En pratique, celle-ci est allégée au maximum grâce à un choix de potentiels judicieux et à la définition d'une distance de coupure des interactions, ou *cut-off*, éventuellement accompagnée de l'application d'un correctif afin d'éviter une transition trop brutale de l'énergie à la distance de coupure. Ce dernier peut prendre la forme d'un *shift* de tout le potentiel afin qu'il s'annule à la distance de coupure, ou d'un *switch* qui impose que le potentiel décroisse vers 0 dans une zone de transition prédéfinie. À noter que si cette pratique de tronquer les interactions à longue distance est valable pour les forces de van der Waals décroissant en  $r^{-6}$ , les forces de Coulomb en  $r^{-1}$  nécessitent un traitement différent pour des raisons de convergence. C'est l'objet par exemple de la méthode *particle mesh Ewald* (PME),<sup>[135]</sup> qui traite les interactions longue portée dans une boîte avec conditions

aux bords périodiques en accélérant la sommation grâce à l'utilisation combinée d'une somme dans l'espace réciproque et de l'algorithme *fast fourier transform* (FFT).

Une fois le calcul des forces réalisé à l'instant  $t$ , les positions au pas de temps suivant  $t + \Delta t$  sont déterminées à l'aide d'un intégrateur numérique. Ce dernier repose sur le développement en série de Taylor des équations différentielles qu'il se propose d'intégrer, ce qui, appliqué à l'équation 3.1, nous donne les formules suivantes pour les positions et les vitesses :

$$\begin{cases} \vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \dot{\vec{r}}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}\ddot{\vec{r}}_i(t)\Delta t^2 + \frac{1}{6}\dddot{\vec{r}}_i(t)\Delta t^3 + \dots \\ \dot{\vec{r}}_i(t + \Delta t) = \dot{\vec{r}}_i(t) + \ddot{\vec{r}}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}\dddot{\vec{r}}_i(t)\Delta t^2 + \dots \end{cases} \quad (3.4)$$

Ces expressions, tronquées au second ordre, permettent de définir des intégrateurs d'ordre 2, beaucoup moins gourmands en ressources de calcul que les intégrateurs d'ordre supérieur et donc plus adaptés à la dynamique moléculaire. L'algorithme *leap-frog*<sup>[136]</sup> en est le représentant le plus standard, qui repose sur les équations suivantes :

$$\begin{cases} \vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \dot{\vec{r}}_i(t + \frac{1}{2}\Delta t)\Delta t \\ \dot{\vec{r}}_i(t + \frac{1}{2}\Delta t) = \dot{\vec{r}}_i(t - \frac{1}{2}\Delta t) + \ddot{\vec{r}}_i(t)\Delta t \end{cases} \quad (3.5)$$

Il a la particularité de calculer les vitesses aux demi-pas de temps, mais les vecteurs  $\dot{\vec{r}}(t)$  peuvent facilement être obtenus en prenant la moyenne arithmétique de  $\dot{\vec{r}}(t + \frac{1}{2}\Delta t)$  et  $\dot{\vec{r}}(t - \frac{1}{2}\Delta t)$ . C'est aussi un intégrateur symplectique, c'est-à-dire qu'il conserve les quantités constantes du système et en particulier l'énergie totale  $E$ . Une fois les nouvelles positions déterminées, la boucle est alors incrémentée d'un pas de temps  $\Delta t$  et les étapes décrites précédemment sont itérées une nouvelle fois jusqu'à la fin programmée de la simulation.

Ces algorithmes permettent de réaliser des simulations de dynamique moléculaire dans l'ensemble micro-canonique  $(N, V, E)$ . L'implémentation algorithmique des ensembles  $(N, V, T)$  et  $(N, P, T)$  nécessite l'utilisation d'un thermostat associé ou non à un barostat. De même que les intégrateurs numériques, il existe de nombreux algorithmes de ce type. Le plus standard est l'algorithme de Berendsen<sup>[137]</sup> qui se propose, dans sa version thermostat, de multiplier à chaque pas de temps les vitesses de tous les atomes par un facteur  $\lambda$  qui s'écrit :

$$\lambda = \sqrt{1 + \frac{\Delta t}{\tau} \left( \frac{T_0}{T} - 1 \right)} \quad (3.6)$$

où  $T_0$  est la température de référence du bain et  $\tau$  la constante de temps du thermostat, qui définit l'intensité du couplage entre ce dernier et le système simulé. Ceci induit une relaxation exponentielle de la température du système vers la température du bain,

assurant une convergence rapide. Néanmoins, en agissant brutalement sur les vitesses cette méthode supprime les fluctuations de l'énergie cinétique et ne permet donc pas de générer un ensemble thermodynamique correct. Évitant ce problème, le thermostat de Nosé-Hoover<sup>[138,139]</sup> consiste à ajouter dans le hamiltonien du système un terme analogue à des frottements. Les équations du mouvement du système se réécrivent alors :

$$\ddot{\vec{r}}_i = \frac{\vec{f}_i}{m_i} - \eta \dot{\vec{r}}_i \quad (3.7)$$

où  $\eta$  est un coefficient qui est régi par sa propre équation d'évolution :

$$\frac{d\eta}{dt} = \frac{4\pi^2}{\tau^2} \frac{T - T_0}{T_0} \quad (3.8)$$

Cette méthode a cependant l'inconvénient d'une relaxation plus lente vers la température du bain. Plus récemment, le thermostat de Bussi<sup>[140]</sup> a été développé comme une modification du Berendsen originel avec l'ajout d'un terme stochastique permettant de conserver les fluctuations de l'énergie cinétique. Ainsi, cette méthode combine les avantages des thermostats de Berendsen et de Nosé-Hoover.

### 3.1.2 Monte-Carlo

Comme mentionné précédemment, la méthode de Monte-Carlo se distingue de la dynamique moléculaire par son évolution stochastique. Les notions de mouvement, de trajectoire et de moyenne temporelle sont donc absentes. À la place, cette technique se propose plutôt d'estimer directement la moyenne d'ensemble  $\langle \mathcal{A} \rangle$  de l'équation 3.3. Pour ce faire, de nombreux micro-états doivent être générés de sorte que l'espace de configuration du système soit correctement sondé, ce qui implique que ces configurations doivent être représentatives du système.

L'algorithme de Metropolis<sup>[141]</sup> propose une manière simple et élégante pour y parvenir. Dans un premier temps, un nouveau micro-état est généré à partir de la configuration initiale en déplaçant une molécule, sélectionnée aléatoirement, d'une distance aléatoire. Ce mouvement translationnel peut être complété au besoin par des rotations autour des axes principaux de la molécule, elles aussi aléatoires. Les équations « d'évolution » de l'état  $i$  vers  $i + 1$  s'écrivent donc, en ne considérant qu'un déplacement translationnel :

$$\vec{r}_{i+1} = \vec{r}_i + \zeta \Delta \vec{r} \quad (3.9)$$

où  $\zeta \in \{-1; 1\}$  est un nombre aléatoire de distribution uniforme et  $\Delta r$  le pas de distance de la simulation Monte-Carlo, qui définit le déplacement maximal autorisé. La différence



d'énergie potentielle  $\Delta E = E_{i+1} - E_i$  entre ces deux configurations est ensuite évaluée et, si celle-ci est négative, un état plus stable a été obtenu et est alors accepté. Dans le cas où la différence d'énergie est positive, la nouvelle configuration  $i + 1$  est acceptée seulement avec la probabilité :

$$P_{i+1} = e^{-\beta\Delta E} \quad (3.10)$$

dépendant de la différence d'énergie  $\Delta E$  et du facteur  $\beta = (k_B T)^{-1}$ , avec  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température, ce qui suppose que l'on se trouve dans l'ensemble  $(N, V, T)$ . Concrètement, ceci nécessite de générer un nombre aléatoire de distribution uniforme  $\xi \in \{0;1\}$  et d'accepter la nouvelle configuration dans le cas  $\xi \leq P_{i+1}$ . Cette méthode permet donc de biaiser la génération aléatoire de configurations en s'appuyant sur les lois de la physique statistique classique, introduites via la fonction de Boltzmann  $e^{-\beta E_i}$ . Cela assure la génération de configurations représentatives du système.

Il est possible, de manière relativement simple à la différence de la dynamique moléculaire, de réaliser ce même genre de calculs dans l'ensemble grand-canonique  $(\mu, V, T)$ ,<sup>[142,143]</sup> permettant ainsi de simuler des systèmes ouverts. Dans ce cas, le nombre total de molécules  $N$  est autorisé à changer en cours de simulation, afin de garder le potentiel chimique  $\mu$  constant.

### 3.1.3 Modèles d'interactions interatomiques

#### Interactions intermoléculaires

Comme nous l'avons vu, les méthodes classiques reposent sur l'utilisation de modèles d'énergie potentielle d'interaction qui proposent une modélisation simplifiée des interactions au sein de la matière. En effet, seules les méthodes quantiques permettent de caractériser les états électroniques qui jouent évidemment un grand rôle dans les interactions interatomiques. Ces dernières étant de nature électrostatique, les autres forces fondamentales étant négligeables, l'énergie potentielle d'interaction entre deux atomes  $i$  et  $j$  comporte un terme de Coulomb faisant intervenir les charges partielles  $q$  de chaque atome :

$$V_C(r_{ij}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (3.11)$$

où  $\epsilon_0$  est la permittivité diélectrique du vide et  $r_{ij}$  la distance interatomique.

À ce terme électrostatique est ajouté un autre terme dit de dispersion-répulsion. Ce dernier est lui-même constitué d'une partie attractive correspondant à la force de dispersion, ou force de London, et d'une partie répulsive provenant du principe de Pauli et agissant à très courte distance. Contrairement à l'énergie potentielle de dispersion qui a

une expression théorique en  $r^{-6}$ , les forces répulsives n'ont pas d'expression analytique démontrée et il faut donc faire appel à des modèles empiriques. Le modèle d'énergie potentielle de dispersion-répulsion le plus commun est celui de Lennard-Jones :

$$V_{\text{LJ}}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left( \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) \quad (3.12)$$

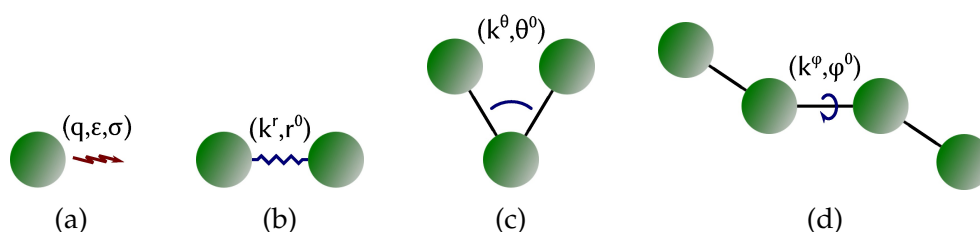
où  $\varepsilon_{ij}$  et  $\sigma_{ij}$  sont, respectivement, l'énergie du point le plus profond du puits, et la distance interatomique où l'énergie potentielle s'annule, marquant ainsi le passage du puits au mur répulsif. Il existe d'autres modèles, comme le potentiel de Buckingham qui représente la partie répulsive par une fonction exponentielle. Si ce dernier est plus précis et plus flexible que le potentiel de Lennard-Jones, il est aussi plus coûteux en ressources de calcul. Pour cette raison, le modèle de Lennard-Jones reste le potentiel de dispersion-répulsion le plus utilisé.

### Interactions intramoléculaires

À ce stade, l'énergie potentielle interatomique possède donc un terme de Coulomb et un terme de dispersion-répulsion qui permettent de calculer l'ensemble des forces agissant entre deux atomes isolés ou appartenant à des molécules différentes. Cependant, les interactions intramoléculaires mettent en jeu des liaisons chimiques de types covalentes dont la description nécessite des potentiels dédiés. On définit alors la géométrie, ou topologie, de chaque molécule présente dans le système, à laquelle est associée une liste fixe d'atomes puisqu'en l'absence de réactivité la composition des molécules ne change pas. Il existe un grand nombre de potentiels destinés à représenter la vibration des liaisons entre deux atomes et la torsion des angles ou des dièdres, ces derniers mettant en jeu quatre atomes. L'énergie potentielle d'interaction intramoléculaire peut s'écrire par exemple :

$$\begin{aligned} V_{\text{intra}}(r_{ij}, \theta_{ijk}, \varphi_{ijkl}) = & \frac{1}{2} \sum_{\text{liaisons}} k_{ij}^r (r_{ij} - r_{ij}^0)^2 + \frac{1}{2} \sum_{\text{angles}} k_{ijk}^\theta (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0)^2 \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\text{dièdres}} k_{ijkl}^\varphi \left( 1 + \cos(n\varphi_{ijkl} - \varphi_{ijkl}^0) \right) \end{aligned} \quad (3.13)$$

où les liaisons, angles et dièdres sont modélisés par des fonctions harmoniques ou périodiques, de paramètres  $k_{ij}^r$ ,  $r_{ij}^0$ ,  $k_{ijk}^\theta$ ,  $\theta_{ijk}^0$ ,  $n$ ,  $k_{ijkl}^\varphi$  et  $\varphi_{ijkl}^0$ . Si la gestion de la torsion angulaire et diédrale est importante, particulièrement pour les molécules de grande taille admettant de multiples conformations, la prise en compte des vibrations de liaison peut poser question. En effet, comme nous l'avons vu dans la discussion sur la dynamique moléculaire, ces mouvements sont de fréquences élevées et ne peuvent être correctement représentés que



**Figure 3.2** – Schémas illustrant les différents types d’interactions interatomiques, à savoir les forces de Coulomb et de dispersion-répulsion (a), la vibration des liaisons (b) ainsi que la torsion des angles (c) et des dièdres (d).

par les lois de la mécanique quantique. De plus, leur traitement nécessite un pas de temps très petit en dynamique moléculaire, usuellement d’une valeur de 0,1 fs afin de suivre les oscillations rapides, celles de la liaison O–H par exemple, dont la période de vibration est de l’ordre de la femtoseconde. Il est donc courant d’utiliser un algorithme de contraintes afin de rigidifier les liaisons chimiques, ce qui permet d’augmenter le pas de temps à une valeur de 1 fs voire 2 fs en dynamique moléculaire. Quant à la méthode de Monte-Carlo, l’absence de considérations dynamiques empêche tout simplement la prise en compte des vibrations.

Par ailleurs, dans le cas de molécules de grande taille, l’interaction de deux atomes éloignés au sein de la même molécule ne peut être décrite par ces potentiels et l’on doit alors introduire des termes de Coulomb et de dispersion-répulsion intramoléculaires. Afin que ces derniers ne viennent pas concurrencer les interactions de liaisons, en causant par exemple un étirement artificiel de la molécule sous l’effet de la répulsion électrostatique, il est d’usage de les faire émerger seulement à partir des liaisons dites 1–4, c’est-à-dire séparées d’une distance intramoléculaire de 3 liaisons. La transition est alors rendue moins brutale en introduisant un *fudge factor* pour ces interactions 1–4, d’une valeur arbitraire inférieure à 1 et dépendante du champ de force.

La plupart des simulations classiques reposent sur une liste fixe des molécules du système, ce qui implique que la réactivité chimique est ignorée. Il convient alors de simuler des systèmes dans lesquels ces processus peuvent être négligés. Dans certains cas cependant, la prise en compte de la réactivité est incontournable et nécessite d’autres approches. La première d’entre elles consiste à se tourner vers des méthodes quantiques, seules à même de décrire au niveau fondamental le processus de destruction et création de liaison chimique, que nous détaillerons dans la section 3.2. Les méthodes quantiques peuvent être utilisées seules, ou au sein de méthodes hybrides se proposant de décrire de manière quantique une petite portion du système, identifiée comme étant un site potentiellement réactif, et traitant le reste de manière classique. Cette approche ne sera

pas développée ici. La deuxième technique permettant de décrire la réactivité reste quant à elle entièrement dans le cadre de l'approximation classique. Elle consiste à construire des potentiels réactifs empiriques, à l'instar de AIREBO<sup>[144]</sup> et de ReaxFF,<sup>[145,146]</sup> qui déclenchent la destruction et la création d'une liaison en fonction de critères prédéfinis. Du fait du nombre considérable de processus réactifs à identifier et à prendre en compte, la paramétrisation d'un tel potentiel est un travail de longue haleine. Nous n'entrons pas plus ici dans les détails de la construction d'un modèle de ce type.

### Champs de force

Une fois les potentiels d'interaction choisis, il faut encore définir les paramètres associés à chaque atome. Ces derniers sont rassemblés dans des tables que l'on appelle champ de force. Il en existe là encore un certain nombre, définis par leurs méthodes d'optimisation et les propriétés qu'ils cherchent à reproduire avec la plus grande précision. Le choix d'un de ces champs de force est évidemment important puisque celui-ci conditionne la précision des simulations. Malheureusement, il n'existe pas de paramétrisation idéale et ces modèles présentent certains défauts, à commencer par la méthode de calcul des paramètres de Lennard-Jones  $\varepsilon_{ij}$  et  $\sigma_{ij}$ . Ces derniers sont censés être uniques pour chaque paire d'atomes  $i$  et  $j$ . Dans les faits, on se contente plutôt de définir des paramètres atomiques  $\varepsilon_i$  et  $\sigma_i$  et de calculer les coefficients de Lennard-Jones véritables avec de simples moyennes arithmétiques ou géométriques selon le champ de force, que l'on appelle règles de combinaison. À noter aussi que ces paramètres sont généralement obtenus à partir des interactions entre molécules de même type, ce qui rend leur utilisation dans un mélange avec d'autres espèces chimiques potentiellement délicate. Il convient donc d'avoir ces approximations en tête lors de l'interprétation des résultats issus de simulations moléculaires classiques. La comparaison avec des résultats expérimentaux, lorsque cela est possible, est un bon moyen de valider l'approche *a posteriori*.

Intéressons-nous brièvement au cas des molécules polaires, qui présentent un fort dipôle électrostatique leur conférant d'intéressantes propriétés physico-chimiques. Cette caractéristique est potentiellement délicate à reproduire avec un simple modèle de charges partielles atomiques comme celui décrit précédemment. Ceci n'est pas sans poser problème, par exemple pour la description de la molécule d'eau étant donné son ubiquité dans les systèmes biologiques ou, pour ce qui nous intéresse plus particulièrement ici, atmosphériques.

Pour pallier ce problème, les modèles de l'eau se sont multipliés et proposent pour nombre d'entre eux l'ajout de sites virtuels, de masse nulle, porteurs d'une charge électrique et pour lesquels les paramètres de Lennard-Jones sont nuls. Dans le cas de l'eau,

le modèle standard TIP4P<sup>[147]</sup> et ses dérivés ajoutent ainsi un quatrième site dans le plan moléculaire, sur lequel est appliquée une charge partielle représentant la densité électronique dans la région de l'oxygène. Des modèles à cinq sites comme le TIP5P<sup>[148]</sup> ajoutent quant à eux deux sites virtuels proches de l'oxygène et placés dans une géométrie tétraédrique afin de représenter la présence des paires libres. À noter, pour conclure sur ce point, que les modèles « augmentés » ne sont pas forcément meilleurs à tous les niveaux que les représentations plus simples à trois sites comme le TIP3P et le SPC/E.<sup>[149]</sup> Ainsi, le choix du modèle de l'eau doit être guidé par les propriétés physico-chimiques que l'on cherche à représenter avec la plus grande précision, tout en gardant à l'esprit l'impact sur le coût numérique qui découle de l'addition de sites supplémentaires.

## 3.2 Méthodes quantiques

Les techniques de modélisation moléculaire quantique reposent sur un ensemble d'approches théoriques destinées à la résolution de l'équation de Schrödinger du système électronique. Aux méthodes *ab initio* Hartree-Fock et post Hartree-Fock, s'ajoutent des approches différentes telles que la DFT et des techniques semi-empiriques.<sup>[133,134,150]</sup> Leur coût élevé en ressources de calcul limite encore leur applicabilité à des systèmes relativement petits, de quelques dizaines d'atomes pour les méthodes post Hartree-Fock à quelques centaines en DFT. Restées longtemps inaccessibles, les techniques dites *ab initio molecular dynamics* (AIMD), qui fusionnent calculs quantiques de la structure électronique et dynamique moléculaire, bénéficient quant à elles de l'inflation de la puissance de calcul des ordinateurs et se répandent depuis la fin des années 1980.<sup>[151]</sup>

### 3.2.1 Problème général

Le principe de base général des méthodes quantiques de simulation moléculaire est la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps d'un système de  $N$  électrons dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer :

$$\hat{H}\Psi_k(\vec{r}, s) = E_k\Psi_k(\vec{r}, s) \quad (3.14)$$

où  $E_k$  est l'énergie de la fonction d'onde électronique  $\Psi_k(\vec{r}, s)$ , dépendant des coordonnées de position  $\{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N\}$  et de spin  $\{s_1, s_2, \dots, s_N\}$  des  $N$  électrons du système, et  $\hat{H}$

l'opérateur hamiltonien électronique non relativiste :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{-Z_\alpha q_e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_{i<j}^N \frac{q_e^2}{r_{ij}} \right) \quad (3.15)$$

où  $\hat{T}_e$  est l'opérateur énergie cinétique électronique,  $\hat{V}_{ne}$  le potentiel attractif noyaux-électrons et  $\hat{V}_{ee}$  le potentiel répulsif électrons-électrons ; avec  $m_e$  la masse de l'électron,  $q_e$  sa charge,  $N_\alpha$  le nombre total d'atomes du système et  $Z_\alpha$  le numéro atomique du noyau d'indice  $\alpha$ . L'approximation de Born-Oppenheimer permet donc de laisser de côté, dans un premier temps, les termes qui ne concernent que la dynamique des noyaux. Une fois le problème électronique résolu, on calcule les forces agissant sur les noyaux de manière classique, en les supposant plongés dans un champ de force électronique que l'on appelle surface d'énergie potentielle (SEP). Cette résolution en deux temps est adoptée par la plupart des simulations de chimie quantique, car la simplification du problème est d'autant plus importante que le couplage négligé entre électrons et noyaux est faible, du fait de la grande différence de dynamique entre noyaux et électrons déjà évoquée dans la discussion sur les méthodes classiques.

La résolution de l'équation différentielle 3.14 avec le hamiltonien de l'équation 3.15 peut donc se faire à l'aide d'une méthode numérique basée sur l'optimisation de l'énergie électronique du système. Une fonction  $\Psi$  est donc générée, appelée fonction d'essai et qui peut être décomposée en une combinaison linéaire d'états propres  $\Psi_k$  du hamiltonien  $\hat{H}$ , ce qui donne directement :

$$E[\Psi] \geq E_0 \quad (3.16)$$

où  $E_0$  est l'énergie la plus basse accessible au système, associée à son état fondamental  $\Psi_0$ , la notation  $E[\Psi]$  dénotant le fait que l'énergie est une fonctionnelle dépendant de la fonction d'onde  $\Psi$ . À ce stade, on comprend qu'une minimisation complète de l'énergie  $E[\Psi]$  permet d'obtenir l'état fondamental et la valeur de l'énergie correspondante. On peut donc réécrire l'équation de Schrödinger indépendante du temps de la formule 3.14 pour obtenir le principe variationnel suivant :

$$\delta E[\Psi] = 0 \quad (3.17)$$

Dans la pratique, les fonctions d'onde  $\Psi$  sont réduites à des formes approchées  $\tilde{\Psi}$  faciles à construire et qui ont le grand avantage de réduire fortement les temps de calcul en limitant le nombre de fonctions possibles. Les valeurs approchées de l'énergie obéissent elles aussi à l'équation 3.16, et on a donc  $\tilde{E}_0 \geq E_0$ . La précision des calculs repose ainsi sur le choix de ces fonctions d'onde approchées permettant de reproduire au mieux les

véritables états propres  $\Psi_k$  du hamiltonien du système simulé.

### 3.2.2 Méthode Hartree-Fock

#### Principe

L'approximation Hartree-Fock (HF), qui est à la base d'une grande part des calculs de chimie quantique encore réalisés de nos jours, entre ici en jeu. Elle fait le choix de fonctions d'onde de la forme :

$$\Psi_{\text{HF}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N] \quad (3.18)$$

appelées déterminants de Slater, produits anti-symétrisés de  $N$  fonctions d'onde mono-électroniques orthonormées  $\psi_i(\vec{r}_i, s_i)$ , elles mêmes constituées du produit d'une orbitale spatiale  $\phi_i(\vec{r}_i)$  et d'une fonction de spin  $\sigma(s_i)$ . Cette expression monodéterminentale, bien qu'approchée, obéit par construction au principe de Pauli auquel doit satisfaire une fonction polyélectronique. En effet, tout échange électronique binaire entraîne un changement de signe de  $\Psi_{\text{HF}}$ .

La méthode Hartree-Fock consiste donc à rechercher les fonctions spatiales  $\phi_i(\vec{r}_i)$  qui permettent de trouver le déterminant de Slater minimisant l'énergie du système polyélectronique. Cette minimisation tend vers la limite Hartree-Fock  $E_{\text{HF}}$ , qui d'après l'équation 3.16 est supérieure à l'énergie de l'état fondamental  $E_0$ . En découle alors les équations de Hartree-Fock auxquelles doivent obéir les fonctions  $\psi_i$  :

$$\hat{F}_i \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (3.19)$$

où les  $\varepsilon_i$  sont les valeurs propres des opérateurs de Fock  $\hat{F}_i$ , jouant le rôle de hamiltoniens monoélectroniques effectifs et s'écrivant :

$$\hat{F}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha q_e^2}{r_{i\alpha}} + V_{\text{HF}}^i(\vec{r}_i) \quad (3.20)$$

avec  $V_{\text{HF}}^i(\vec{r}_i)$  le potentiel dit de Hartree-Fock, qui correspond au champ moyen ressenti par l'électron  $i$  et provenant des  $N - 1$  autres électrons du système. À noter que si les valeurs propres  $\varepsilon_i$  de l'opérateur de Fock  $\hat{F}_i$  peuvent être interprétées physiquement comme les énergies de chaque orbitale, leur somme ne donne pas directement l'énergie de Hartree-Fock du système polyélectronique, la répulsion électronique totale étant comptée deux fois.

Les opérateurs  $\hat{F}_i$  dépendant des fonctions d'onde  $\psi_i$  des  $N$  électrons du système à travers la détermination du champ moyen  $V_{\text{HF}}^i(\vec{r}_i)$ , la méthode Hartree-Fock nécessite donc une résolution itérative. Concrètement, des fonctions d'essai sont générées au début du calcul, utilisées pour déterminer le potentiel de Hartree-Fock, et itérativement ajustées jusqu'à la convergence vers la limite  $E_{\text{HF}}$ . Cette procédure est donc qualifiée de *self-consistent field* (SCF).

Dans la pratique, la méthode HF originelle n'est guère utilisée telle quelle à cause du coût numérique important résultant de l'évaluation de chaque orbitale sur tous les points de l'espace. On utilise alors une méthode dérivée proposée par Roothaan,<sup>[152]</sup> qui consiste à décomposer chaque fonction d'onde sur une base préalablement définie :

$$\psi_i = \sum_{p=1}^{N_b} c_{ip} \chi_p \quad (3.21)$$

où les  $\chi_p$  sont les fonctions de la base,  $N_b$  la taille de cette base et  $c_{ip}$  les coefficients permettant d'ajuster la décomposition. Nous reviendrons plus loin sur le choix de ces bases de fonctions.

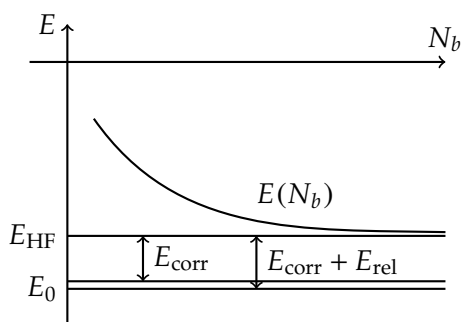
À ce stade, une grande part du coût numérique restant se situe dans l'évaluation des intégrales permettant la construction du hamiltonien de Fock de l'équation 3.20. Ce calcul peut être grandement allégé en ayant recours, du moins partiellement, à une paramétrisation empirique de manière à reproduire des résultats expérimentaux. À ces techniques dites semi-empiriques, dont il existe une grande diversité (MNDO,<sup>[153]</sup> AM1,<sup>[154]</sup> PM3,<sup>[155]</sup> etc.), on oppose l'approche *ab initio* qui consiste à effectuer un calcul analytique rigoureux de ces quantités.

La méthode Hartree-Fock-Roothaan constitue ainsi une méthode puissante permettant de trouver, avec une précision acceptable si la base est suffisamment grande, la limite Hartree-Fock  $E_{\text{HF}}$ . Cependant, cette dernière est elle-même, comme nous l'avons vu précédemment, une limite supérieure de la vraie valeur de l'énergie de l'état fondamental qui peut être exprimée comme suit :

$$E_0 = E_{\text{HF}} + E_{\text{corr}} + E_{\text{rel}} \quad (3.22)$$

où  $E_{\text{corr}}$  et  $E_{\text{rel}}$  sont deux termes correctifs négatifs. Le premier correspond à une partie de la corrélation électronique, c'est-à-dire de l'interaction entre les électrons du système, et émerge de l'approximation Hartree-Fock qui représente la véritable fonction d'onde du système électronique sous la forme d'un unique déterminant de Slater. Le second quant à lui provient du fait que le hamiltonien non relativiste  $\hat{H}$  de l'équation 3.15 est





**Figure 3.3** – Schéma des approximations successives de la méthode Hartree-Fock sur les énergies électroniques, avec  $E_{\text{HF}}$  la limite HF,  $E_{\text{corr}}$  l'énergie de corrélation,  $E_{\text{rel}}$  la correction relativiste,  $E_0$  l'énergie de l'état fondamental et  $E(N_b)$  la valeur obtenue par itérations successives de la méthode Hartree-Fock-Roothaan avec une base de fonctions de taille  $N_b$ . À noter que les valeurs des énergies  $E_{\text{corr}}$  et  $E_{\text{rel}}$  ont été volontairement surestimées afin que le schéma soit plus lisible. Figure inspirée d'un cours de J.-C. Rayez.

une approximation du hamiltonien exact. Si cette correction relativiste est largement négligeable, ce n'est pas le cas pour l'énergie de corrélation qui représente environ 1 % de l'énergie électronique totale, soit des valeurs supérieures aux énergies en jeu dans les processus chimiques. Fort heureusement, cette erreur tend à rester relativement constante d'un système à l'autre, ce qui limite son impact sur les résultats finals et donne la possibilité d'utiliser la méthode HF en chimie théorique.

Afin de dépasser la limite HF et ainsi gagner en justesse, plusieurs méthodes ont été mises au point, que l'on qualifie alors de techniques post Hartree-Fock. Parmi elles, les méthodes de *configuration interaction*<sup>[156]</sup> (CI) et de *coupled cluster*<sup>[157]</sup> (CC) se basent sur des fonctions d'onde polyélectroniques formées à partir de combinaisons linéaires d'un nombre important de déterminants de Slater. Mentionnons aussi, en plus de ces méthodes variationnelles, une approche perturbative à  $N$  corps appelée méthode Møller-Plesset<sup>[158]</sup> (MP). Le surcroît de précision offert par ces techniques avancées se paie naturellement au prix d'une forte augmentation du coût en ressources de calcul.

### Traitement du spin

La méthode exposée ci-dessus peut être déclinée de différentes manières en ce qui concerne le traitement du spin. De nombreux systèmes moléculaires ayant la particularité d'être à couches fermées, c'est-à-dire possédant un nombre pair d'électrons tous appariés, il est possible de construire un schéma dit *restricted Hartree-Fock* (RHF), où toutes les orbitales spatiales sont doublement occupées. Ainsi, deux fonctions d'onde  $\psi_\alpha$  et  $\psi_\beta$  sont construites de manière à partager la même fonction spatiale  $\phi$ , associée respectivement

à une fonction de spin  $\alpha$  et  $\beta$ , correspondant à un haut spin ( $m_s = \frac{1}{2}$ ) et à un bas spin ( $m_s = -\frac{1}{2}$ ). Il est à noter que les fonctions d'onde polyélectroniques obtenues avec ce schéma sont états propres de l'opérateur  $\hat{S}^2$  avec la valeur propre  $\hbar^2 S(S+1)$ , où  $S$  est le spin total du système.

Cette restriction empêche évidemment le traitement de systèmes à couches ouvertes, où tous les électrons ne sont pas appariés. Dans ce cas, on peut représenter chaque électron indépendamment en permettant aux fonctions d'onde  $\psi_\alpha$  et  $\psi_\beta$  d'avoir leur propre partie spatiale  $\phi_\alpha$  et  $\phi_\beta$ . Ce schéma, dit *unrestricted Hartree-Fock* (UHF),<sup>[159,160]</sup> est plus gourmand en ressources de calcul que le schéma RHF suite au doublement du nombre d'orbitales spatiales, et a l'inconvénient supplémentaire de donner des fonctions d'onde  $\Psi$  qui ne sont pas des états propres de l'opérateur  $\hat{S}^2$ . Ainsi, plus la valeur de  $\langle \hat{S}^2 \rangle$  s'éloigne des valeurs propres des états de multiplicité de spin singulet ( $S = 0$ ), doublet ( $S = \frac{1}{2}$ ), triplet ( $S = 1$ ), etc., plus la fonction d'onde UHF est contaminée par des états de spin de multiplicité supérieure. Cette contamination de spin conduit par ailleurs à un abaissement artificiel des énergies calculées.

Afin de contourner le problème, le schéma *restricted open-shell Hartree-Fock* (ROHF) a été mis au point.<sup>[161]</sup> Il consiste à utiliser des orbitales spatiales doublement occupées partout sauf pour les électrons non appariés. Plus complexe du point de vue algorithmique, cette méthode est moins populaire que le schéma UHF.

### 3.2.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité

#### Principe

Les méthodes décrites ci-dessus reposent toutes sur la minimisation de l'énergie  $E[\Psi]$  qui dépend d'une fonction d'onde polyélectronique  $\Psi$ . Nous avons vu que toute la difficulté de ces méthodes consistait à trouver des formes approchées de cette fonction d'onde permettant de réaliser des calculs à la fois précis et de coût numérique limité. Cependant, ce dernier reste dans de nombreux cas toujours rédhibitoire, que cela soit par manque de moyens de calcul ou par volonté de simuler des systèmes de trop grande taille. Il existe deux approches permettant de simplifier les calculs, d'une part le recours aux méthodes semi-empiriques qui ont déjà été évoquées précédemment, et d'autre part l'utilisation d'une méthode appelée *density functional theory* (DFT),<sup>[162]</sup> basée sur la densité électronique  $\rho$ .

L'intérêt de remplacer la fonction d'onde par la densité est tout de suite évident, puisque l'on passe d'un problème à  $3N$  degrés de liberté spatiaux à seulement 3. Le point

remarquable de cette astuce est qu'elle se base sur une théorie mathématiquement exacte. En effet, les deux théorèmes de Hohenberg-Kohn<sup>[163]</sup> stipulent d'une part que le potentiel extérieur  $V_{\text{HF}}(\vec{r})$  de la méthode HF est déterminé uniquement par la densité électronique  $\rho$ , et d'autre part que l'on peut construire un principe variationnel pour la fonctionnelle  $E[\rho]$  de la même manière que pour  $E[\Psi]$ .

Dans la pratique cependant, la détermination directe de l'énergie DFT en fonction de la densité électronique est impossible. Il est donc nécessaire de recourir à des fonctionnelles énergie empiriques qui *in fine* limitent fortement la précision des calculs réalisés avec un tel schéma, dit *orbital-free*. La théorie de Kohn-Sham<sup>[164]</sup> vient apporter une solution pratique à ce problème en séparant l'énergie en deux termes, un premier correspondant à un système où les électrons n'interagissent pas entre eux, et une correction appelée énergie d'échange-corrélation  $E_{\text{xc}}$ . L'intérêt d'une telle séparation vient du fait que le premier terme, majoritaire, peut être déterminé exactement. Seule la fonctionnelle d'échange-corrélation nécessite donc l'introduction d'un modèle, ce qui rend cette approche de la DFT beaucoup plus précise. L'inconvénient est que cela nécessite la réintroduction des orbitales, et donc des  $3N$  degrés de liberté spatiaux. À noter que l'introduction de ces fonctionnelles analytiques rend la DFT non variationnelle, c'est-à-dire qu'elle converge vers une valeur qui peut être inférieure à la limite HF. Si cela permet de rendre compte d'une partie de l'énergie de corrélation laissée de côté par le schéma Hartree-Fock traditionnel, l'inconvénient est que la valeur de la limite DFT ne peut pas *a priori* être située par rapport à l'énergie exacte  $E_0$  et dépend fortement de la fonctionnelle d'échange-corrélation choisie.

Quant au spin, il est traité de manière analogue à la méthode HF qui du point de vue algorithmique est proche de la DFT Kohn-Sham. Ainsi, on peut définir des schémas *restricted DFT* et *unrestricted DFT* afin de traiter les systèmes à couches ouvertes et à couches fermées.<sup>[165]</sup> Il est à noter que dans le cas de calculs non restreints, la contamination de spin s'avère moins importante en DFT que pour la méthode HF.

### Fonctionnelles d'échange-corrélation

Le schéma Kohn-Sham de la DFT nécessite donc la définition d'une fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{\text{xc}}[\rho]$ . Cette dernière ne disposant d'aucune expression théorique, de nombreux modèles ont vu le jour au fil des années afin d'en donner une forme approchée capable de reproduire au mieux certains résultats, qu'ils soient issus d'expériences ou de calculs de plus haut niveau utilisant le schéma HF et post HF.

La première famille de fonctionnelles est la LDA,<sup>[166]</sup> ou *local density approximation*, qui considère une distribution électronique uniforme. Cette approximation forte permet néanmoins d'obtenir des résultats raisonnables, même si les énergies de liaison ont tendance

à être surestimées. La famille GGA, ou *generalized gradient approximation*, en constitue une amélioration par la prise en compte du gradient de la densité électronique  $\nabla\rho$  dans un terme correctif ajouté à l'énergie LDA. La fonctionnelle PBE,<sup>[167,168]</sup> pour Perdew-Burke-Ernzerhof, en est le représentant le plus populaire grâce à ses bons résultats pour une large gamme de systèmes et à sa construction qui ne fait pas intervenir de paramétrisation empirique. Ces deux types de fonctionnelles ont la particularité d'être entièrement locales et de comporter des erreurs de *self-interaction* de l'électron avec lui-même.

Afin de pallier ces déficiences, il a été proposé d'ajouter une dose de non-localité aux fonctionnelles GGA via l'introduction d'une fraction d'énergie d'échange exacte tirée de la méthode HF.<sup>[169]</sup> Ces fonctionnelles hybrides sont devenues très courantes, particulièrement en chimie théorique grâce à leurs meilleurs résultats dans le calcul de certaines propriétés chimiques. La fraction d'énergie d'échange exacte introduite est très souvent déterminée par un ajustement empirique effectué afin d'améliorer la précision sur une gamme de propriétés et de systèmes spécifiques. En ce sens, leur origine est semi-empirique. Pour donner un exemple, la fonctionnelle B3LYP,<sup>[169-171]</sup> une des plus populaires en particulier grâce à ses bons résultats en chimie organique, se construit grâce à la formule :

$$E_{xc}^{B3LYP} = aE_x^{HF} + (1-a)E_x^{LSDA} + b\Delta E_x^{B88} + cE_c^{LYP} + (1-c)E_c^{LSDA} \quad (3.23)$$

où LSDA désigne une fonctionnelle de type LDA, LYP de type GGA et  $\Delta E_x^{B88}$  une correction de type GGA appliquée à l'énergie d'échange. Les paramètres qui régissent ce mélange valent généralement  $a = 0,2$ ,  $b = 0,72$  et  $c = 0,81$ . La fonctionnelle PBE0 est quant à elle une version hybride de la fonctionnelle PBE possédant 25 % d'échange exact, fraction déterminée par des arguments non empiriques. Plus récemment, une nouvelle génération de fonctionnelles hybrides performantes sur une vaste gamme de systèmes a vu le jour, telles que M06-2X<sup>[172]</sup> et  $\omega$ B97X.<sup>[173]</sup>

Enfin, il est à noter que toutes ces fonctionnelles représentent très mal les forces de dispersion du fait de leur caractère essentiellement local. Dans les systèmes multimoléculaires de grande taille, ces forces sont potentiellement importantes et limitent alors l'employabilité de la DFT. Néanmoins, il existe plusieurs méthodes permettant d'inclure une description des forces de dispersion dans l'approche DFT.<sup>[174]</sup> Parmi celles-ci, la méthode de Grimme<sup>[175]</sup> (DFT-D2) est la plus simple et consiste à ajouter un terme correctif paramétré en  $r^{-6}$ . La technique vdW-DF,<sup>[176]</sup> plus avancée, consiste quant à elle à intégrer un calcul approché des forces de dispersion directement au sein de la partie corrélation de la fonctionnelle.

### 3.2.4 Bases de fonctions

Lors de notre discussion sur la méthode Hartree-Fock, il est apparu que les fonctions d'onde polyélectroniques utilisées pour approximer les états réels du système sont construites à partir d'une base prédéfinie. Il en est de même pour le schéma Kohn-Sham de la DFT qui représente lui aussi chaque électron indépendamment. Ces bases de fonctions se répartissent en deux grandes catégories : les bases d'orbitales atomiques et les bases d'ondes planes.<sup>[133,134]</sup>

#### Orbitales atomiques

Les bases d'orbitales atomiques sont composées de fonctions destinées à reproduire le plus fidèlement possible la forme réelle des orbitales spatiales. Ces fonctions sont les *slater-type orbitals* (STO) et les *gaussian-type orbitals* (GTO). Ces dernières, apparues plus tardivement, ont l'avantage de faciliter les calculs numériques, au prix d'une représentation peu précise de la fonction d'onde électronique. Cependant, une combinaison linéaire de plusieurs GTO, trois par exemple, permet de reproduire de manière approchée le comportement d'une STO. Au niveau du coût numérique, la multiplication du nombre de fonctions restant encore largement à l'avantage des GTO, ce sont ces dernières qui ont fini par s'imposer.

Il existe de nombreuses bases d'orbitales atomiques qui diffèrent principalement par leur taille. Plus cette dernière est grande, plus on se rapproche de la base complète, c'est-à-dire celle qui permet d'atteindre la limite HF. Les plus petites bases que l'on peut construire sont dites minimales. Elles disposent de toutes les fonctions permettant de représenter les électrons de l'atome neutre et pas une de plus. Par exemple, cela consiste en une orbitale 1s pour l'hydrogène, cinq orbitales 1s, 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub> et 2p<sub>z</sub> pour le carbone et neuf pour le chlore avec l'addition des fonctions 3s, 3p<sub>x</sub>, 3p<sub>y</sub> et 3p<sub>z</sub>. L'étape suivante consiste à doubler chacune de ces fonctions et ainsi former une base plus flexible que l'on qualifie de *double zeta*. Usuellement, ce traitement n'est réservé qu'aux électrons de valence, ces derniers étant beaucoup plus actifs chimiquement que les électrons de cœur, et on parle alors de bases *split valence double zeta*. Par la suite, des bases encore plus grandes sont construites sur ce modèle et sont dénotées *triple zeta*, *quadruple zeta*, etc. À ce stade, il est encore possible de raffiner la description en ajoutant des fonctions dites de polarisation qui sont en fait des orbitales d'ordre supérieur, par exemple de type p pour l'hydrogène et de type d pour le carbone et le chlore. Cette addition est essentielle pour tenir compte des effets de polarisation dans les liaisons moléculaires. Enfin, il peut être utile dans certains cas d'ajouter une autre série de fonctions dites diffuses, qui sont des orbitales de type s et

p de grande extension spatiale permettant de représenter des électrons faiblement liés à leur noyau.

Cette classification étant posée, l'objet ici n'est pas de faire un catalogue de toutes les bases existant dans la littérature. Contentons-nous ici de mentionner les plus importantes et leurs notations respectives. Parmi les plus utilisées se trouvent les bases 6-31G<sup>[177]</sup> et 6-311G,<sup>[178]</sup> respectivement *split valence double zeta* et *triple zeta*, de la famille des bases de Pople. L'ajout de la polarisation se note par exemple 6-31G(d,p), où la deuxième lettre dans la parenthèse se réfère aux atomes légers et la première aux atomes plus lourds que l'hélium. Les notations 6-31+G et 6-31++G dénotent quant à elles l'utilisation de fonctions diffuses, avec de même une séparation entre atomes légers et lourds. Plus récemment, la famille des bases *correlation consistent* (cc) de Dunning,<sup>[179-181]</sup> optimisée pour les calculs post HF, a reçu beaucoup d'attention. Pour comparaison, et sans entrer dans les détails de classification, la base cc-pVDZ se compare en terme de taille à 6-31G(d,p), alors que cc-pVTZ est plutôt à rapprocher de 6-311G(2df,2pd). Le préfixe aug- dénote l'ajout de fonctions diffuses.

Si ce type de base est naturellement adapté pour représenter des systèmes moléculaires, il peut être sujet à la *basis set superposition error* (BSSE). Cette dernière émerge quand deux atomes s'approchent suffisamment, leurs fonctions étant non orthogonales se mélangent et permettent à l'algorithme d'optimisation d'améliorer artificiellement la représentation des orbitales d'un premier atome par « emprunt » aux fonctions du second. Ceci induit un abaissement des énergies obtenues. Il est possible de limiter cet effet en augmentant la taille de la base, ou de calculer de manière approchée son impact grâce à la méthode *counterpoise*<sup>[182]</sup> (CP).

### Ondes planes et pseudo-potentiels

Si l'on choisit de ne pas utiliser de bases d'orbitales atomiques, il est possible d'utiliser une autre famille de fonctions que sont les ondes planes. Ces dernières ont les mêmes avantages et inconvénients numériques que les GTO sur les STO, mais décuplés. En effet, les ondes planes offrent une rapidité de calcul inégalée, grâce à l'utilisation de la FFT (*fast fourier transform*) et des propriétés du calcul dans l'espace réciproque, mais représentent très mal la forme des orbitales spatiales. Heureusement, il est possible de reproduire une forme correcte à l'aide d'une combinaison linéaire de milliers d'ondes planes. Naturellement indiquées pour traiter les systèmes atomiques périodiques où les électrons sont très délocalisés comme dans le cas des métaux, ces bases peuvent tout aussi bien être utilisées pour des molécules isolées pourvu que le nombre d'ondes planes soit suffisant. Celui-ci est fixé par la taille de la boîte utilisée et par l'énergie de coupure  $E_{\text{cut}}$ .

Ce dernier paramètre permet de limiter la somme sur les vecteurs de l'espace réciproque à une taille finie en éliminant les ondes planes de fréquence trop élevée. À noter que contrairement aux bases d'orbitales atomiques, dont la complétude, ou qualité, dépend de nombreux paramètres à optimiser, celle d'une base d'ondes planes ne dépend que de l'énergie de coupure. De plus, les fonctions étant orthogonales, il n'y a pas de BSSE.

Malheureusement, la description correcte des électrons de cœur, très fortement localisés, nécessite une énergie de coupure très élevée qui rend l'utilisation d'une base d'ondes planes très désavantageuse du point de vue du coût en ressources de calcul. La solution consiste à utiliser des fonctions analytiques paramétrées, appelées pseudo-potentiels, qui représentent le potentiel effectif du noyau atomique et des électrons de cœur. Cette approximation est justifiée par le fait que les électrons de cœur sont inertes chimiquement et n'ont donc pas besoin du même niveau de description que les électrons de valence. Pour ces raisons, ils sont parfois utilisés en conjonction de bases d'orbitales atomiques dans le cas d'atomes lourds. Il existe plusieurs schémas de génération de pseudo-potentiels, dont le plus avancé est la méthode *projector augmented wave* (PAW).<sup>[183,184]</sup>

Pour des raisons numériques, les bases d'ondes planes sont le plus souvent utilisées dans des calculs DFT avec des fonctionnelles locales, de type LDA ou GGA. En effet, le coût du calcul de l'énergie HF dans les fonctionnelles hybrides ou les méthodes *ab initio* devient rapidement prohibitif avec des tailles de base aussi importantes.

### 3.2.5 Dynamique moléculaire *ab initio*

Nous nous sommes concentrés jusqu'ici sur les différentes méthodes permettant de calculer numériquement les états électroniques d'un système atomique. Une fois ceux-ci déterminés, il est possible à l'aide d'un algorithme d'optimisation de modifier la géométrie du système simulé afin de converger vers la forme la plus stable. C'est le principe de la mécanique moléculaire. Il peut être intéressant dans de nombreux cas de dépasser cette approche statique et d'introduire la notion de mouvement dans les calculs et ainsi de réaliser de la dynamique moléculaire *ab initio* (AIMD).

Il existe plusieurs schémas permettant de fusionner la dynamique moléculaire, initialement développée de manière classique, et les méthodes quantiques de détermination de l'état électronique. Tout d'abord, dans le cas de petits systèmes disposant d'un nombre très limité de degrés de liberté, il est envisageable de construire la surface d'énergie potentielle (SEP) complète du système à l'aide de méthodes quantiques « statiques », c'est-à-dire de relaxation, et ensuite d'injecter cette SEP dans un code de dynamique moléculaire classique. C'est une alternative à la méthode des champs de force décrite précédemment

qui permet d'obtenir des résultats plus précis, mais qui devient vite impossible à réaliser avec l'augmentation du nombre de degrés de liberté du système.

La solution est alors d'utiliser une approche dite *on the fly*, où le potentiel électronique est calculé à chaque pas de temps de la dynamique des noyaux ce qui évite d'avoir à déterminer la SEP complète. La première méthode de ce type porte le nom de dynamique moléculaire d'Ehrenfest, qui consiste à intégrer simultanément les équations du mouvement classiques des noyaux et les équations de Schrödinger dépendant du temps des électrons. Elle conduit cependant à un coût numérique gigantesque car la résolution couplée de ces équations impose de prendre un pas de temps très petit afin de suivre le mouvement ultra-rapide des électrons. La *Born-Oppenheimer molecular dynamics* (BOMD) résout ce problème en séparant la résolution de la partie électronique de celle des noyaux. Concrètement, en première étape les électrons sont traités de manière indépendante du temps à l'aide d'un schéma d'optimisation SCF. En deuxième étape, les noyaux évoluent classiquement dans le potentiel électronique ainsi calculé. Une troisième approche, la *Car-Parrinello molecular dynamics* (CPMD), tente quant à elle un compromis entre la dynamique d'Ehrenfest et la BOMD en construisant un schéma totalement classique à deux échelles d'énergie séparées.

La BOMD et la CPMD en conjonction avec la DFT ont permis de développer l'intérêt pour les approches AIMD depuis les années 1990, et ce dans des domaines variés tels que la physique des milieux continus et la chimie théorique. La taille des systèmes et les durées de simulation accessibles par ce type de méthodes restent néanmoins limitées comparé aux approches classiques dont il a été question en début de chapitre, lesquelles demeurent incontournables pour une large gamme d'applications.





## Chapitre 4

# Simulation d'aérosols organiques en interaction avec des molécules d'eau

DANS l'atmosphère, les composés organiques sont présents en larges quantités, tant dans la phase gaz que dans la phase particulaire. Les aérosols formés à partir de ces composés sont susceptibles de servir de noyaux de condensation pour les molécules d'eau de par la présence potentielle de fonctions chimiques hydrophiles à leur surface. Si d'autres types d'aérosols sont eux aussi suffisamment hygroscopiques pour former des noyaux de condensation efficaces, il s'avère que les composés organiques peuvent être majoritaires dans la partie fine de la phase particulaire. Ainsi, la connaissance du comportement des aérosols organiques en interaction avec les molécules d'eau est capitale afin de bien caractériser les effets indirects dus aux aérosols, qui représentent une large part des incertitudes portant sur les impacts climatiques. Cependant, ces aérosols organiques sont encore relativement mal connus du fait de la complexité de leur composition chimique.

Parmi le très grand nombre de molécules organiques que l'on peut retrouver dans l'atmosphère, les acides carboxyliques sont particulièrement bien représentés, étant notamment produits par l'oxydation d'autres composés organiques.<sup>[185]</sup> Ils sont caractérisés chimiquement par la présence d'une ou plusieurs fonctions carboxyles très hydrophiles ainsi qu'une chaîne hydrocarbonée de caractère hydrophobe plus ou moins longue. De par leur présence importante dans l'atmosphère, ces acides carboxyliques sont couramment utilisés comme modèles d'aérosols dans les études expérimentales visant à améliorer la fiabilité des modèles climatiques; ces espèces constituent donc un point de départ intéressant pour l'étude des noyaux de condensation des nuages d'origine organique.

L'axe de recherche développé à Besançon sur cette problématique s'appuie sur la

dynamique moléculaire afin d'étudier le comportement de petits agrégats d'acide carboxylique en interaction avec des molécules d'eau. Ces systèmes sont placés dans des environnements de température et d'humidité relative différentes, avec comme objectif de caractériser leurs changements de phase. Ceci permet de mettre en lumière d'éventuelles différences de comportement des aérosols organiques en fonction de leur composition chimique et de leur environnement. Il s'agit aussi de pouvoir tester certaines approximations avancées actuellement afin de simplifier la prise en compte des effets indirects des aérosols dans les modèles climatiques. En particulier, il a été proposé récemment que le rapport O:C pourrait être utilisé comme critère de détermination de l'hydrophilicité des molécules organiques,<sup>[20]</sup> et donc de leur capacité à former des noyaux de condensation. Des aérosols composés d'acide oxalique,<sup>[65]</sup> d'acide malonique<sup>[66]</sup> et d'acide formique<sup>[67]</sup> ont donc été étudiés en premier lieu. Les résultats ont montré une influence directe de la température, du taux d'humidité et du type de molécule organique considérée sur le diagramme de phase de ces systèmes binaires. Ils suggèrent que le rapport O:C est potentiellement insuffisant pour décrire toute la gamme de comportements observés pour les aérosols d'acide carboxylique.

Les travaux présentés dans ce chapitre visent à compléter ces études en s'intéressant, dans un premier temps, au comportement d'agrégats d'acide acétique et d'acide propionique, deux acides monocarboxyliques de taille plus importante que l'acide formique. Ceci nous permet de caractériser l'influence de la longueur de la chaîne hydrocarbonée. Dans un second temps, l'influence du mélange de deux acides au comportement individuel sensiblement différent, en l'occurrence les acides acétique et formique, est étudiée. Ceci constitue une étape supplémentaire vers la prise en compte dans les simulations numériques de la complexité de la composition chimique et structurale des aérosols organiques.

## 4.1 Étude structurale d'agrégats d'acide carboxylique et d'eau : méthodologie

### 4.1.1 Conduite des simulations

La méthodologie utilisée consiste tout d'abord à former un agrégat sec à basse température à partir de molécules d'acide dispersées de manière aléatoire dans une large boîte de simulation. Au cours de l'équilibration, plusieurs petits noyaux se forment par nucléation et coalescent en un seul gros agrégat. La géométrie de celui-ci est relaxée par l'utilisation d'un algorithme de minimisation d'énergie, et il est ensuite équilibré. On

construit enfin plusieurs systèmes de différentes teneurs en eau en dispersant aléatoirement des molécules d'eau dans l'environnement immédiat de l'agrégat d'acide. L'eau s'adsorbe rapidement à sa surface, généralement après avoir formé de petites gouttelettes par nucléation. À noter que l'air n'est pas représenté dans nos simulations. Ceci est justifié d'une part par la faible densité du gaz dans les conditions atmosphériques, et d'autre part par le fait que l'air est constitué en majorité d'espèces chimiques globalement inertes comme le diazote et dans une moindre mesure le dioxygène.<sup>[62]</sup>

Les systèmes obtenus sont ensuite progressivement chauffés, par paliers choisis dans une gamme de températures qui excède celle qui a cours dans la troposphère et la basse stratosphère, nous permettant ainsi d'étudier une grande partie du diagramme de phase. De plus, si les champs de force pour les espèces simples et isolées peuvent reproduire fidèlement les résultats expérimentaux, rien n'assure que ces champs de force permettent de représenter avec exactitude les différentes températures de transition de phase dans le cas de mélanges d'espèces pour lesquels il ne serait pas inattendu d'observer un décalage en température dans les diagrammes de phase. Il est donc judicieux de prévoir une large gamme de températures afin d'anticiper un comportement de ce type. Une fois le chauffage terminé et après un temps d'équilibration supplémentaire, les systèmes sont prêts pour la production des données destinées à l'analyse. Cette dernière phase est effectuée sur un temps de 2 ns avec une écriture des positions de tous les atomes du système à chaque picoseconde, ce qui assure une bonne statistique pour les analyses avec un ensemble de 2000 points.

Les calculs sont réalisés dans l'ensemble canonique  $(N, V, T)$  avec une boîte de simulation dotée de conditions aux bords périodiques. Ces dernières permettent de conserver un nombre constant de molécules dans le système simulé, comme expliqué dans le chapitre consacré à la présentation générale des méthodes mises en œuvre dans ce travail de thèse. Afin d'éviter toutefois d'éventuels artefacts provenant de l'interaction possible d'un agrégat avec ses images périodiques, la taille de boîte est fixée de manière à excéder de 4 nm le plus grand diamètre de l'agrégat. Le choix de ne pas fixer la valeur de la pression, qui constitue pourtant une caractéristique thermodynamique de l'environnement atmosphérique des aérosols, tout comme la température, est dicté par deux raisons. Premièrement, les études effectuées précédemment, qui ont été réalisées dans l'ensemble  $(N, P, T)$ , n'ont pas mis en évidence une influence de la pression sur le comportement des agrégats simulés, dans la gamme de pressions d'intérêt atmosphérique.<sup>[65,66]</sup> Ceci nous donne la possibilité de l'ignorer et de s'intéresser uniquement à la température et au taux d'humidité dont l'influence est elle déterminante. Deuxièmement, nous nous sommes aperçus que l'ensemble  $(N, P, T)$  s'avérait peu adapté à la simulation d'agrégats isolés placés au centre de la boîte de simulation dans des conditions aux bords périodiques.

En effet, le barostat tend à combler le vide qui s'étend entre les images périodiques des agrégats ce qui conduit, dans nos tests préliminaires effectués avec divers barostats, à l'effondrement de la taille de boîte. Le système tend alors vers un solide ou liquide infini, selon la température, dans les trois dimensions de l'espace. Cet état permet en effet de minimiser le potentiel d'interaction à température et pression ambiantes. L'ensemble  $(N, V, T)$  est donc l'ensemble thermodynamique qui nous a semblé le mieux adapté pour les simulations que l'on souhaitait effectuer.

D'un point de vue technique, les calculs sont réalisés avec le code de dynamique moléculaire libre GROMACS,<sup>[186-191]</sup> offrant de très bonnes performances en calcul parallèle. Les versions utilisées incluent la 4.5.6 et la 5.0.4. Tous les calculs sont effectués sur le Mésocentre de Calcul de Franche-Comté, en parallèle sur 16 cœurs. Cette valeur a été déterminée de manière à minimiser à la fois les temps de calcul et l'usage des processeurs, ou temps CPU. En effet, la durée de simulation ne dépend pas linéairement du nombre de processeurs utilisés du fait de la nécessité qu'ont les cœurs de communiquer entre eux. Dans nos simulations, la présence de larges zones de vide entre les agrégats constitue une limite supplémentaire à l'efficacité de calculs massivement parallèles. Techniquement, cela est dû à l'algorithme de *domain decomposition* (DD), qui décompose la boîte en domaines de taille égale alloués chacun à un processeur différent.

#### 4.1.2 Méthodes d'analyse

Succédant à la phase de production, l'analyse des données de simulation peut tout d'abord se limiter à une approche qualitative qui consiste à observer les clichés des agrégats. Ces derniers peuvent renseigner visuellement sur la répartition des différentes espèces chimiques présentes dans l'agrégat. Évidemment, cette première approche se doit ensuite d'être complétée par une analyse quantitative détaillée dont j'ai formalisé les différents points au cours de mon travail de thèse. Ainsi, cette analyse est effectuée au moyen d'un code que j'ai écrit en FORTRAN 95.

L'objectif est ici la détermination de la phase de nos modèles de noyaux de condensation organiques. Ce terme de phase doit être précisé car il peut recouvrir des acceptations très différentes. En effet, il peut désigner :

- Une phase structurale : le système s'organise-t-il de manière ordonnée, cristalline ou au contraire désordonnée ?
- Une phase liée à la répartition spatiale des espèces chimiques : ces dernières sont-elles mélangées ou bien séparées ?
- Une phase dynamique : le système est-il solide, visqueux ou plutôt liquide ?

Dans un premier temps, nous nous intéresserons aux deux premières définitions et nous nous focaliserons donc sur des analyses structurales, c'est-à-dire reposant sur les positions des atomes et non leur évolution dans le temps. L'aspect dynamique sera abordé ultérieurement dans la section 4.5.

D'une part, les profils de densité radiale  $\rho_X(r)$ , calculés à partir du centre de masse de l'agrégat, permettent de caractériser la distribution dans l'espace des centres de masse des molécules de type X constituant l'agrégat. D'autre part, des informations sur l'orientation des molécules d'acide par rapport à l'interface gaz-particule peuvent être obtenues en discriminant les groupes alkyle et carboxyle, respectivement à caractère hydrophobe et hydrophile. Ces profils de densité sont normés par rapport à la valeur expérimentale de la densité de l'espèce considérée à température et pression standard, ce qui permet de présenter les courbes sur un même graphe sans se retrouver confrontés à des problèmes d'échelle. À noter que le mot densité fait ici référence à un nombre de molécules par unité de volume, et non à la densité massique. D'autre part, les distributions de taille  $P_X(n)$  des « amas » de molécules de type X, ou *clusters*, procurent un paramètre clair qui permet de distinguer les changements de phase du système en fonction de la température et de l'humidité relative. Concrètement, ces *clusters* sont définis par un réseau de molécules considérées comme reliées entre elles sur la base de critères de distance portant sur les liaisons O...H. Ces derniers sont extraits à partir des fonctions de distribution radiale correspondantes, de manière à ce qu'ils englobent le premier pic de la distribution. Afin que les *clusters* de petite taille ne dominant pas le résultat final du fait de leur nombre, la quantité  $P_X(n)$  est définie comme étant la fraction du nombre de molécules de type X qui se trouve dans des *clusters* de taille  $n$ . Dans le même temps, la taille moyenne  $\bar{n}_X$  des *clusters* d'acide est calculée afin de présenter l'information de manière plus concise, sur un seul graphe en fonction de la température et du taux d'humidité relative. Cette quantité nous sert alors de marqueur, certes imparfait, des changements de phase de l'agrégat. Elle est calculée grâce à la formule :

$$\bar{n}_X = \frac{1}{N_X} \sum_{n=1}^{N_X} n^2 \langle N_{\text{clust}}^X(n) \rangle_t = \sum_{n=1}^{N_X} n P_X(n) \quad (4.1)$$

où  $N_X$  est le nombre de molécules de type X et  $N_{\text{clust}}^X(n)$  le nombre de *clusters* comportant  $n$  molécules ; le symbole  $\langle \dots \rangle_t$  dénotant une moyenne temporelle le long de la trajectoire de simulation. À noter que ce calcul de distribution de taille des *clusters* ne donne cependant aucune information sur la forme de ces derniers. Ainsi, ils peuvent se présenter sous la forme soit d'amas très compacts, maximisant les interactions entre molécules de même type, soit de longues chaînes qui au contraire sont très fortement liées aux molécules environnantes appartenant à des espèces différentes.

La discrimination entre ces deux extrêmes et leurs intermédiaires ne peut se faire qu'à l'aide d'analyses dédiées spécifiquement à la caractérisation du réseau de liaisons qui s'établit au sein des agrégats. Nous nous sommes donc intéressés aux distributions de l'énergie d'interaction  $P_{X-Y}(E_b)$  et du nombre de liaisons hydrogène  $P_{X-Y}(N_{HB})$ . Les énergies de liaison X–Y sont évaluées en calculant la somme des énergies d'interaction électrostatique et de dispersion-répulsion d'une molécule de type X avec toutes les molécules de type Y. Les liaisons hydrogène O···H–O sont quant à elles définies avec la combinaison de deux critères portant l'un sur la distance O···O et l'autre, plus arbitraire, sur l'angle  $\widehat{OHO}$ , usuellement fixés à respectivement 0,35 nm et 30°. Une définition alternative est aussi utilisée à des fins de comparaison, basée sur deux critères de distance O···O et O···H déterminés à partir des fonctions de distribution radiale correspondantes. De manière analogue aux énergies d'interaction, les distributions  $P_{X-Y}(N_{HB})$  correspondent au nombre de liaisons que fait une molécule de type X avec les molécules de type Y de son environnement proche.

## 4.2 Influence de la taille de la chaîne alkyle : acide acétique ou propionique

La première partie de ce travail concerne donc la modélisation d'agrégats purs, constitués soit d'acide acétique soit d'acide propionique, en interaction avec des molécules d'eau. Nous détaillerons ici les paramètres de simulation utilisés ainsi que les résultats obtenus. Nous étudierons ensuite la dépendance de ces derniers sur certains paramètres de simulation et nous les comparerons aux résultats obtenus précédemment sur les acides oxalique, malonique et formique. Cette étude a fait l'objet d'une publication dans la revue *The Journal of Physical Chemistry B*,<sup>[192]</sup> incluse en fin de chapitre. Par ailleurs, le cas de l'acide butyrique, dont les simulations ont été conduites par la suite par D. Vardanega et dont j'ai participé à l'analyse des résultats, sera aussi abordé.

### 4.2.1 Détails des simulations

Afin d'appliquer la méthodologie décrite précédemment sur des agrégats d'acide acétique ou propionique, de formules chimiques respectivement  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ , les fichiers de topologie renseignant tous les paramètres nécessaires aux calculs de dynamique moléculaire doivent être construits pour ces deux molécules ainsi que pour l'eau. Par souci de continuité avec les études précédentes, il a été choisi d'utiliser le modèle TIP5P<sup>[148]</sup> afin de représenter la molécule d'eau. Ce dernier est connu pour donner une

température de fusion de la glace de 274 K,<sup>[149]</sup> donc très proche de la valeur expérimentale de 273,15 K. La topologie des molécules d'acide a été déterminée grâce aux ressources du *Automated Topology Builder*,<sup>[193]</sup> qui utilise en interne une optimisation DFT de niveau de théorie B3LYP/6-31G(d). Les charges partielles et les coefficients de Lennard-Jones ont quant à eux été extraits du champ de force standard OPLS, pour *optimized potentials for liquid simulations*, très utilisé pour la modélisation de molécules organiques. Dans le cas de l'acide propionique, il s'agit d'une paramétrisation OPLS-AA,<sup>[194]</sup> pour *all atoms*, qui n'est pas spécifique à cette molécule mais qui procure des paramètres génériques pour les fonctions chimiques organiques. Pour l'acide acétique, une paramétrisation spécifique<sup>[195]</sup> a été utilisée appartenant à la famille OPLS-UA, pour *united atoms*. Dans cette dernière, le groupe méthyle est représenté par un seul site. Le tableau 4.1 recense tous les paramètres des interactions intermoléculaires décrites par les équations 3.11 et 3.12.

Aucune contrainte n'est appliquée aux liaisons intramoléculaires, modélisées par des potentiels harmoniques et périodiques standards, détaillés dans l'équation 3.13. Le pas de temps est donc fixé à 0,1 fs afin de correctement représenter la vibration des liaisons O–H. Le calcul des interactions de Coulomb et de dispersion-répulsion est tronqué à un rayon de coupure de 1,4 nm. Les interactions électrostatiques de longue portée sont traitées par la méthode PME, avec une interpolation cubique, un paramètre de Fourier de 0,15 nm ainsi qu'une tolérance relative de  $1 \times 10^{-5}$ .

L'ensemble canonique est simulé avec deux thermostats différents, selon que l'on est en phase d'équilibration–chauffage ou de production. Dans le premier cas, c'est l'algorithme de Berendsen qui est utilisé, avec une temps de couplage  $\tau_t$  de 0,1 ps, permettant à la température de relaxer rapidement vers sa valeur d'équilibre. Pour la production de données, le thermostat de Berendsen est remplacé par celui de Nosé-Hoover, dont la définition du temps de couplage est différente ce qui nécessite une réévaluation de sa valeur à  $\tau_t = 0,5$  ps.

La construction des systèmes par nucléation, coalescence et condensation est effectuée à une température de 100 K. Tout d'abord, un agrégat sec d'acide acétique ou propionique est construit avec 120 molécules. Des agrégats plus gros ont été construits, mais n'ont pas été retenus dans la mesure où, lors de tests exploratoires, l'analyse des résultats obtenus avec ces systèmes n'a pas apporté d'informations supplémentaires. Nous avons donc conduit toutes les simulations qui suivent avec des systèmes contenant 120 molécules d'acide, dans un souci d'optimisation de l'utilisation des ressources de calcul. Plusieurs systèmes sont ainsi construits, avec 0, 120, 480, 720 et 1200 molécules d'eau, cette dernière valeur uniquement pour l'acide acétique. S'en suit une phase d'équilibration de 1 ns, suivie d'un chauffage qui se fait à un rythme linéaire de +10 K sur une durée de 20 ps, marquant un temps d'arrêt à 150, 180, 200, 220 et 250 K. À chaque palier de température,



**Tableau 4.1** – Paramètres des potentiels de Coulomb et de Lennard-Jones pour l'acide acétique (a), l'acide propionique (b) et l'eau (c).

(a) Acide acétique.

site	$q/e$	$\sigma$ (nm)	$\epsilon$ (kJ/mol)
C (COOH)	0,550	0,375	0,439 32
O (C=O)	-0,500	0,296	0,878 64
O (O-H)	-0,580	0,307	0,711 28
H (O-H)	0,450	0	0
C (CH <sub>3</sub> )	0,080	0,391	0,669 44
H (CH <sub>3</sub> )	0	0	0

(b) Acide propionique.

site	$q/e$	$\sigma$ (nm)	$\epsilon$ (kJ/mol)
C (COOH)	0,520	0,375	0,439 320
O (C=O)	-0,440	0,296	0,878 640
O (O-H)	-0,530	0,300	0,711 280
H (O-H)	0,450	0	0
C (CH <sub>2</sub> )	-0,120	0,350	0,276 144
H (CH <sub>2</sub> )	0,060	0,242	0,062 760
C (CH <sub>3</sub> )	-0,180	0,350	0,276 144
H (CH <sub>3</sub> )	0,060	0,242	0,062 760

(c) Eau modèle TIP5P, la lettre M désignant les deux sites virtuels.

site	$q/e$	$\sigma$ (nm)	$\epsilon$ (kJ/mol)
O	0	0,312	0,669 44
H	0,241	0	0
M	-0,241	0	0

une équilibration supplémentaire de 1 ns est effectuée. À ce stade, les courbes de l'énergie totale des systèmes en fonction du temps de simulation montrent une stabilisation autour d'une valeur moyenne qui indique un système raisonnablement équilibré.

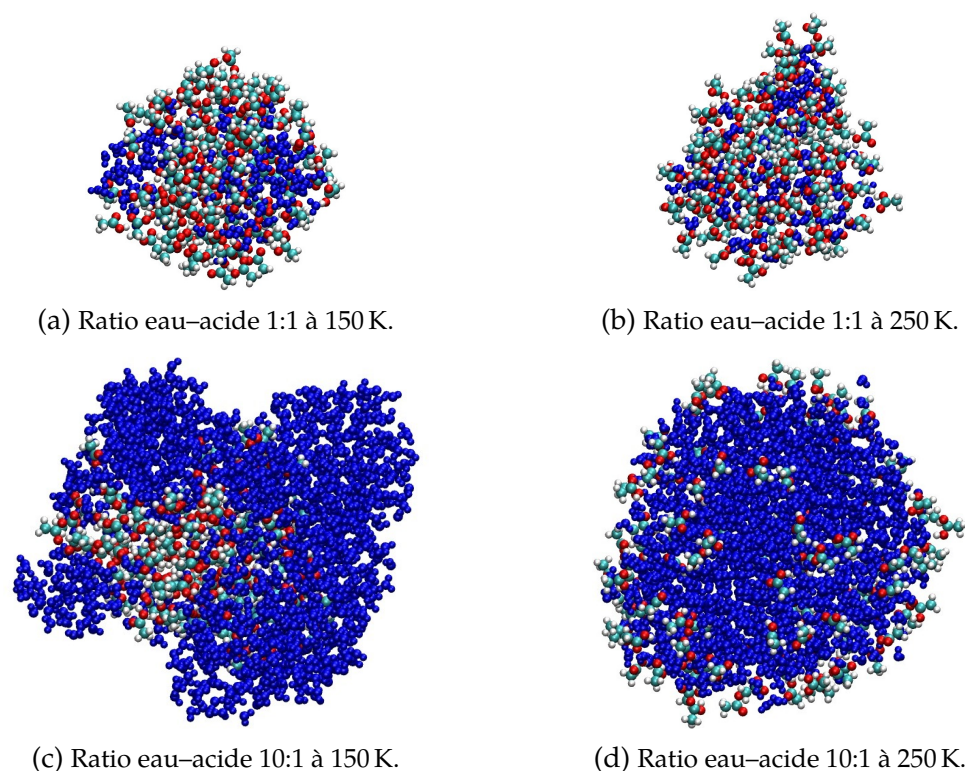
#### 4.2.2 Résultats et discussion

Les positions des atomes à la fin des calculs de production sont utilisées pour générer des clichés des différents agrégats. Sur la figure 4.1, nous pouvons voir quatre agrégats d'acide acétique et d'eau à deux valeurs d'humidité relative et deux températures différentes. Sur les clichés correspondant aux agrégats à basse température, à savoir (a) et (c), les molécules d'eau sont clairement adsorbées sur les agrégats d'acide. L'acide et l'eau forment deux phases séparées, avec l'eau en surface et l'acide au cœur. À température et humidité relative plus élevées (d), la situation semble inversée car l'on voit nettement une large gouttelette d'eau à la surface de laquelle les molécules d'acide sont dispersées. À un ratio eau-acide plus faible (b), l'acide et l'eau semblent être plus ou moins mélangés. C'est aussi le cas à des températures intermédiaires, dont les clichés correspondants ne sont pas montrés. La situation est en tout point similaire pour les agrégats d'acide propionique, dont un exemple à basse température et un autre à haute température pour un taux d'humidité élevé sont présentés sur la figure 4.2.

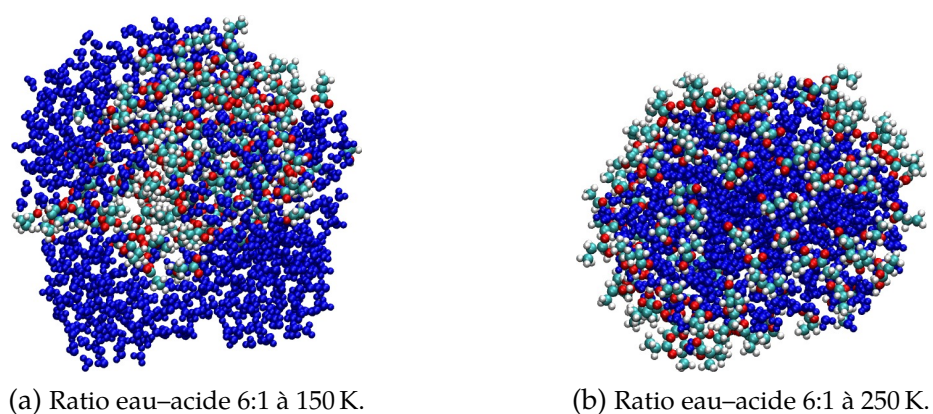
Une analyse structurale plus poussée est menée à bien au moyen du calcul des profils de densité et des distributions de la taille des *clusters*. Quelques-uns de ces graphes sont présentés sur les figures 4.3, 4.4 et 4.5. En support, les distributions des énergies d'interaction ainsi que celles du nombre de liaisons hydrogène sont calculées et certaines d'entre elles sont tracées sur les figures 4.6 et 4.7. Enfin, le marqueur choisi afin de suivre l'évolution de la phase des agrégats, à savoir la taille moyenne des *clusters* d'acide, est tracé sur la figure 4.8.

Les analyses portant sur les agrégats secs, non montrées ici, nous renseignent sur la manière dont ces systèmes s'organisent à des températures qui dans nos simulations sont *a priori* en-deçà de la limite de fusion expérimentale de l'acide acétique et de l'acide propionique, respectivement de 289,8 K et 252,2 K. Les pics présents dans les profils de densité ainsi que la distribution très homogène du nombre de liaisons hydrogène, où les paires dominent à plus de 80 %, montrent que l'organisation peut être considérée comme partiellement cristalline. Malgré des températures de simulation qui pourraient permettre une cristallisation complète de l'acide, celle-ci n'est sans doute pas atteinte du fait de la petite taille des agrégats et des effets de bords importants qui en résultent.

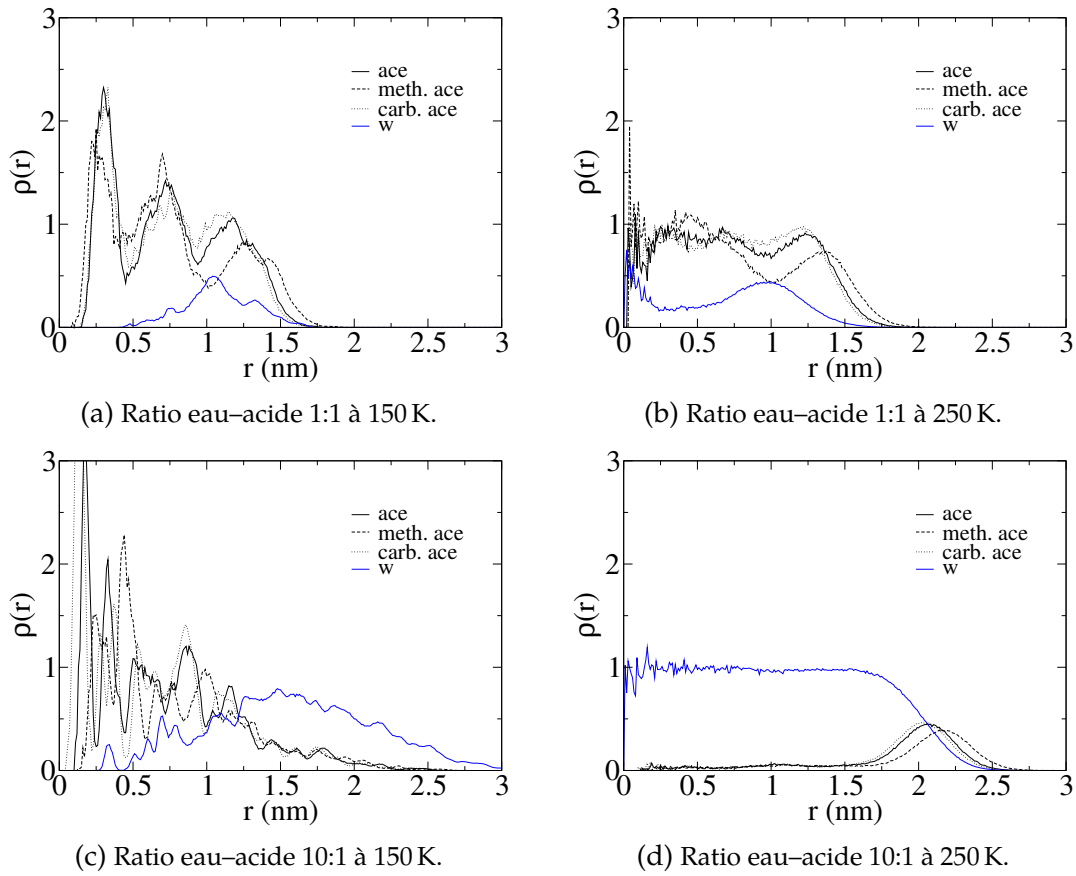
Concernant les agrégats humidifiés, la combinaison des analyses va dans le sens d'une nette séparation de phase entre l'eau et l'acide à basse température, typiquement



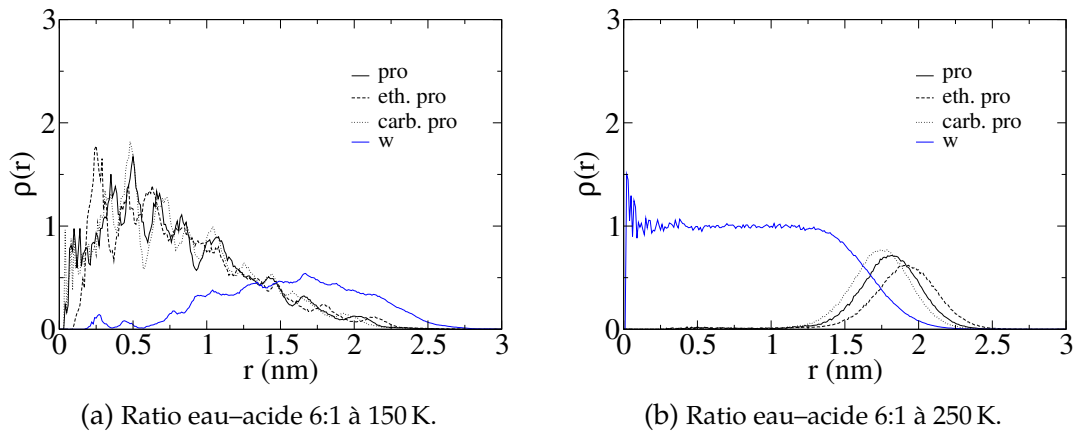
**Figure 4.1** – Clichés d'agrégats composés d'acide acétique et d'eau tels qu'on les obtient à la fin des simulations de production. Les molécules d'acide sont représentées avec le carbone en vert, l'oxygène en rouge et l'hydrogène en blanc. Les molécules d'eau sont quant à elles entièrement en bleu.



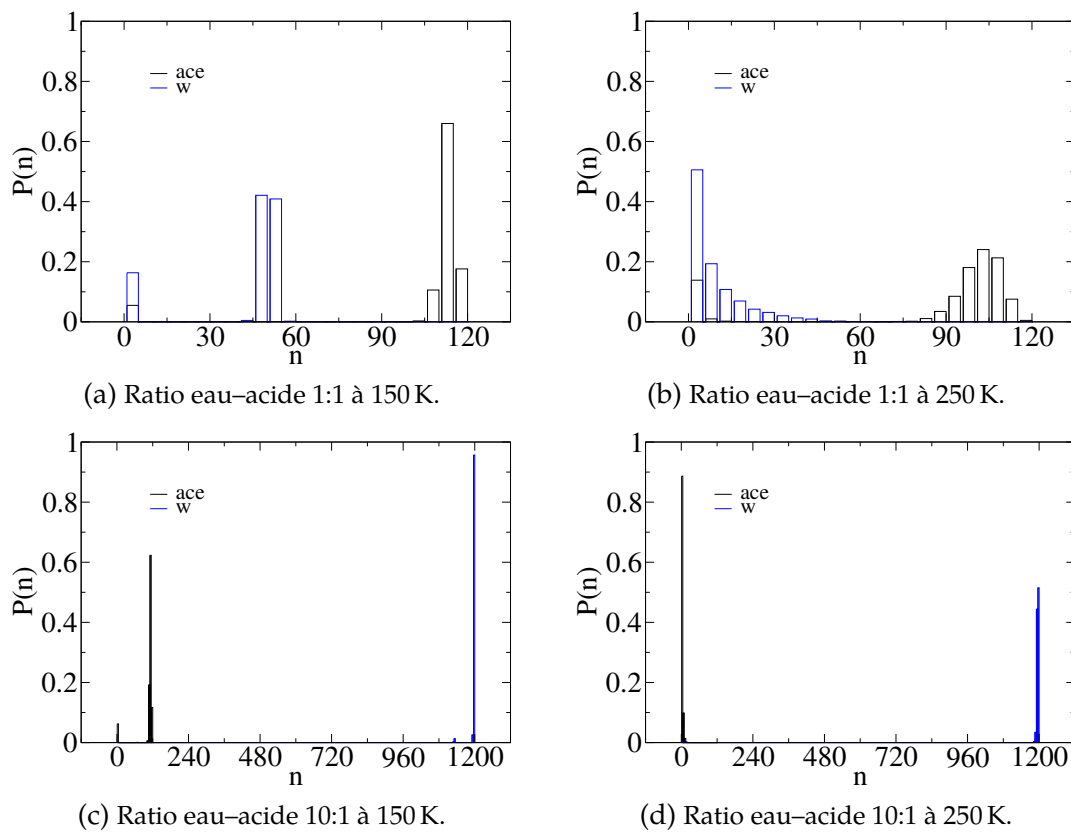
**Figure 4.2** – Clichés d'agrégats composés d'acide propionique et d'eau.



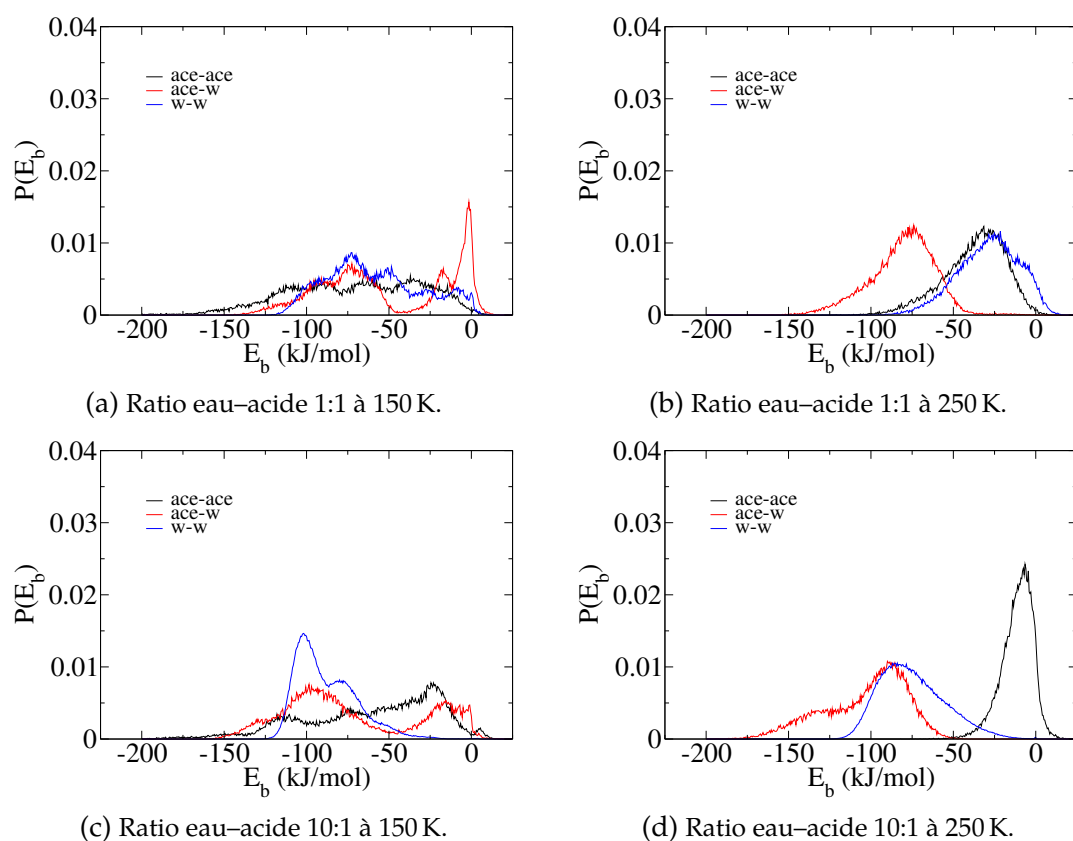
**Figure 4.3** – Profils de densité de l’acide acétique (ace) et de l’eau (w) pour deux systèmes de ratio eau-acide 6:1 et deux températures différentes. Les groupes méthyle ( $\text{CH}_3$ ) et carboxyle ( $\text{COOH}$ ) de l’acide acétique sont séparés sur deux courbes différentes.



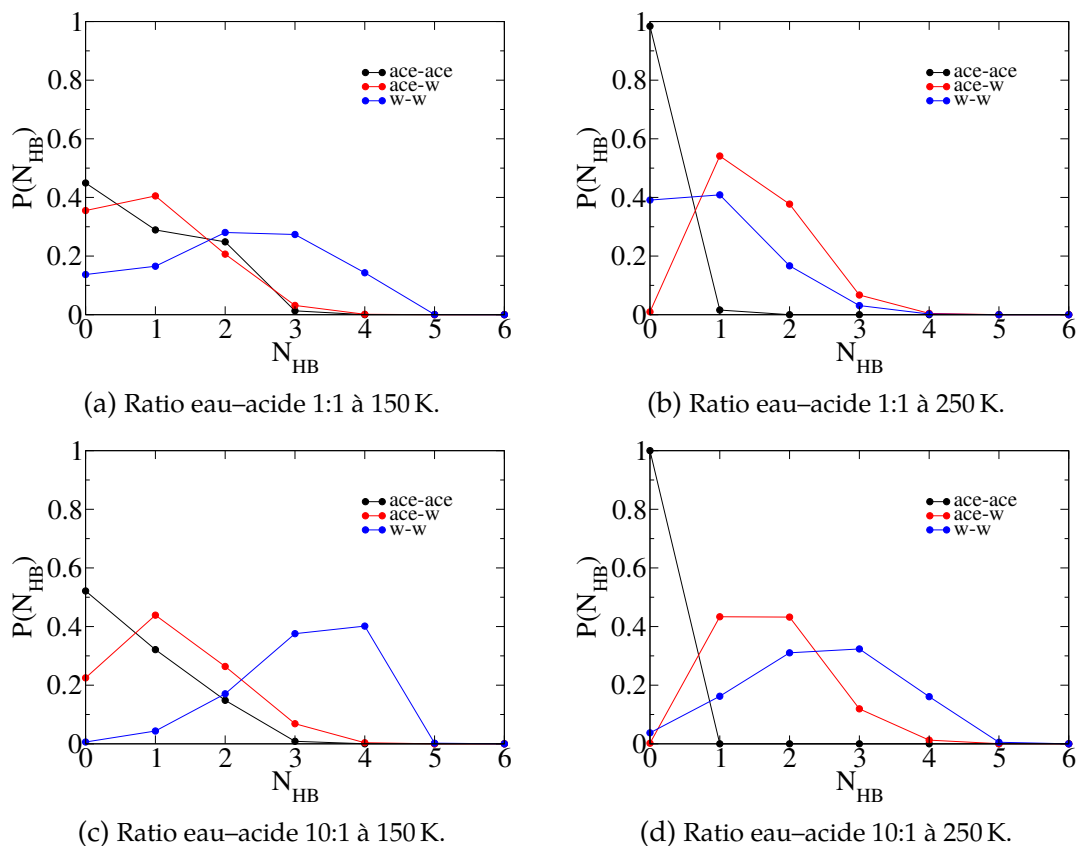
**Figure 4.4** – Profils de densité de l’acide propionique (pro) et de l’eau pour quatre systèmes de deux ratios eau-acide et deux températures différentes. De même que pour la figure 4.3, les parties éthyle ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ) et carboxyle ( $\text{COOH}$ ) de l’acide propionique sont représentées sur deux courbes séparées.



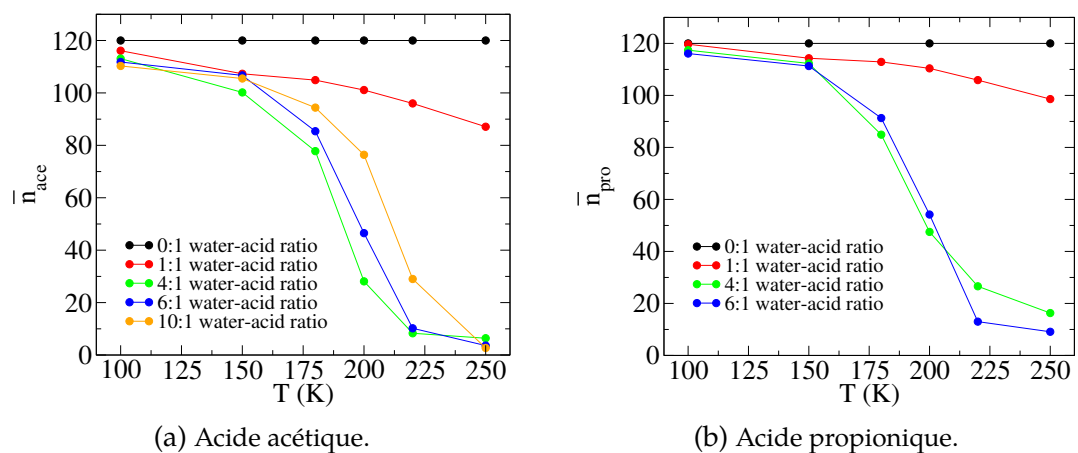
**Figure 4.5** – Distributions de la taille des *clusters* de molécules d'acide acétique et d'eau pour quatre systèmes de deux ratios eau-acide et deux températures différentes.



**Figure 4.6** – Distributions des énergies d’interactions au sein des agrégats d’acide acétique et d’eau pour quatre systèmes de deux ratios eau-acide et deux températures différentes.



**Figure 4.7** – Distributions du nombre de liaisons hydrogène au sein des agrégats d'acide acétique et d'eau pour quatre systèmes de deux ratios eau-acide et deux températures différentes.



**Figure 4.8** – Évolution de la taille moyenne des *clusters* d'acide acétique et propionique en fonction de la température et du nombre de molécules d'eau.

en-dessous de 180 K. Les profils de densité (figures 4.3 et 4.4) correspondant à ces systèmes montrent la formation d'une couche d'eau, plus ou moins large selon le taux d'humidité, adsorbée sur un cœur d'acide. De plus, les distributions des énergies d'interaction (figure 4.6) et du nombre de liaisons hydrogène (figure 4.7) montrent l'existence de fortes interactions eau-eau (w-w), indiquant la formation de gouttelettes d'eau à la surface des agrégats. L'augmentation du nombre de molécules d'eau se traduit directement, comme on peut s'y attendre, par une augmentation des interactions acide acétique-eau (ace-w), sans que les acide acétique-acide acétique (ace-ace) ne soient modifiées de manière significative. Ainsi, seule la surface d'interaction entre la phase eau et la phase acide augmente sans mélange entre ces deux phases. Les tailles des *clusters* d'acide (figure 4.8) vont dans ce sens avec une valeur moyenne très proche de 120, le nombre total de molécules d'acide.

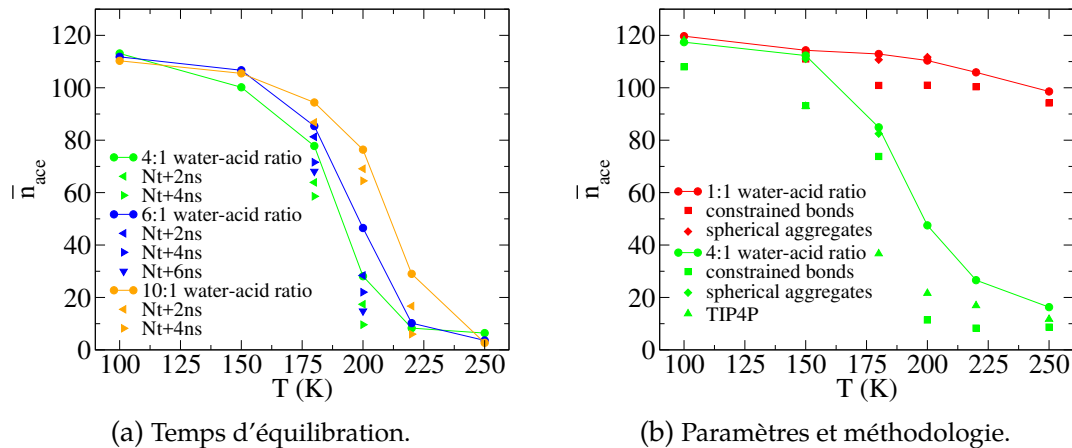
À haute température, typiquement au-delà de 220 K, et à ratio eau-acide supérieur à 1:1, la taille moyenne des *clusters* d'acide se stabilise à une valeur se situant aux alentours de 10. La déliquescence du noyau d'acide avec l'augmentation de température s'accompagne, d'après les profils de densité (figures 4.3 et 4.4), d'une migration de l'acide vers l'extérieur des agrégats. En accord avec les résultats concernant la taille des *clusters* d'acide, les courbes correspondant aux liaisons ace-ace se décalent vers 0 à la fois pour les énergies d'interaction et le nombre de liaisons hydrogène (figures 4.6 et 4.7). L'acide est donc à la fois rejeté et dispersé en surface, la dispersion étant d'autant plus forte que le ratio eau-acide est élevé. Les liaisons w-w quant à elles se décalent légèrement vers les faibles énergies et un faible nombre de liaisons hydrogène, alors que les ace-w tendent à augmenter légèrement. Ces résultats indiquent l'existence d'une nouvelle séparation de phase, différente de la précédente en ceci que les molécules d'acide se retrouvent en surface et ne forment pas de gouttelettes maximisant les interactions entre elles mais au contraire restent fermement liées à l'eau. Remarquons que, sur les profils de densité, des molécules d'acide sont également clairement visibles à l'intérieur de la phase aqueuse, ce qui peut expliquer aussi en partie l'augmentation des liaisons ace-w au détriment des w-w. Ce comportement est nettement plus marqué pour l'acide acétique (et plus encore pour l'acide formique<sup>[67]</sup>), qui de part sa chaîne hydrocarbonée plus courte a un comportement un peu moins hydrophobe que l'acide propionique lorsqu'il se retrouve au sein d'un agrégat d'eau. Enfin, on peut très nettement voir sur les profils de densité que les molécules d'acide pointent leurs fonctions alkyles vers la phase gaz, interagissant avec les molécules d'eau au moyen de leurs groupes carboxyles. Ce résultat, bien que non surprenant du fait des caractères respectivement hydrophobe et hydrophile de ces deux fonctions chimiques, est important du point de vue de la physico-chimie atmosphérique. En particulier, il peut conduire à la limitation de la croissance des noyaux de condensation



en influant sur l'adsorption de molécules d'eau supplémentaires.

En dehors de ces deux zones très marquées du diagramme de phase, aucune séparation de phase n'est observée. Ceci concerne tous les systèmes humides à températures intermédiaires, entre 180 K et 220 K, ainsi que les agrégats de ratio eau-acide 1:1 à températures élevées. À faible taux d'humidité relative, les profils de densité (figures 4.3 et 4.4) montrent une répartition plus ou moins homogène des molécules d'acide et d'eau. De plus, les énergies de liaison ace-ace ainsi que le nombre de liaisons hydrogène correspondantes (figures 4.6 et 4.7) diminuent avec l'augmentation de la température de la même manière que pour les systèmes à plus forte teneur en eau. À l'opposé, les liaisons w-w se stabilisent à un niveau beaucoup plus faible. Ainsi, le cœur d'acide se décompose bien sous l'action des molécules d'eau mais ces dernières ne parviennent pas à former un noyau stable et à repousser les molécules d'acide à la surface. On obtient donc un mélange de phases où les deux espèces se mélangent de manière à diminuer leur énergie potentielle, ce qui se manifeste par une légère surreprésentation de l'acide au centre et en surface. De même que précédemment, une orientation privilégiée des molécules d'acide est observée en surface, la chaîne hydrocarbonée pointant toujours vers la phase gaz. La distribution de taille des *clusters* d'acide (figure 4.8) est quant à elle toujours dominée par les gros amas, la valeur moyenne restant supérieure à 80. Ceci s'explique simplement en considérant que la teneur en eau est insuffisante pour diluer complètement les molécules d'acide, qui bien que faiblement liées entre elles d'un point de vue énergétique ont l'espace suffisant pour former une longue chaîne d'une taille dépassant les 90 molécules. Dans ces systèmes, la température n'a que peu d'influence sur le résultat final une fois dépassée la limite des 180–200 K, où l'eau pénètre jusqu'au cœur des agrégats.

Dans le cas des systèmes de ratio eau-acide supérieur à 1:1 et à températures intermédiaires, les courbes, non montrées ici, sont très similaires. La seule différence étant qu'à des ratios eau-acide plus élevés, les interactions w-w sont plus fortes et la taille moyenne des *clusters* diminue d'autant, indiquant un mélange à plus forte proportion en eau. Cependant, la pénétration de l'eau dans le cœur acide n'est pas complète et une phase intermédiaire correspondant à un mélange est donc observée. La difficulté est de savoir si ce mélange provient d'un véritable état stable ou s'il n'est qu'un état transitoire, trahissant une équilibration insuffisante. Certains points ont donc été relancés avec des temps d'équilibration allongés de 2, 4 voire 6 ns. Les résultats, condensés sur la figure 4.9a, montrent une tendance vers la diminution de la taille des *clusters* d'acide, mais de manière relativement limitée. L'équilibration à des températures intermédiaires nécessiterait donc des temps de simulation bien plus longs afin de discriminer entre les authentiques systèmes mélangés et ceux évoluant lentement vers une séparation de phase. En tout état de cause, il est donc difficile dans le cadre des simulations présentes de



**Figure 4.9** – Dépendance de la taille moyenne des *clusters* d’acide acétique en fonction du temps d’équilibration (a) et de la méthodologie employée ou des paramètres de simulation utilisés (b).

trancher entre l’existence d’un vrai état métastable et un simple artefact lié à des temps de simulation encore trop courts par rapport aux temps d’évolution des systèmes considérés.

À noter que l’on voit nettement sur les courbes de la taille moyenne des *clusters* d’acide (figure 4.8) que les systèmes de ratios eau–acide élevés tendent plus difficilement vers la deuxième phase séparée avec l’augmentation de la température. L’allongement des temps d’équilibration n’a pas vraiment changé cet état de fait comme nous avons pu le voir précédemment. Ce comportement peu intuitif, qui se manifeste aussi sur les courbes des analyses complémentaires, non montrées ici pour des températures intermédiaires, peut être expliqué par l’intensité des interactions w–w qui augmente avec la teneur en eau. En effet, comme nous l’avons vu précédemment, à basse température, l’eau se condense en gouttelettes de plus en plus grandes lorsque le ratio eau–acide est élevé, ce qui rend plus difficile la pénétration ultérieure de l’eau dans le cœur d’acide quand la température augmente.

Il existe très peu de résultats expérimentaux qui peuvent être comparés à nos simulations. Un seul d’entre eux a été trouvé dans littérature et concerne la détermination de la structure de particules d’acide acétique et d’eau par spectroscopie infrarouge.<sup>[196]</sup> Les expériences ont été effectuées à basse température, à 78 K, sur des aérosols de bien plus grande taille que ceux que nous simulons, allant d’une dizaine à quelques centaines de nanomètres. Les résultats sont néanmoins comparables aux nôtres, au moins d’un point de vue qualitatif. En effet, une cristallisation partielle a été observée pour de l’acide acétique sec, ainsi qu’une séparation de phase à un ratio eau–acide de 1:1. À un ratio de 10:1, un mélange eau–acide est observé, ce que l’on retrouve dans nos calculs à plus haute

température. Notons que les interactions eau-acide suivent effectivement une tendance vers une plus forte intensité lorsque le nombre de molécules d'eau augmente, même à une température aussi basse que 150 K. Il est également possible de comparer la situation à l'interface gaz-particule avec une série d'études spectroscopiques réalisées là encore sur l'acide acétique, à une température de 277 K.<sup>[197,198]</sup> Les résultats vont dans le sens d'une présence importante de l'acide acétique à la surface, avec une orientation privilégiée du groupe méthyle en direction de la phase gaz.

Cette propension très nette des agrégats à rejeter les molécules d'acide en surface pourrait avoir de fortes implications. En effet, l'interface gaz-particule couverte de groupes alkyles rend la particule globalement hydrophobe et peut limiter de ce fait la croissance des noyaux de condensation. Ceci pourrait donc affecter le nombre et la taille des gouttelettes d'eau au sein des nuages. A noter qu'il existe au moins une étude par dynamique moléculaire dans la littérature qui a étudié ce phénomène en bombardant de molécules d'eau des gouttelettes aqueuses recouvertes d'une couche d'acide dicarboxylique.<sup>[58]</sup> Les résultats montrent un comportement très binaire, avec adsorption si la molécule percute l'aérosol dans une zone occupée par de l'eau, et au contraire rebond si la zone est occupée par de l'acide. Dans le premier cas, le coefficient de collage, ou *sticking coefficient*, calculé est égal à 1 alors que dans le second cas, sa valeur issue des simulations est proche de zéro. Mais globalement, en fonction de la vitesse incidente des molécules d'eau, du type d'acide constituant l'aérosol et du taux de couverture en acide à la surface de l'aérosol, un coefficient de collage moyen a été calculé, avec des valeurs comprises entre 0,4 et 1 qui montrent bien toute l'importance de la composition détaillée de l'interface aérosol/gaz environnant. Dans le même ordre d'idée, outre la condensation de l'eau, cette structuration des agrégats, en particulier en surface, peut aussi affecter les phénomènes d'oxydation des composés organiques en phase particulaire par diverses molécules présentes dans la phase gaz. En effet, non seulement celles-ci peuvent avoir plus ou moins facilement accès aux molécules organiques de l'aérosol selon leur localisation dans l'agrégat mais la réactivité elle-même peut être différente selon qu'elle a lieu en surface de l'aérosol ou, au contraire, à l'intérieur de celui-ci dans un environnement de molécules d'eau autour des molécules d'acide.

### 4.2.3 Dépendance des résultats sur les paramètres et la méthodologie de simulation

La dépendance des résultats de dynamique moléculaire en fonction des paramètres utilisés est un sujet particulièrement important, qui est d'ailleurs valable pour tout type de simulation numérique. Il s'agit en effet d'accorder de la confiance supplémentaire

**Tableau 4.2** – Paramètres du modèle TIP4P.

site	$q/e$	$\sigma$ (nm)	$\epsilon$ (kJ/mol)
O	0	0,315 365	0,648 52
H	0,520	0	0
M	-1,040	0	0

dans les conclusions obtenues si celles-ci ne sont pas modifiées par l'utilisation d'un autre jeu de paramètres, pourvu que celui-ci soit *a priori* tout aussi valable que le précédent. Ici, quelques tests sont effectués utilisant deux variations des paramètres de simulation, la première concernant le modèle de l'eau et la deuxième l'utilisation de contraintes moléculaires gelant la vibration et permettant une multiplication par un facteur 10 du pas d'intégration. Enfin, la méthodologie utilisée est elle aussi testée. D'une part, l'impact de la forme initiale des agrégats d'acide est évalué en partant de systèmes de plus grande sphéricité. D'autre part, des essais de refroidissement sont effectués afin de vérifier la réversibilité des calculs en effectuant ceux-ci « à l'envers », c'est-à-dire en diminuant la température. Les résultats sont présentés sous la forme de courbes de la taille moyenne des *clusters* d'acide acétique sur la figure 4.9b.

Les champs de force utilisés pour décrire les interactions entre les molécules du système pourraient avoir un impact très fort sur les résultats de simulation. Ceci est particulièrement vrai pour l'eau, décrite dans la littérature par un grand nombre de modèles différents (à 3, 4, 5 voire même 6 sites). Il est connu que les propriétés physico-chimiques reproduites par ces modèles varient fortement, par exemple en ce qui concerne la température de fusion de la glace.<sup>[149]</sup> On se propose alors de tester ce paramètre en remplaçant le TIP5P par le TIP4P, un autre modèle standard à seulement 4 sites. Les paramètres correspondants sont listés dans le tableau 4.2. Tout le processus de simulation des agrégats d'eau et d'acide acétique est répété, uniquement pour le ratio eau-acide de 4:1, en utilisant rigoureusement la même méthodologie que précédemment. On peut voir sur le graphe 4.9b que les résultats sont sensiblement équivalents sauf pour les points à la température de 180 K et 200 K, où dans le premier cas la taille moyenne des *clusters* d'acide est divisée par un facteur 2 environ. Les autres analyses, non montrées, vont dans le même sens. Ainsi, même si la forme générale des courbes reste inchangée, la température de changement de phase s'est décalée au minimum d'une vingtaine de degrés. Ce résultat est cohérent avec le décalage des températures de fusion de la glace observé pour les deux modèles de l'eau, à savoir 232 K pour le TIP4P et 274 K pour le TIP5P.<sup>[149]</sup>

L'introduction de contraintes sur les vibrations internes des molécules d'acide est testée afin de préparer la simulation de systèmes plus gros nécessitant des pas de temps plus

élevés, de l'ordre de la femtoseconde. On utilise pour cela l'algorithme LINCS qui effectue une évolution libre suivie d'une phase d'application de contraintes qui remet les liaisons moléculaires dans leur forme d'origine. Ceci ne devrait pas *a priori* entraîner de bouleversement dans les résultats obtenus car la vibration moléculaire reste un phénomène de haute fréquence qui est souvent négligé dans les simulations de dynamique moléculaire, comme nous l'avons vu dans le chapitre 3. Néanmoins, les vibrations moléculaires étant capables d'absorber une énergie cinétique importante, leur absence peut éventuellement mener à ce que cette dernière se reporte sur d'autres degrés de liberté. Nos résultats montrent une plus forte dissociation des *clusters* d'acide avec les contraintes, mais sans changer la forme générale des courbes. Là encore, la modification des paramètres de simulation n'impacte pas les conclusions dressées dans l'étude précédente.

La forme initiale des agrégats est ensuite modifiée de manière à vérifier l'influence de « l'histoire » des systèmes sur les résultats finals. Ici, nous nous assurons de créer un agrégat de forme sphérique grâce à un recuit simulé, lors duquel le système est chauffé jusqu'à 250 K puis refroidi pour revenir à la température de départ. Les résultats obtenus n'indiquent aucune dépendance entre les caractéristiques structurales des systèmes étudiés et la forme initiale des agrégats.

Il est à noter qu'en principe, la réversibilité du changement de phase devrait être observée en démarrant les simulations à haute température et en refroidissant progressivement l'agrégat qui devrait ainsi retourner dans l'état observé à basse température. Cependant, il est en général très difficile en dynamique moléculaire de caractériser un processus d'évolution du désordre à l'ordre du fait de temps de simulation requis très élevés. Ce test a néanmoins été effectué à la demande d'un des rapporteurs de l'article soumis à la revue *J. Phys. Chem. B*,<sup>[192]</sup> mais comme nous pouvions nous y attendre, les résultats ne sont pas particulièrement concluants, puisque nous n'avons pas observé de réversibilité dans notre simulation test, du moins avec la durée des calculs qu'il nous a été permis de réaliser avec les ressources informatiques du Mésocentre de Calcul de Franche-Comté.

#### 4.2.4 Comparaison avec le cas des acides oxalique, malonique et formique

Les simulations précédemment effectuées à Besançon portaient sur les acides oxalique (HOCCOOH),<sup>[65]</sup> malonique (HOOCCH<sub>2</sub>COOH)<sup>[66]</sup> et formique (HCOOH).<sup>[67]</sup> Les deux premiers sont les plus petits représentants des acides dicarboxyliques. Leur comportement est relativement différent par rapport aux acides acétique et propionique dont il a été question précédemment. En effet, le diagramme de phases de ces deux

acides dicarboxyliques est caractérisé par l'absence de la phase séparée à haute température et haute teneur en eau, qui se manifeste rappelons-le par une couche d'acide qui recouvre une large gouttelette formée en majorité de molécules d'eau. Dans le cas de l'acide malonique, cette zone du diagramme de phase est occupée par un mélange où les interactions eau-eau, acide-acide et eau-acide sont d'intensité similaire sans qu'aucune ne l'emporte clairement. Le cas de l'acide oxalique est quant à lui plus singulier, car les agrégats à haute température éclatent en plusieurs petits agrégats de quelques dizaines de molécules seulement, dont la phase est plus délicate à caractériser du fait de leur très petite taille. Il n'est pas clair à ce stade si la méthodologie employée dans ces travaux, légèrement différente de celle présentée ici, peut être mise en cause pour expliquer ces différences de comportement. En particulier, il a été fait l'usage de l'ensemble isotherme-isobare ( $N, P, T$ ) qui, bien que n'ayant pas permis de mettre en évidence une influence de la pression sur le comportement des agrégats, a peut-être affecté différemment la stabilité des systèmes par rapport à l'ensemble canonique.

L'acide formique est quant à lui le plus petit des acides carboxyliques. Il ne possède qu'une seule fonction carboxyle et n'a pas de chaîne hydrocarbonée proprement dite, seulement un unique atome d'hydrogène attaché au carbone du groupe COOH. Globalement, les résultats qui ont été obtenus concernant cet acide sont très similaires à ceux de l'acide malonique, avec la présence d'une phase séparée à basse température et d'un mélange à plus haute température. La nature de cette dernière phase est néanmoins différente, car les interactions acide-acide sont nettement plus faibles que dans le cas de l'acide malonique, indiquant une rupture des dimères d'acide et une solvatation dans l'eau plus complète. Ceci rapproche le comportement de l'acide formique des acides monocarboxyliques plus lourds dont il a été question précédemment.

Le diagramme de phase d'agrégats d'acide carboxylique est donc relativement complexe, puisqu'il dépend de la température, de la teneur en eau et du type d'acide carboxylique considéré. En particulier, le nombre de groupes carboxyles et la longueur de la chaîne hydrocarbonée ont tous deux une influence déterminante sur leur comportement. Ainsi, le ratio O:C seul, bien que représentant indirectement ces deux caractéristiques chimiques des molécules organiques, semble insuffisant pour décrire leur comportement en détails. En effet, les acides formique et oxalique, bien que de ratio O:C équivalent comme on peut le voir dans le tableau 4.3, ont montré en dynamique moléculaire des comportements sensiblement différents.

Cependant, d'autres indicateurs pourraient être utilisés afin de caractériser le comportement des molécules organiques dans la phase particulaire atmosphérique, et en particulier l'état d'oxydation moyen du carbone.<sup>[199]</sup> Dans le cas de molécules formées uniquement de carbone, d'oxygène et d'hydrogène, à l'instar des acides carboxyliques

**Tableau 4.3** – Valeurs des rapports O:C et de l'état d'oxydation moyen du carbone  $\overline{OS_C}$  pour les différentes molécules organiques prises en compte dans nos simulations.

Molécule	O:C	$\overline{OS_C}$
Acide oxalique (HOOC <sub>C</sub> COOH)	2	3
Acide malonique (HOOCCH <sub>2</sub> COOH)	4/3	4/3
Acide formique (HCOOH)	2	2
Acide acétique (CH <sub>3</sub> COOH)	1	0
Acide propionique (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH)	2/3	-2/3

que l'on simule ici, cette grandeur se calcule simplement :

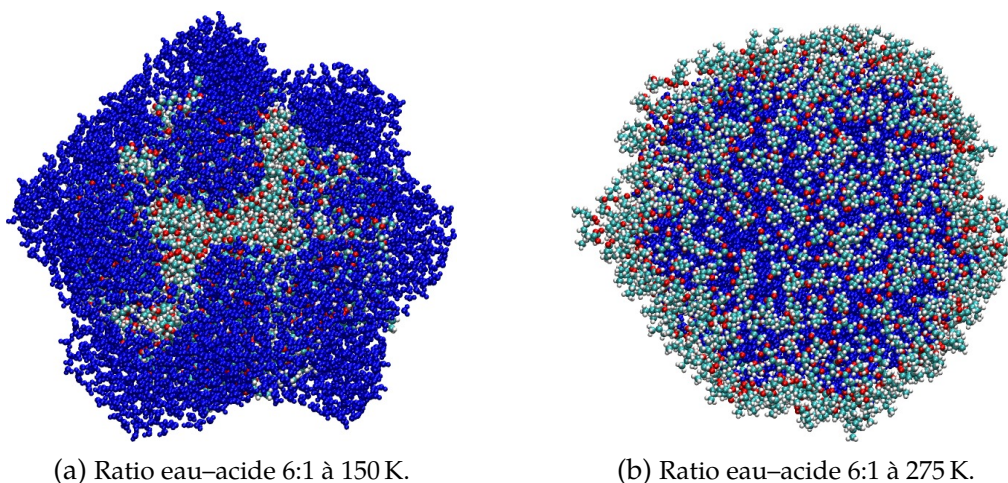
$$\overline{OS_C} = 2O:C - H:C \quad (4.2)$$

Les valeurs associées aux différentes molécules organiques dont il est question dans ce chapitre sont listées dans le tableau 4.3. Il est alors possible de faire émerger une tendance dans nos résultats de simulation. En effet, une oxydation élevée ( $\overline{OS_C} > 0$ ) coïncide avec un mélange homogène entre l'acide et l'eau, alors qu'une oxydation plus faible ( $\overline{OS_C} \leq 0$ ) coïncide avec une séparation de phase entre les deux composantes à haute température, et ce d'autant plus marquée que l'état d'oxydation est négatif. Néanmoins, cette tendance semble difficilement généralisable à des composés organiques de type différent, et d'autres études détaillées paraissent donc nécessaires afin de caractériser le comportement de ces aérosols organiques en milieu humide, aussi bien du point de vue de la modélisation moléculaire que de l'expérience.

#### 4.2.5 Vers des acides monocarboxyliques lourds : cas de l'acide butyrique

Cette étude de l'influence de la taille de la chaîne hydrocarbonée sur le comportement d'agrégats d'acides monocarboxyliques est complétée par le cas de l'acide butyrique, de formule chimique CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH. Les calculs ont été réalisés par D. Vardanega en parallèle des simulations portant sur les agrégats mixtes d'acides formique et acétique, dont il sera question dans la section suivante. Ces deux études ont été réalisées en étroite collaboration, en particulier pour l'analyse des résultats et la définition de nouveaux paramètres de simulation permettant de simuler des agrégats de plus grande taille, comptant 700 molécules d'acide, avec des temps d'équilibration plus longs. Le lecteur est donc renvoyé à la section 4.3.1 pour le détail de ces nouveaux paramètres de simulation.

Ici, nous nous contenterons de présenter succinctement les principaux résultats concernant ces agrégats d'acide butyrique, illustrés par quelques clichés (*snapshots*) sur la fi-



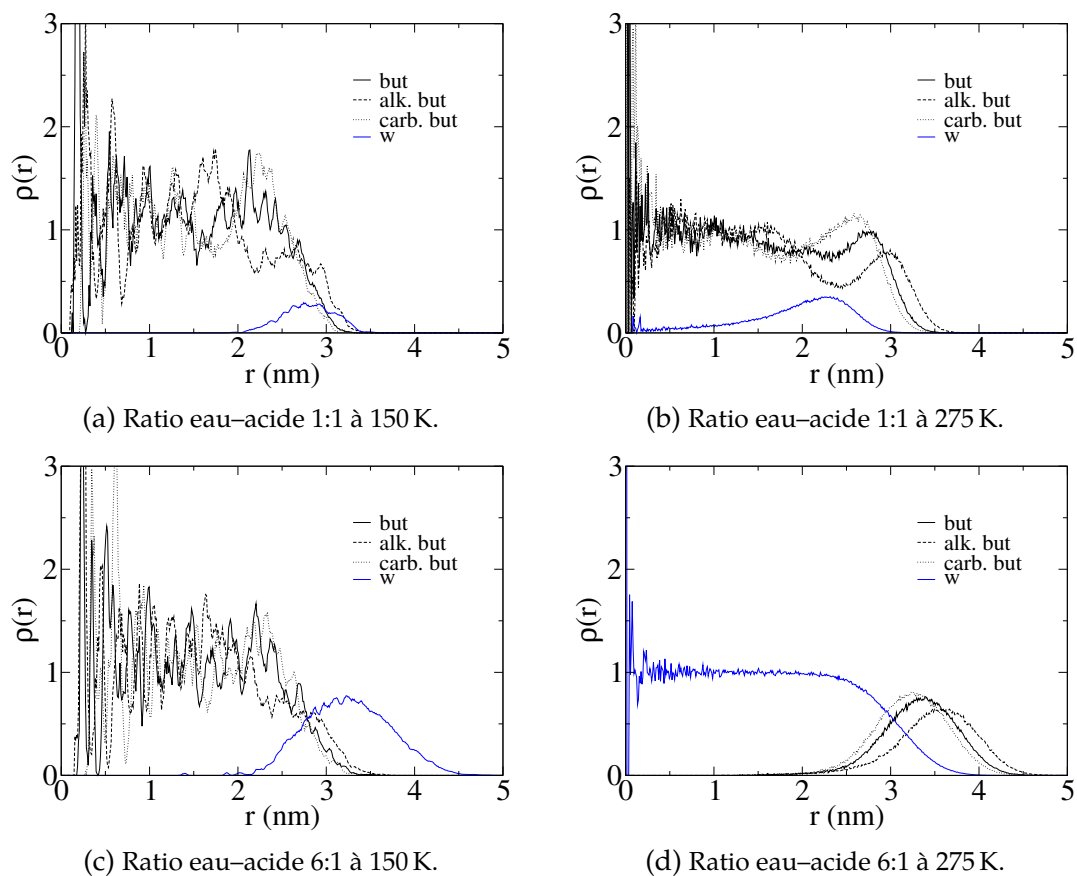
**Figure 4.10** – Clichés d'agrégats d'acide butyrique et d'eau.

gure 4.10, ainsi que des profils de densité sur la figure 4.11. Les résultats sont très similaires à ceux obtenus pour l'acide acétique et l'acide propionique, en ceci que l'on observe une nette séparation de phase entre le cas à basse température et le cas à haute température et taux d'humidité élevé. Ainsi, l'eau se concentre à la surface dans le premier cas, sous forme de gouttelettes avec de fortes liaisons w-w. Dans le second cas, l'acide est rejeté à la surface, formant une couche dispersée. Là encore, les molécules d'acide présentent une orientation privilégiée avec leur groupe alkyle hydrophobe dirigé vers la phase gaz. Cette fois-ci cependant, la longueur de cette chaîne hydrophobe est suffisante pour que l'on obtienne une séparation de phase « complète », où la phase aqueuse ne parvient plus à retenir quelques molécules d'acide résiduelles, ce que l'on pouvait encore constater dans le cas de l'acide acétique et, dans une moindre mesure, de l'acide propionique. Cette étude confirme donc la tendance dégagée précédemment sur l'influence de la taille de la chaîne alkyle sur la séparation de phase d'agrégats eau-acide.

### 4.3 Influence d'un mélange binaire : acides formique et acétique

La deuxième partie de ce travail est dévolue à l'étude d'un mélange de deux acides carboxyliques, en l'occurrence les deux plus petits, l'acide formique et l'acide acétique, qui sont parmi les plus abondants dans l'atmosphère et jouent un rôle important dans la condensation de l'eau.<sup>[37,200]</sup> Comme nous l'avons vu, ces deux espèces chimiques ont montré des comportements légèrement différents quand ils ont été étudiés séparément, d'où l'intérêt d'étudier un tel mélange. Ce travail a fait l'objet d'une publication dans la revue *The Journal of Physical Chemistry C*,<sup>[201]</sup> incluse en fin de chapitre. Nous détaillerons





**Figure 4.11** – Profils de densité de l'acide butyrique (but) et de l'eau (w) pour quatre systèmes de deux ratios eau-acide et deux températures différentes. Les groupes alkyle ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ ) et carboxyle ( $\text{COOH}$ ) de l'acide butyrique sont séparés sur deux courbes différentes.

ici les paramètres de simulation, modifiés par rapport à ceux de l'étude précédente sur la base des tests précédemment détaillés, ainsi que les principaux résultats. La principale motivation de ce changement de paramètres provient de l'augmentation de la taille des systèmes à considérer. En effet, afin d'avoir une information statistique comparable à celle obtenue dans le cas des agrégats constitués de  $N$  molécules d'un seul type d'acide, il apparaît raisonnable d'envisager la modélisation d'agrégats contenant au moins  $N$  molécules de chaque espèce. Dans le même temps, augmenter la taille des agrégats impose d'augmenter en conséquence le nombre de molécules d'eau environnantes ce qui, pour des taux d'humidité élevés, conduit à une inflation notable du nombre de molécules dans la boîte de simulation.

### 4.3.1 Détails des simulations

Pour cette étude, le modèle de l'eau TIP5P est remplacé par le TIP4P/2005,<sup>[202]</sup> une reparamétrisation du TIP4P qui permet par rapport à ce dernier de mieux reproduire une plus grande variété de propriétés physico-chimiques de l'eau.<sup>[203]</sup> Il est en particulier meilleur pour ce qui est de la température de fusion de la glace, avec une valeur de 252 K contre 232 K pour le TIP4P originel. Même si le TIP5P semble lui être supérieur dans ce domaine avec comme nous l'avons vu une température de fusion très proche de la valeur expérimentale, le TIP4P/2005 se caractérise par une meilleure reproduction globale du diagramme de phase de l'eau, en introduisant simplement un décalage en température de ce diagramme de phase, alors que le TIP5P échoue à bien reproduire toutes les phases de l'eau dès qu'on s'éloigne du point de fusion. De plus, le modèle TIP4P/2005 est un modèle à 4 sites, moins gourmand en ressources de calcul que le TIP5P et donc plus adapté à l'étude de systèmes comportant un plus grand nombre de molécules. Les charges partielles et coefficients de Lennard-Jones des acides sont extraits du champ de force OPLS-AA originel pour l'acide acétique, et d'une reparamétrisation pour l'acide formique.<sup>[204,205]</sup> Tous ces paramètres sont listés dans le tableau 4.4.

Afin de simuler des systèmes de taille plus importante, le pas de temps est choisi à  $\Delta t = 1$  fs, ce qui est rendu possible par l'utilisation de l'algorithme LINCS afin de geler les vibrations internes des molécules. De même que pour l'étude précédente, le rayon de coupure des interactions est fixé à 1,4 nm et les forces de Coulomb à longue portée sont traitées par la méthode PME. L'ensemble  $(N, V, T)$  est quant à lui géré par le thermostat de Bussi, avec un temps de couplage  $\tau_t = 0,1$  fs.

La construction des systèmes est effectuée à une température de 150 K. Des molécules d'acides formique et acétique sont ajoutées de manière homogène et par petites quantités dans une boîte de simulation, afin de faire grossir l'agrégat mixte jusqu'à une taille de 700

**Tableau 4.4** – Paramètres des potentiels de Coulomb et de Lennard-Jones pour l'acide formique (a), l'acide acétique (b) et l'eau (c).

(a) Acide formique.

site	$q/e$	$\sigma$ (nm)	$\varepsilon$ (kJ/mol)
C (COOH)	0,444 69	0,3727	0,376
O (C=O)	-0,432 36	0,2674	1,214
O (O-H)	-0,552 96	0,3180	0,392
H (O-H)	0,433 31	0,0994	0,100
H (C-H)	0,107 32	0,0800	0,020

(b) Acide acétique.

site	$q/e$	$\sigma$ (nm)	$\varepsilon$ (kJ/mol)
C (COOH)	0,520	0,375	0,439 320
O (C=O)	-0,440	0,296	0,878 640
O (O-H)	-0,530	0,300	0,711 280
H (O-H)	0,450	0	0
C (CH <sub>3</sub> )	-0,180	0,350	0,276 144
H (CH <sub>3</sub> )	0,060	0,242	0,125 520

(c) Modèle TIP4P/2005 pour l'eau, la lettre M désignant le site virtuel.

site	$q/e$	$\sigma$ (nm)	$\varepsilon$ (kJ/mol)
O	0	0,315 89	0,669
H	0,5564	0	0
M	-1,1128	0	0

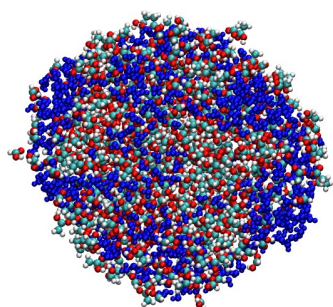
molécules, 350 d'acide formique et 350 d'acide acétique. A noter que nous n'avons pas eu le temps d'envisager d'autres ratios au cours de cette thèse, mais il y a fort à parier que cela ne soit pas d'un grand intérêt dans le cas de ces deux acides, étant donné les résultats détaillés de la présente étude (voir ci-dessous). Un recuit simulé est ensuite effectué afin de parfaire l'équilibration. Puis, l'humidification s'effectue par ajouts successifs afin de préparer des systèmes comptant 700, 1400, 2800 et 5600 molécules d'eau adsorbées. Tous ces systèmes ainsi que l'agrégat sec sont équilibrés pendant 10 ns supplémentaires. La procédure de chauffage commence alors avec un rythme de +25 K sur une durée de 1 ns, suivie d'une équilibration de 9 ns. Les paliers de température, au-delà de 150 K, sont fixés à 175, 200, 225, 250 et 275 K. La bonne équilibration des systèmes à chaque étape est vérifiée en s'assurant de la stabilité des courbes de l'énergie totale et du rayon de giration des molécules du système.

### 4.3.2 Résultats et discussion

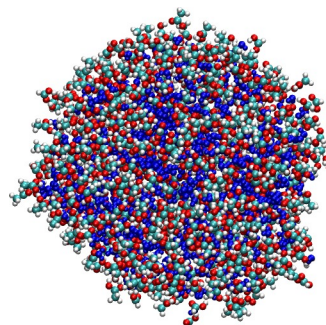
Des clichés de différents agrégats obtenus à plusieurs températures sont montrés sur la figure 4.12. L'observation de ces clichés nous permet de dresser les mêmes conclusions initiales que pour les agrégats d'acide acétique ou propionique. À basse température, l'acide et l'eau ne semblent pas se mélanger, les molécules d'eau restant agglutinées entre elles en surface. À haute température, les molécules d'acide semblent au contraire occuper la surface, et l'eau le cœur des agrégats.

Les analyses étant du même type que pour l'étude précédente, la présentation des résultats est ici simplifiée. Seules quelques courbes sont incluses, à savoir des profils de densité sur la figure 4.13 et la taille moyenne des *clusters* d'acide acétique et d'acide formique sur la figure 4.14. Les résultats issus des autres analyses sont discutés mais non montrés, car présentant des comportements relativement similaires à ceux présentés précédemment.

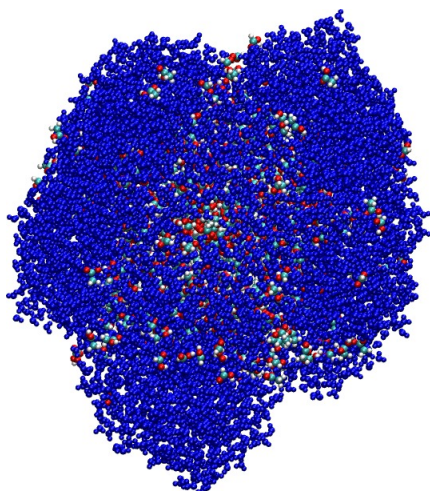
Comme dans les systèmes précédents, on observe deux phases séparées à basse et haute température. Dans le premier cas, typiquement en-dessous de 175 K, cette phase consiste en un cœur d'acide sur lesquelles des gouttelettes d'eau sont adsorbées, les liaisons eau-acide étant ainsi minimisées. À haute température, au-dessus de 225 K, la taille moyenne des *clusters* d'acide (figure 4.14) ainsi que les courbes de distribution d'énergie d'interaction et du nombre de liaisons hydrogène, non montrées, indiquent une interaction forte entre les molécules d'acide et l'eau, accompagnée d'une diminution du nombre de liaisons acide-acide. Ce comportement est accompagné d'une migration d'une large part des molécules d'acide acétique vers la surface, tandis que l'acide formique se répartit uniformément dans tout le volume de l'agrégat, tant dans la phase aqueuse qu'en



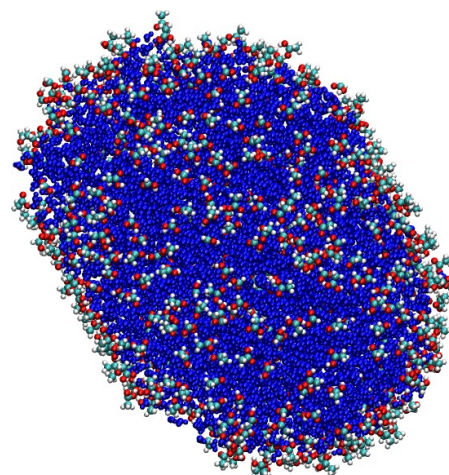
(a) Ratio eau-acide 1:1 à 150 K.



(b) Ratio eau-acide 1:1 à 275 K.

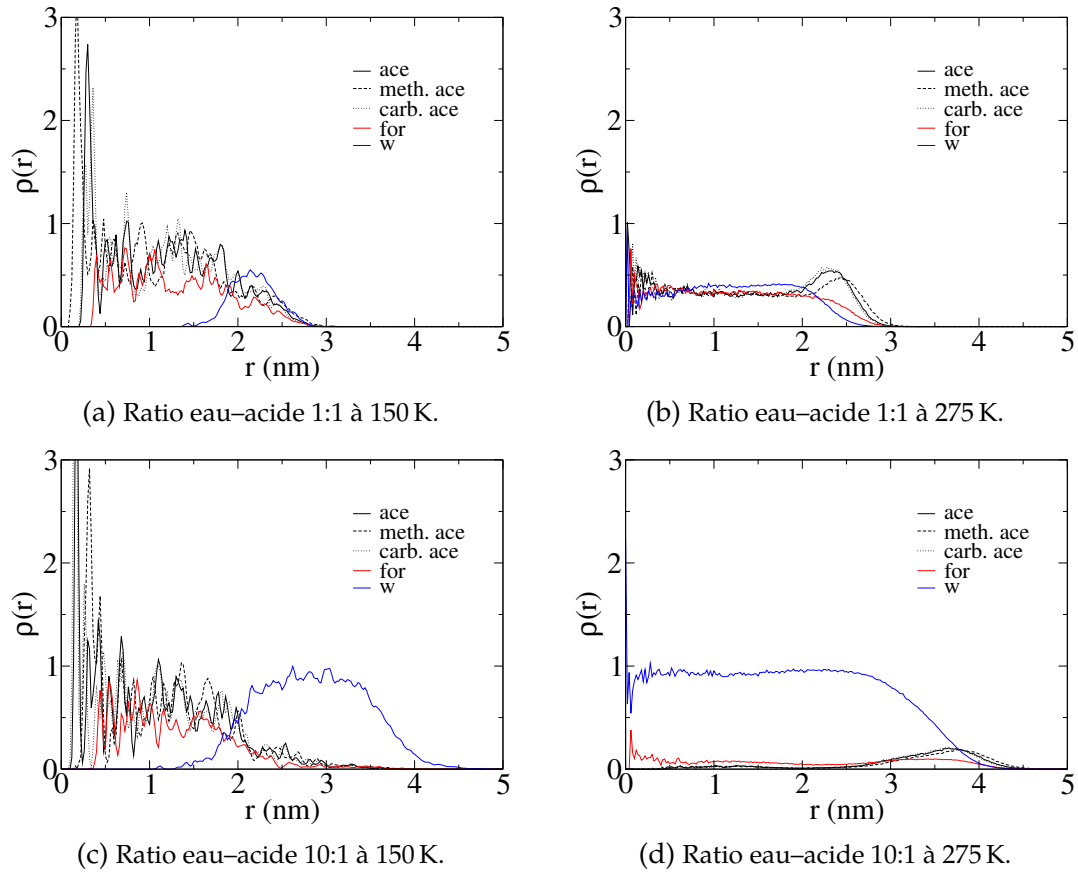


(c) Ratio eau-acide 8:1 à 150 K.

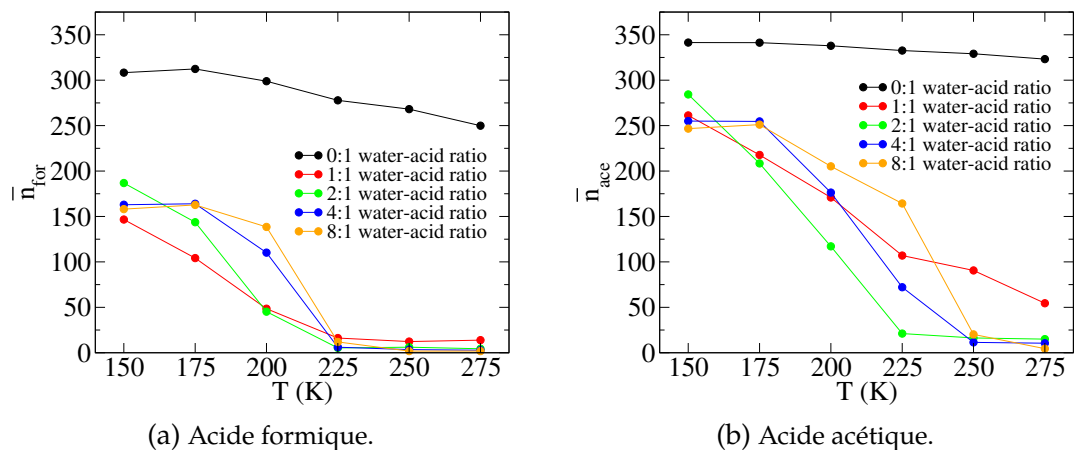


(d) Ratio eau-acide 8:1 à 275 K.

**Figure 4.12** – Clichés d'agrégats mixtes composés d'acide formique, d'acide acétique et d'eau.



**Figure 4.13** – Profils de densité de l'acide formique (for), de l'acide acétique (ace) et de l'eau (w) pour quatre systèmes de deux ratios eau-acide et deux températures différentes. Les groupes méthyle ( $\text{CH}_3$ ) et carboxyle ( $\text{COOH}$ ) de l'acide acétique sont séparés sur deux courbes différentes.



**Figure 4.14** – Évolution de la taille moyenne des *clusters* d'acide formique et acétique en fonction de la température et du nombre de molécules d'eau.

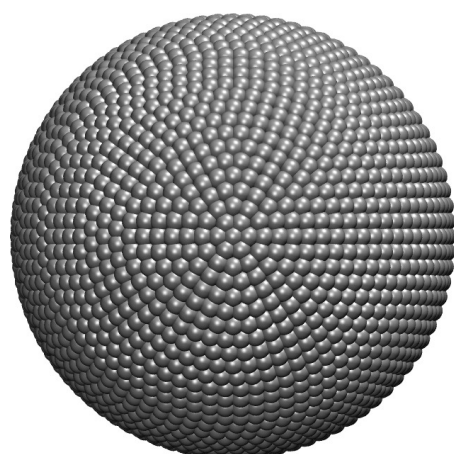
surface. À noter que pour les deux types d'acide, on observe sur les profils de densité (figure 4.13) une orientation privilégiée du groupe carboxyle vers l'intérieur de l'agrégat.

En résumé, l'ensemble des analyses va dans le sens d'un comportement individuel des acides formique et acétique qui est en tout point équivalent à celui qui a été observé lorsque des agrégats constitués d'une seule espèce d'acide ont été modélisés. L'impact des interactions entre les deux types d'acide peut donc être considéré comme négligeable, tout se passant comme si les deux espèces s'ignoraient et que leurs comportements individuels se superposaient pour donner le comportement général des agrégats mixtes. Cette conclusion vient supporter, de manière indirecte, une proposition visant à simplifier la prise en compte de l'hygroscopicité des aérosols dans les modèles climatiques.<sup>[55]</sup> Cette méthode consiste à déterminer l'hygroscopicité d'une particule mixte à partir des données recueillies pour chaque espèce chimique séparée, au moyen d'un seul et unique paramètre.

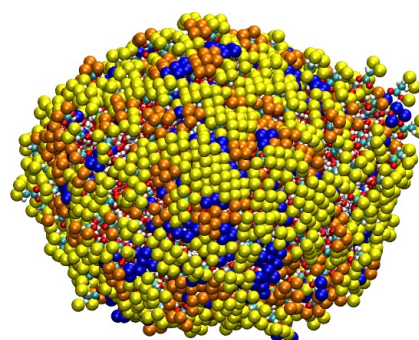
#### 4.4 Caractérisation de l'interface aérosol-gaz

La caractérisation de la surface des aérosols est une question importante en physico-chimie de l'atmosphère. En effet, cette dernière constitue un site privilégié pour une large gamme de processus réactifs mettant en jeu divers polluants. De plus, elle entre aussi en jeu dans la condensation des molécules d'eau et donc dans les propriétés hygroscopiques des aérosols organiques. Les analyses qui ont été détaillées dans les paragraphes précédents nous montrent que les acides carboxyliques dotés de longues chaînes hydrophobes ont tendance à se retrouver à la surface des aérosols aux températures troposphériques. Cette conclusion, tirée de profils de densité, ne procure pas de données quantitatives. Ce point mérite donc une analyse plus en détail, afin d'anticiper l'impact d'une telle répartition des espèces chimiques au sein des agrégats sur l'accommodation de diverses molécules incidentes.

Pour ce faire, je me suis inspiré d'une méthode développée par L. B. Pártay et al.<sup>[206]</sup> consistant à sonder une surface plane à l'aide de petites boules, discriminant ainsi les molécules constituant l'interface. J'ai donc construit un code en FORTRAN 95 où cette méthode est adaptée à nos agrégats, qui présentent une surface plutôt sphérique et non plane comme dans les cas étudiés par la méthode originelle précédemment citée. Cette particularité implique la réalisation du pavage d'une sphère centrée sur l'agrégat eau-acide et de rayon arbitraire supérieur à la plus grande dimension de cet agrégat. Les boules sondes qui composent ce pavage, espacées régulièrement sur la sphère, sont représentées sur la figure 4.15a. Ces dernières sont ensuite projetées sur la surface de l'agrégat, comme on peut le voir sur la figure 4.15b. Le taux de couverture en acide est alors déterminé par



(a) Pavage régulier de la sphère centrée sur le centre de masse de l'agrégat par de petites boules sondes, ici au nombre de 2446.



(b) Boules sondes indiquant les molécules en surface de l'agrégat mixte acides formique et acétique de ratio eau-acide 2:1 à 275 K. Elles sont jaunes pour l'acide acétique, orange pour l'acide formique et bleues pour l'eau.

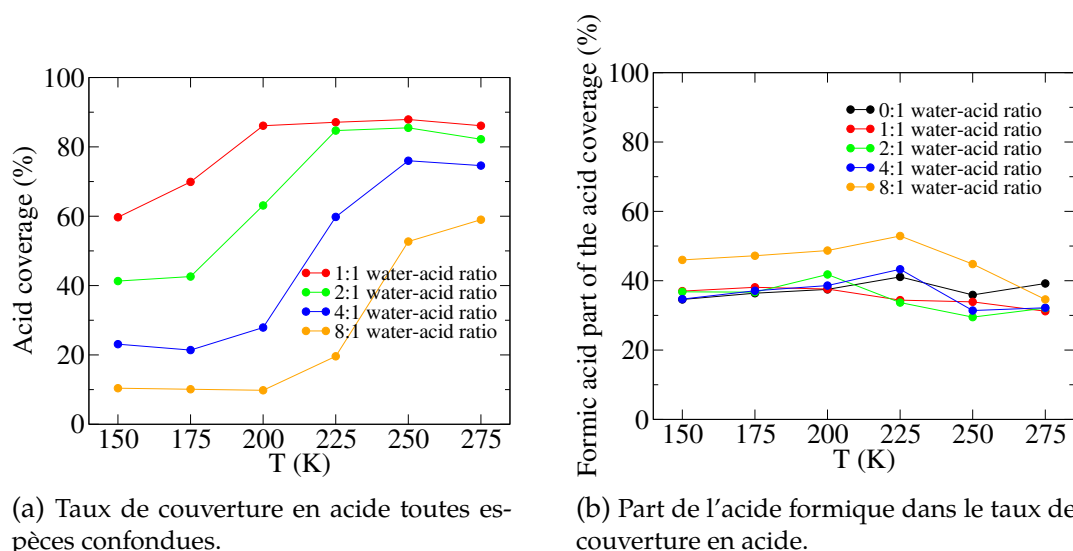
**Figure 4.15** – Représentation des boules sondes utilisées pour caractériser l'interface des agrégats eau-acide.

un simple ratio du nombre de boules sondes en contact avec un acide sur le nombre de boules total.

Deux paramètres sont à ajuster dans l'analyse, à savoir le nombre total de boules sondes et leur taille. Cette dernière doit être suffisamment petite pour une bonne précision, mais suffisamment grande pour éviter que les boules ne pénètrent l'agrégat trop en profondeur en passant dans les interstices séparant les atomes. Après plusieurs tests, une taille de 0,1 nm est jugée optimale. La convergence des résultats avec l'augmentation du nombre total de boules sondes est elle aussi testée. Il s'avère qu'elle s'obtient rapidement dès que ce nombre est suffisant pour recouvrir entièrement la surface des agrégats ; en d'autres termes, quand des boules adjacentes se touchent lorsqu'elles sont sur la surface. Pour les analyses, le nombre total de boules optimal est choisi de manière à ce que cette dernière condition soit remplie, tout en minimisant le chevauchement. Ceci conduit à des nombres allant de 1632 à 4258 selon le système considéré.

Sur la figure 4.16, on peut voir les taux de couverture des molécules d'acide pour les agrégats mixtes, ainsi que la fraction de cette couverture qui correspond à l'acide formique. Ainsi, même quand l'acide est très minoritaire, comme dans le cas d'un ratio eau-acide de 8:1, 60 % de la surface de l'aérosol est couverte par des molécules d'acide à haute température. À plus basse teneur en eau, ce nombre grimpe à presque 90 %. Parmi ces molécules d'acide situées en surface, on trouve un ratio à peu près constant de molécules d'acide formique, se situant entre 30 % et 50 %. À noter que cette part est





**Figure 4.16** – Taux de couverture de molécules d'acide pour les aérosols mixtes d'acides formique et acétique, en fonction de la température et du taux d'humidité.

un peu plus élevée à des températures intermédiaires, dénotant la plus grande facilité à dissocier les *clusters* d'acide formique par rapport à ceux d'acide acétique.

## 4.5 Dynamique interne des agrégats

L'étude de la structure des agrégats acide-eau présentée précédemment peut être complétée par un autre type d'analyses, portant cette fois sur l'aspect dynamique. En effet, ce dernier point a été laissé de côté dans les analyses précédentes alors que, si les propriétés structurales ont de fortes implications atmosphériques, comme nous avons pu le voir, il existe aussi des questionnements quant à l'impact de la viscosité des aérosols organiques, en particulier sur la condensation de molécules d'eau.

Afin de caractériser la phase dynamique de nos modèles d'aérosols, nous calculons les fonctions d'autocorrélation orientationnelle des différentes espèces chimiques. Cet outil permet de caractériser l'évolution au cours du temps de la mémoire de l'orientation initiale d'une molécule donnée. Dans nos calculs, nous définissons cette orientation par un vecteur  $\vec{n}$  reliant deux atomes d'hydrogène situés aux extrémités de la molécule, afin de prendre en compte le plus de degrés de liberté possibles et en particulier ceux correspondant aux déformations internes. La fonction d'autocorrélation orientationnelle

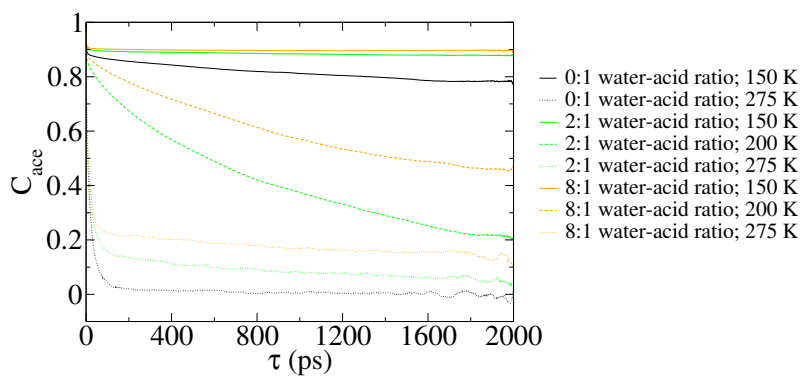
$C_X(\tau)$  correspondant à l'espèce  $X$  est ensuite calculée grâce à la formule :

$$C_X(\tau) = \frac{1}{N_X} \sum_{i=1}^{N_X} \langle \vec{n}_i(t) \cdot \vec{n}_i(t + \tau) \rangle_t \quad (4.3)$$

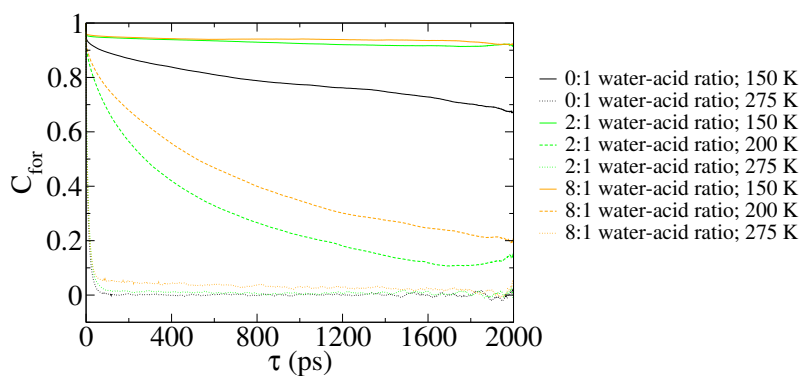
où la notation  $\langle \dots \rangle_t$  représente une moyenne glissante sur tous les temps  $t$  de la trajectoire allant de 0 à  $t_f - \tau$ , où  $t_f$  est la durée totale de la simulation, ce qui assure une bonne statistique sur le résultat. La valeur de  $C_X(\tau)$  peut aller de  $-1$  (anticorrélation) à  $1$  (corrélation) en passant par  $0$  (décorrélation).

L'application de ce calcul sur les données extraites des simulations présentées précédemment ne donne malheureusement pas de résultats exploitables. En effet, si l'algorithme de MD utilisé recentre périodiquement l'agrégat dans la boîte lors de la simulation, afin d'éviter un mouvement translationnel d'ensemble, rien n'empêche l'agrégat de présenter un mouvement de rotation global. Celui-ci ne pose aucun problème pour le calcul de données structurales, tant qu'il reste insuffisant pour induire une déformation prononcée de l'agrégat, pouvant mener dans le pire des cas à sa dislocation sous l'effet de la force centrifuge (point sur lequel nous avons été extrêmement attentif). Mais pour des calculs mettant en jeu la dynamique orientationnelle des molécules, il est important de supprimer toute rotation d'ensemble de l'agrégat qui viendrait polluer les fonctions d'autocorrélation orientationnelles. Nous avons donc relancé quelques simulations de production avec un algorithme permettant de supprimer périodiquement la rotation de l'agrégat autour de son centre de masse. Comme il est indiqué dans les forums de discussions et manuels d'utilisation de GROMACS que cet algorithme peut néanmoins mener à des artefacts lorsqu'il est utilisé conjointement à des conditions aux bords périodiques (dans le cas où l'agrégat franchit les bords de la boîte), toutes les analyses structurales ont été répétées pour ces nouvelles simulations afin de quantifier l'éventuel impact de ces changements de méthode sur les résultats. Comme il s'est avéré que cet impact n'était que très mineur, ceci nous a permis de réaliser l'étude dynamique par le calcul des fonctions d'autocorrélation décrites par la formule 4.3. Les résultats sont présentés sur la figure 4.17.

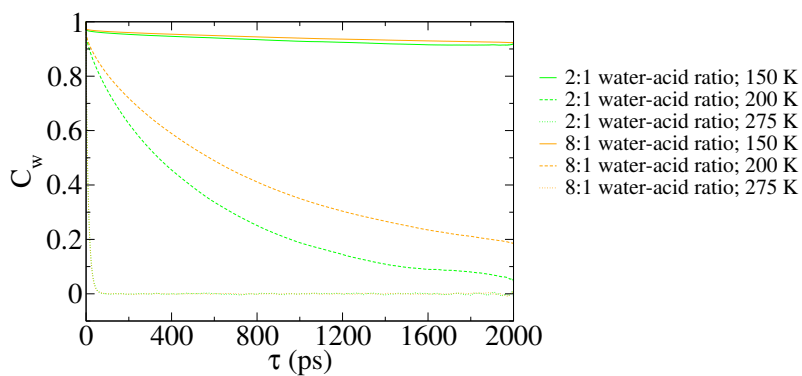
L'analyse de ces courbes nous montre l'influence de la température sur les propriétés dynamiques des agrégats. À basse température, ici 150 K, les fonctions d'autocorrélation orientationnelle sont caractérisées par une rapide décroissance suivie d'une stabilisation à des valeurs élevées, de l'ordre de 0,8–0,9. Ce comportement est caractéristique d'un système à la dynamique « gelée », où la mémoire de l'orientation initiale des molécules est conservée sur de longues durées. La décroissance initiale abrupte se déroule quant à elle sur les deux ou trois premières picosecondes de la trajectoire, tel que l'on peut le voir en zoomant sur les courbes, et correspond donc à des mouvements de haute fréquence de



(a) Acide acétique.



(b) Acide formique.



(c) Eau.

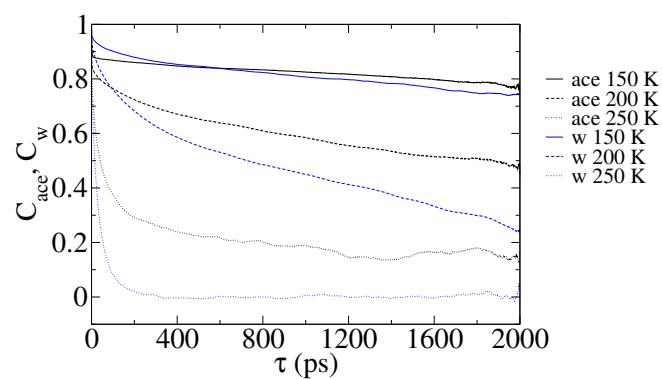
**Figure 4.17** – Fonctions d'autocorrélation orientationnelle pour les trois molécules composant les agrégats mixtes d'acides formique et acétique, à trois températures et trois ratios eau-acide différents, identifiés respectivement par le style du tracé et la couleur.

type librations moléculaires. À une température intermédiaire, ici 200 K, la décroissance se fait avec deux temps caractéristiques différents, un court, déjà remarqué à plus basse température, et un long. La corrélation se stabilise cette fois-ci à des valeurs beaucoup plus basses, de l'ordre de 0,1–0,5. Ce comportement est typique d'un système plus ou moins visqueux, où la dynamique aux temps longs est lente mais pas totalement figée. Enfin, à haute température, ici 275 K, la décroissance initiale est très forte et la corrélation tend vers 0–0,2 en moins de 50 ps. Ceci indique une dynamique relativement libre, typique d'un comportement liquide. Afin de ne pas surcharger la figure 4.17, les courbes correspondant aux trois autres températures, et calculées pour le système de ratio eau–acide 2:1, n'ont pas été présentées. Il s'avère dans ce cas que le comportement dynamique est celui d'un solide « gelé » à 175 K, d'un solide visqueux à 225 K et d'un liquide à 250 K.

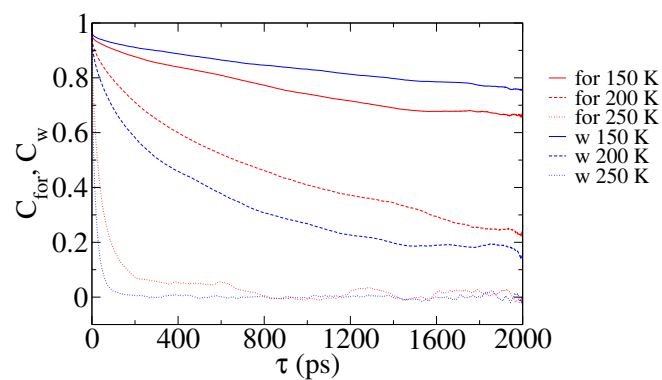
Nous pouvons aussi voir sur les courbes une influence du taux d'humidité. En effet, la dynamique est globalement plus visqueuse en présence de plus fortes quantités d'eau. Ceci est obtenu pour l'acide acétique à toutes températures, ainsi que pour l'acide formique et l'eau à températures intermédiaires. Ce comportement, qui demande des investigations supplémentaires, est sans doute le résultat des fortes interactions eau–acide que l'on a pu observer dans ces systèmes.

En miroir de ce qui a été fait précédemment à propos des changements structurels des agrégats, il est intéressant de comparer la dynamique des systèmes mixtes d'acides formique et acétique avec celles des agrégats d'acide formique seul et d'acide acétique seul. Des calculs sont donc relancés, correspondant à un ratio eau–acide intermédiaire, 2:1 ou 4:1 selon les cas, et trois valeurs de température. Les paramètres de simulation sont repris des calculs plus récents afin que l'on puisse plus facilement comparer les différents systèmes, malgré l'usage notable d'un autre modèle de l'eau dans les calculs plus récents. Les résultats sont présentés sur la figure 4.18. Une analyse rapide montre bien la présence des trois phases solide, visqueuse et liquide aux mêmes températures, à 150 K, 200 K et 250 K, à ceci près que la phase solide est beaucoup moins marquée que sur la figure 4.17. Globalement, on observe tout de même un comportement un peu moins visqueux, sauf pour l'eau aux températures intermédiaires. Sur ces détails, il est cependant impossible à ce stade de départager avec certitude ce qui provient de l'effet du mélange et ce qui est lié aux différents modèles d'eau utilisés.

Comme nous l'avons vu, la dynamique des agrégats simulés dans notre étude se caractérise par une décroissance exponentielle double, car possédant deux temps caractéristiques bien distincts. Une analyse plus quantitative des résultats peut donc être menée en effectuant un ajustement de ces courbes à l'aide d'une fonction de forme bi-exponentielle. Cette dernière, inspirée de travaux récents portant sur la dynamique de



(a) Agrégat d'eau et d'acide acétique en ratio 4:1.



(b) Agrégat d'eau et d'acide formique en ratio 2:1.

**Figure 4.18** – Fonctions d'autocorrélation orientationnelle pour des agrégats non mixtes d'acide formique ou acétique. Les trois valeurs de température sont différenciées par le style du tracé, les espèces chimiques analysées par la couleur.

solides visqueux,<sup>[207,208]</sup> s'écrit :

$$\tilde{C}_X(\tau) = b + ae^{-\frac{\tau}{\tau_1}} + (1 - a)e^{-\frac{\tau}{\tau_2}} \quad (4.4)$$

où  $a$ ,  $b$ ,  $\tau_1$  et  $\tau_2$  sont les paramètres, avec les deux temps caractéristiques  $\tau_1$  et  $\tau_2$  choisis tels que  $\tau_1 < \tau_2$ . Les courbes de la figure 4.17 sont donc ajustées avec cette fonction par une méthode du gradient. Très peu des courbes obtenues permettent néanmoins un ajustement précis par une fonction de ce type. Le problème se situe particulièrement au niveau de la jonction entre les deux dynamiques, assez mal représentée en général. Ceci n'est cependant pas problématique, tant que l'ajustement parvient à bien reproduire le comportement asymptotique aux temps longs et la décroissance brutale aux temps courts. Malheureusement, ceci n'est pas toujours satisfaisant, en particulier pour les basses températures où la première partie de la courbe est très délicate à reproduire du fait du très faible nombre de points.

En ne prenant en compte que les ajustements fiables, les résultats montrent que la dynamique aux temps courts s'effectue avec un temps caractéristique  $\tau_1$  allant de  $\sim 1$  ps à  $\sim 20$  ps. On peut donc l'interpréter comme provenant de mouvements rapides intramoléculaires qui induisent une oscillation de la molécule autour de sa position d'équilibre. La dynamique aux temps longs, que l'on peut interpréter comme des mouvements de réorientation suite à la diffusion des molécules dans le mélange, s'effectue quant à elle avec un temps caractéristique  $\tau_2$  très variable allant de  $\sim 10$  ps à  $\sim 100\,000$  ps. On retrouve les valeurs les plus élevées à basses températures, ce qui s'explique facilement par la présence d'une dynamique « gelée », empêchant toute diffusion d'avoir lieu. À hautes températures, la dynamique rapide domine totalement et, en provoquant une rapide décorrélation, ne permet pas d'analyser la dynamique aux temps longs.

Ces premiers résultats montrent néanmoins que des études supplémentaires sont nécessaires, afin de bien caractériser toutes les subtilités de la dynamique des agrégats acide-eau.

## 4.6 Conclusion

Ces résultats montrent que la modélisation par dynamique moléculaire des aérosols permet d'apporter des informations cruciales concernant le rôle de la température et de l'humidité sur l'état des particules constituant l'aérosol organique. Ainsi, dans une large plage de températures recouvrant celles de l'atmosphère, nous avons montré que non seulement ces particules passent d'un comportement visqueux à un comportement liquide lorsque la température augmente mais que, de plus, la répartition spatiale des

molécules d'acide et des molécules d'eau dans la nanoparticule est fortement modifiée. Ainsi, alors qu'à très basse température les nanoparticules sont formées d'un cœur constitué de molécules d'acide agrégées les unes aux autres et recouvert de molécules d'eau, ce dernier est progressivement dissout lorsque la température et le taux d'humidité augmentent pour conduire à la formation d'une gouttelette d'eau à la surface de laquelle sont dispersées les molécules d'acide organique. En modifiant ainsi la composition de la surface de contact entre les nanoparticules constituant l'aérosol et l'atmosphère environnantes, la température comme le degré d'humidité influencent fortement les propriétés hygroscopiques des aérosols organiques, c'est-à-dire leur capacité à piéger des molécules d'eau supplémentaires. Ces deux paramètres peuvent également avoir un impact sur le vieillissement des aérosols organiques dans l'atmosphère en modifiant l'environnement local dans lequel les réactions avec les oxydants présents en phase gaz peuvent se faire.

## Chapitre 5

# Étude de l'adsorption de composés chlorés et d'eau à la surface de suies

Les suies forment la seconde catégorie des aérosols carbonés de notre étude, aux côtés des aérosols organiques. Elles se distinguent de ces derniers par leur très forte teneur relative en carbone. Elles constituent, comme nous avons pu le voir dans le chapitre 2, un des éléments majeurs dans la compréhension du système climatique via d'une part leurs effets optiques directs, et d'autre part leur participation aux processus physico-chimiques de l'atmosphère. En effet, contrairement à une surface de graphite ou au graphène, relativement inerte chimiquement, la présence de nombreux défauts structuraux dans les suies<sup>[80]</sup> peut conduire au piégeage de certains composés réactifs présents dans la phase gaz par chimisorption. Ces sites d'adsorption privilégiés peuvent ensuite à leur tour piéger des molécules d'eau et ainsi participer à la formation de noyaux de condensation pour les nuages (cirrus artificiels) ou encore favoriser la formation de « gâteaux » de suie et obstruer les filtres de gaz d'échappement.

Dans de nombreuses études menées précédemment à Besançon, l'interaction entre les suies et différents oxydants de l'atmosphère ainsi que ses conséquences sur l'adsorption de molécules d'eau ont été caractérisées par méthodes de chimie quantique,<sup>[117-125]</sup> dynamique moléculaire classique<sup>[129-131]</sup> ou encore méthode de Monte-Carlo dans l'ensemble grand-canonique.<sup>[126-128]</sup>

Plus récemment, c'est la problématique des espèces chlorées qui a été abordée. En effet, la question de la réactivité des suies vis-à-vis d'espèces chlorées est clairement posée en milieu marin où Cl apparaît comme un oxydant important pour les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Ces atomes de chlore peuvent provenir de la photolyse



des molécules de dichlore ( $\text{Cl}_2$ ) générées par la chimie des aérosols marins, être issus de l'oxydation de HCl par OH ou encore provenir de la photolyse de  $\text{ClNO}_2$ .<sup>[209–211]</sup>

Cette question de la réactivité des suies vis-à-vis d'espèces chlorées est également posée en situation d'incendie dans des milieux industriels ou domestiques, où la présence de composés plastiques de type PVC conduit à une production importante de chlore dans les fumées.<sup>[212]</sup> De plus, quelques expériences récentes ont mis en évidence une activité hygroscopique très forte de suies exposées à des vapeurs chlorées.<sup>[213–215]</sup> L'adsorption d'eau paraît même dans ce cas supérieure à celle que l'on peut observer dans les mêmes conditions sur des suies exposées à d'autres oxydants, tels des composés oxygénés.

À notre connaissance, cette question de la réactivité des suies avec des espèces chlorées et de l'adsorption d'eau sur ces suies n'a pas encore fait l'objet d'un traitement théorique détaillé dans la littérature. Notons toutefois l'existence de travaux portant sur la formation de complexes chlore–benzène<sup>[216]</sup> et la chloration des deux faces d'un feuillet de graphène,<sup>[217]</sup> qui montrent l'affinité du chlore atomique pour les surfaces carbonées. Les travaux exposés dans ce chapitre explorent cette problématique par le moyen de techniques de simulation moléculaire quantique, dans la lignée d'études précédemment réalisées à Besançon sur l'oxygénation de HAP pris comme modèles de la surface de suies. L'approche utilisée ici est cependant enrichie de calculs AIMD permettant d'étudier les aspects dynamiques qui n'ont pas encore été abordés jusque-là. Par ailleurs, ces travaux sur la réactivité du chlore vis-à-vis de la suie sont également réalisés dans l'optique de la construction de modèles de particules primaires de suie chlorées destinées à des études prochaines sur l'adsorption de l'eau par la méthode de Monte-Carlo grand-canonique. Ces dernières, qui se situent dans le cadre de la thèse de B. Fábíán commencée en 2016, en sont encore au stade préliminaire.

On mentionnera qu'une première partie de ces travaux sur les surfaces de suies chlorées a été publiée dans la revue *Chemical Physics*,<sup>[218]</sup> qui présente des résultats obtenus en partie par C. García Fernández (calculs DFT statiques) dans la dernière partie de sa thèse, terminée en 2015. Ayant moi-même collaboré à cette publication, celle-ci est de ce fait incluse en fin de chapitre. Un article portant sur le gros des travaux présentés ici, en particulier l'étude par AIMD, est quant à lui en cours de rédaction.

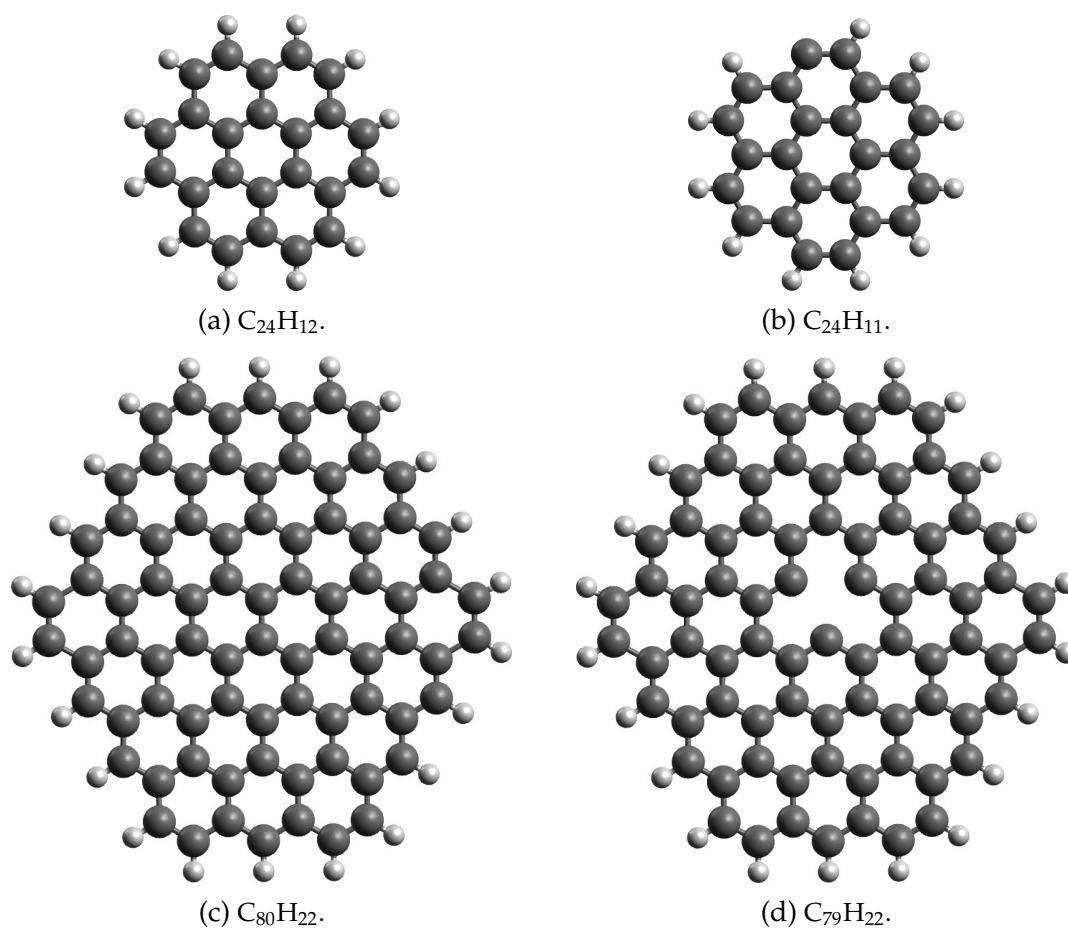
## 5.1 Modèles de la surface des suies

Comme nous avons pu le voir précédemment, les suies sont des systèmes nanométriques de grande taille comportant plusieurs milliers d'atomes de carbone organisés en sphérules qui s'agglomèrent entre elles pour former une structure fractale. Modéliser une

telle suie dans des calculs *ab initio*, *a fortiori* quant il s'agit de dynamique moléculaire, est totalement inenvisageable avec les moyens de calculs actuels. Fort heureusement, il n'est en général pas utile de prendre en compte l'intégralité de la particule de suie pour étudier l'adsorption de composés gazeux sur des sites spécifiques. Les phénomènes de réactivité correspondants se traduisent en effet par une modification très locale de la surface et leur description peut ainsi se contenter d'une modélisation de la surface par un agrégat de quelques dizaines d'atomes de carbone, voisins du site supposé réactif. Nous prenons donc ici comme modèles de la surface des suies de larges molécules de HAP, formés par une découpe d'une surface de graphène et saturation des liaisons pendantes par des atomes d'hydrogène.

Nous choisissons pour cela le coronène, de formule chimique  $C_{24}H_{12}$ , et le circumcircumpyrène, de formule chimique  $C_{80}H_{22}$ , de manière à disposer de deux systèmes de taille relativement petite permettant de limiter les coûts en ressources de calcul. On notera que, si l'étude de l'adsorption sur les bords peut être effectuée sur le  $C_{24}H_{12}$  sans problème, l'adsorption au centre du HAP nécessite un système plus grand permettant de limiter l'influence des effets de bords, d'où le choix du  $C_{80}H_{22}$ . Ces deux molécules sont toutefois des HAP « parfaits » ne possédant aucun défaut structurel susceptible de constituer *a priori* un site d'adsorption privilégié. Nous avons donc fabriqué deux dérivés possédant chacun un défaut structurel : l'agrégat  $C_{24}H_{11}$ , qui présente une liaison pendante sur les bords suite à l'arrachage d'un atome d'hydrogène, et l'agrégat  $C_{79}H_{22}$  doté d'une lacune au centre de sa structure carbonée. Les quatre surfaces considérées dans ce chapitre, à savoir deux molécules de HAP et les deux radicaux correspondants, sont représentées sur la figure 5.1.

La géométrie de ces systèmes est optimisée en utilisant le code VASP,<sup>[219–223]</sup> qui permet de réaliser des calculs DFT avec des bases d'ondes planes, à la fois « statiques » et dynamiques (AIMD). Les paramètres de simulation doivent être choisis avec soin afin d'obtenir des résultats précis et de limiter le plus possible les temps de calcul, en prévision de simulations AIMD qui seront effectuées par la suite. Ces paramètres sont au nombre de trois, à savoir la taille de la boîte de simulation, le nombre de *k-points* et l'énergie de coupure des ondes planes  $E_{\text{cut}}$ . Afin de simuler un système non périodique avec une base d'ondes planes, telle une molécule isolée, la taille de la boîte de simulation doit être suffisamment grande afin d'éviter que les images périodiques n'interagissent entre elles, conformément à la méthode dite de la super-cellule. Ceci augmente fortement le nombre d'ondes planes en resserrant les mailles du réseau réciproque, ce qui implique des temps de calcul plus importants. Le nombre de *k-points* quant à lui détermine l'échantillonnage de la première zone de Brillouin. Par le théorème de Bloch, toutes les propriétés du système sont calculées uniquement dans cette zone de l'espace réciproque, ce qui conduit à un



**Figure 5.1** – Clichés des différents HAP utilisés dans ce travail pour représenter la surface de suies. Les deux molécules de gauche sont sans défaut, les deux de droite possèdent des lacunes structurales. Les atomes de carbone sont représentés en noir et les atomes d'hydrogène en blanc.

gain de temps considérable. Suivant la taille de cette zone de Brillouin, l'échantillonnage peut être plus ou moins resserré. Enfin, l'énergie de coupure des ondes planes fixe la qualité de la base d'ondes planes et doit donc être choisie avec soin, selon les éléments chimiques que l'on considère dans nos simulations.

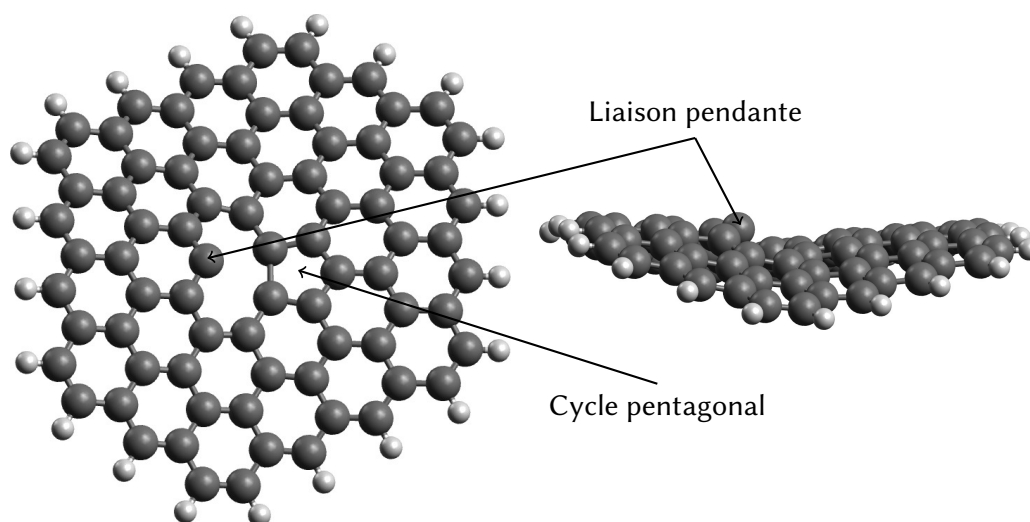
Ces trois paramètres sont donc ajustés en réalisant une étude de convergence de l'énergie totale du système. Cette opération est effectuée une seule et unique fois en ce qui concerne l'énergie de coupure  $E_{\text{cut}}$  et le nombre de  $k$ -points car ces paramètres doivent rester constants d'une simulation à une autre afin de pouvoir comparer les résultats. Les calculs sont réalisés avec la fonctionnelle standard PBE<sup>[167,168]</sup> et un pseudo-potentiel généré par la méthode PAW,<sup>[183,184]</sup> optimisé pour cette fonctionnelle. L'énergie de coupure  $E_{\text{cut}}$  est choisie à une valeur de 500 eV, tandis qu'un échantillonnage de la zone de Brillouin avec une grille Monkhorst-Pack<sup>[224]</sup>  $1 \times 1 \times 1$  s'avère suffisant compte tenu de la petite taille de cette dernière, dont le côté vaut par définition  $2\pi L^{-1}$ . Quant à la taille de boîte  $L$ , la valeur optimale est plus délicate à apprécier car l'énergie totale en dépend de manière discontinue. Des valeurs de 2,0 nm et de 2,8 nm sont choisies pour les systèmes basés respectivement sur le  $C_{24}H_{12}$  et le  $C_{80}H_{22}$ , ce qui laisse une distance minimale de 1 nm entre deux images périodiques.

Lors de l'optimisation, les trois systèmes  $C_{24}H_{11}$ ,  $C_{24}H_{12}$  et  $C_{80}H_{22}$  relaxent vers une géométrie plane très proche de leur configuration initiale. Ce n'est pas le cas pour le  $C_{79}H_{22}$  qui se réorganise fortement avec la formation d'un cycle pentagonal au voisinage de la lacune et une déformation hors du plan ayant pour cause la présence d'une liaison  $\sigma$  libre attachée à un atome de carbone central, lequel s'élève légèrement au-dessus du plan formé par ses voisins comme on peut le voir sur la figure 5.2. On notera que cette déformation, qui porte le nom de distorsion de Jahn-Teller, a été mise en évidence également lors de la formation de lacunes monoatomiques sur du graphène, à la fois par techniques expérimentales et par simulations numériques.<sup>[225–228]</sup>

## 5.2 Adsorption de chlore atomique sur des HAP

### 5.2.1 Optimisation des structures

Les quatre HAP préparés, avec ou sans défaut, sont utilisés afin d'étudier l'adsorption de chlore atomique. Cette espèce peut potentiellement se retrouver dans l'environnement de suies dans les conditions extrêmes d'un incendie, mais ici, l'intérêt le plus évident est de tester la réactivité de la surface des suies vis-à-vis des espèces chlorées en commençant par la plus simple, monoatomique et potentiellement très réactive. C'est aussi



**Figure 5.2** – Clichés du  $C_{79}H_{22}$  optimisé par calcul DFT, où l'on voit nettement la distorsion de Jahn-Teller avec la liaison pendante et le cycle pentagonal qui en résultent.

l'occasion de prendre en main la conduite de calculs DFT avec le logiciel VASP. L'ajout de potentiels de dispersion et l'utilisation de calculs *spin polarized* (SP), correspondant au schéma *unrestricted*, sont testés afin de vérifier si leur impact est déterminant ou non sur les résultats. En particulier, la prise en compte de la polarisation de spin peut être importante, puisque plusieurs des systèmes considérés dans nos études ont des électrons non appariés. Des différences entre les calculs *non spin polarized* (NSP) et *spin polarized* (SP) sont donc susceptibles d'apparaître en particulier lorsque le chlore se situe à grande distance du HAP ainsi que dans sa phase d'approche sur le HAP. L'analyse de ces résultats va ensuite nous permettre d'aborder des calculs AIMD beaucoup plus gourmands en ressources de calcul, portant sur l'adsorption d'espèces chlorées diatomiques comme HCl et Cl<sub>2</sub>.

Les énergies d'adsorption du chlore sur les HAP sont calculées en retranchant à l'énergie DFT la valeur de référence  $E_0$  du système considéré. Cette dernière est déterminée en effectuant un calcul où le HAP et le chlore sont situés à une distance de plus de 1 nm l'un de l'autre, ce qui est suffisant pour que leurs interactions soient négligeables. Pour chaque système, les calculs sont répétés en utilisant plusieurs méthodes, d'une part pour le traitement du spin avec des calculs NSP et SP, et d'autre part pour le traitement de la dispersion avec les méthodes DFT-D2 et vdW-DF (voir chapitre 3). Les différentes valeurs de  $E_0$  obtenues sont listées dans le tableau 5.1.

Les atomes de chlore sont ensuite approchés de la surface des différents HAP et des relaxations de position atomiques sont conduites afin de trouver les minimums énergétiques locaux. Les différentes structures obtenues sont présentées sous forme de

**Tableau 5.1** – Énergies de référence  $E_0$  des systèmes HAP + Cl, données en eV et classées par système et par méthode utilisée pour le traitement du spin et de la dispersion.

Système	NSP/-	NSP/DFT-D2	NSP/vdW-DF	SP/-
$C_{24}H_{11} + Cl$	-256,750	-257,692	-257,288	-257,399
$C_{24}H_{12} + Cl$	-263,314	-264,289	-264,026	-263,451
$C_{79}H_{22} + Cl$	-797,515	-801,249	-796,095	-797,590
$C_{80}H_{22} + Cl$	-814,073	-817,859	-812,420	-814,146

clichés sur la figure 5.3. Comme attendu, la présence d'une lacune atomique sur le HAP permet la chimisorption du chlore sur ce dernier, c'est-à-dire l'établissement d'une liaison chimique forte de type covalente. Cette dernière s'établit sur l'atome de carbone disposant initialement d'une liaison pendante, en bordure pour le  $C_{24}H_{11}$  et au centre pour le  $C_{79}H_{22}$ . La géométrie du HAP n'est pas modifiée outre mesure, sauf dans le cas du  $C_{79}H_{22}$  où l'on observe que l'atome de carbone à la liaison pendante a tendance à sortir de manière plus prononcée du plan du HAP lorsqu'il se lie au chlore, ce qui a pour conséquence de limiter les interactions répulsives entre celui-ci et la surface carbonée. Sur les HAP sans défauts, plusieurs états stables peuvent être obtenus selon le placement initial de l'atome de chlore. En particulier, si celui-ci est placé au centre du HAP, le chlore s'adsorbe sur la surface, à bonne distance de celle-ci. Il s'agit d'une physisorption, gouvernée par les interactions de van der Waals. Le site d'adsorption varie, dans le cas du  $C_{80}H_{22}$  il se situe à l'aplomb d'un carbone central, dans le cas du  $C_{24}H_{12}$ , le chlore est repoussé sur les bords au-dessus d'une liaison C-C. Ces structures seront notées C3 dans la suite de la discussion, se référant à la nature des sites d'adsorption, des atomes de carbone reliés à trois de leurs voisins. Il est aussi possible de trouver d'autres états stables en rapprochant l'atome de chlore des bords du HAP. On obtient alors une adsorption du chlore sur un atome de carbone périphérique, de type C2 dans notre nomenclature car n'étant lié qu'à deux atomes de carbone voisins ainsi qu'à un atome d'hydrogène.

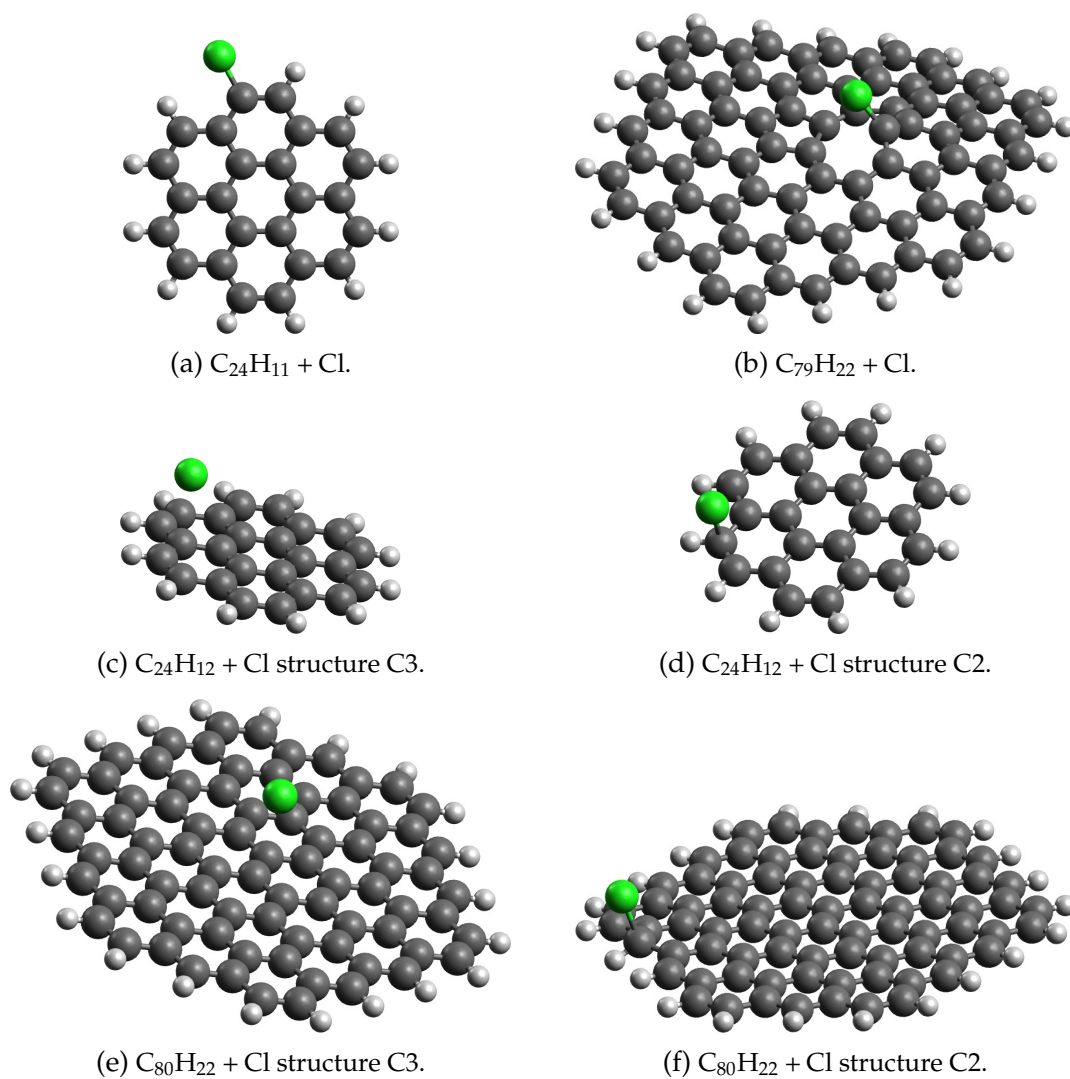
À noter que deux types de complexes C2 peuvent être obtenus : d'une part, une structure  $\sigma$  où le carbone se trouve dans un état d'hybridation  $sp^3$ , de géométrie tétraédrique, provoquant ainsi la sortie de la liaison C-H du plan du HAP ; et d'autre part, une structure  $\pi$  où la distance C-Cl est plus importante et où la liaison C-H reste dans le plan du HAP. Les calculs de C. García Fernández sur ce même système (voir publication<sup>[218]</sup>) ont montré que la différence d'énergie entre ces deux structures est très dépendante de la fonctionnelle utilisée, à bases de fonctions d'onde égales. En particulier, la structure  $\sigma$  est plus basse en énergie avec la fonctionnelle B3LYP, alors que le résultat est inversé avec la fonctionnelle BH&HLYP. Même résultat avec des calculs M06-2X/6-311++G(d,p), une fonctionnelle moderne associée à une base de grande taille, que j'ai utilisée ultérieurement

avec GAUSSIAN<sup>[229]</sup> et avec laquelle on obtient une structure  $\sigma$  légèrement plus basse en énergie que la structure  $\pi$ , à une énergie d'adsorption de  $-0,524$  eV contre  $-0,501$  eV. Ce problème de concurrence entre ces deux types de complexes provient de la différence subtile entre, d'un côté, l'attractivité pour le chlore du carbone périphérique et, de l'autre, la répulsion exercée par l'atome d'hydrogène. En utilisant le code VASP et la fonctionnelle PBE, la structure  $\sigma$  semble à première vue privilégiée. Ce n'est pas toujours le cas pour le  $C_{24}H_{12}$ , puisque des structures  $\pi$  sont obtenues avec la dispersion vdW-DF qui, rappelons-le, modifie la fonctionnelle PBE, ainsi que le schéma SP, plus fiable dans le cas d'un système à couches ouvertes. La concurrence  $\sigma$ - $\pi$  semble donc dépendre non seulement de la fonctionnelle, mais aussi de la taille du HAP considéré.

Les énergies d'adsorption  $E$  et les distances  $d_{C-Cl}$  entre le chlore et l'atome de carbone le plus proche sont rassemblées dans le tableau 5.2. Dans le cas des HAP avec lacune, la chimisorption est évidente au vu des valeurs d'énergie d'adsorption basses, inférieures à  $-2$  eV, ainsi que des distances C-Cl faibles, allant de  $0,171$  nm à  $0,176$  nm. \* Dans le cas des HAP sans défaut, les structures C2 sont systématiquement plus basses en énergie que les structures C3, mais les énergies d'adsorption calculées ne descendent pas en dessous de  $-1$  eV, restant donc supérieures à celles correspondant aux états de chimisorption des HAP avec défaut. Il est intéressant de noter ici qu'un atome de chlore faiblement lié à la surface peut être facilement relargué dans l'atmosphère, alors que celui chimiquement lié peut être transporté par la suie et, par exemple, augmenter sa toxicité en cas d'inhalation.

Tout aussi intéressante, bien que de nature plus technique, est la comparaison entre les résultats issus des différentes méthodes utilisées pour le traitement, le cas échéant, de la polarisation de spin et de la dispersion. Comme nous avons pu le voir dans le chapitre 3, les fonctionnelles d'échange-corrélation locales utilisées dans la DFT ne représentent pas complètement les interactions à longue portée telles que la dispersion. Le traitement de cette dernière se fait donc grâce à différentes méthodes, telles que la DFT-D2 et la vdW-DF que nous avons déjà mentionnées. Sans surprise, ces méthodes permettent d'abaisser l'énergie des puits de physisorption, tout en ayant une influence limitée sur la chimisorption, qui met en jeu des interactions à courte distance bien représentées par les fonctionnelles GGA classiques. Cependant, ce dernier point doit être relativisé dans le cas de la vdW-DF, dont la méthode originelle<sup>[176]</sup> utilisée ici comprend une partie échange révisée de la fonctionnelle PBE, et une partie corrélation LDA. Ces changements dans la nature même de la fonctionnelle induisent inévitablement des résultats différents, et ceci même dans les cas où les effets de la dispersion sont faibles. Ainsi, la méthode vdW-DF réévalue à la hausse la distance C-Cl et l'énergie d'adsorption pour les struc-

\*. Ceci est à comparer à la distance de  $0,177$  nm et à l'énergie de dissociation de  $3,42$  eV que l'on trouve pour la liaison C-Cl du chlorométhane ( $CH_3Cl$ ).



**Figure 5.3** – Clichés des structures obtenues par optimisation de la géométrie d'un HAP mis en présence d'un atome de chlore, représenté en vert.



**Tableau 5.2** – Énergies d'adsorption  $E$  et distances  $d_{C-Cl}$  entre le chlore adsorbé et le carbone le plus proche dans le cas de la configuration la plus stable, pour divers HAP et plusieurs méthodes de traitement du spin et de la dispersion. Les données entre parenthèses pour les HAP sans défaut correspondent aux états de physisorption C3.

Système	Méthode	$E$ (eV)	$d_{C-Cl}$ (nm)
$C_{24}H_{11} + Cl$	NSP/-	-4,547	0,174
	NSP/DFT-D2	-4,615	0,174
	NSP/vdW-DF	-4,199	0,176
	SP/-	-3,898	0,174
$C_{24}H_{12} + Cl$	NSP/-	-0,503 (-0,228)	0,217 (0,284)
	NSP/DFT-D2	-0,578 (-0,327)	0,231 (0,283)
	NSP/vdW-DF	-0,486 (-0,345)	0,264 (0,322)
	SP/-	-0,490 (-0,222)	0,246 (0,287)
$C_{79}H_{22} + Cl$	NSP/-	-2,319	0,171
	NSP/DFT-D2	-2,490	0,171
	NSP/vdW-DF	-2,138	0,174
	SP/-	-2,303	0,171
$C_{80}H_{22} + Cl$	NSP/-	-0,792 (-0,221)	0,192 (0,329)
	NSP/DFT-D2	-0,891 (-0,353)	0,192 (0,313)
	NSP/vdW-DF	-0,691 (-0,500)	0,207 (0,330)
	SP/-	-0,775 (-0,204)	0,192 (0,318)

tures de chimisorption des HAP avec défaut. À noter, dans le cas du  $C_{24}H_{12} + Cl$ , une augmentation sensible de la distance de la liaison C-Cl pour les structures C2, ce qui traduit un glissement d'un complexe de type  $\sigma$  vers un complexe de type  $\pi$ . En l'absence d'une comparaison avec des résultats expérimentaux permettant d'écarter telle technique de simulation par rapport à telle autre, la cohérence des résultats obtenus nous donne confiance en la capacité de la méthode DFT-D2 à représenter la dispersion dans le cas de systèmes HAP + Cl. L'approche vdW-DF est ainsi écartée pour la suite, car plus difficile à comparer aux méthodes sans dispersion du fait du changement de fonctionnelle, et d'un coût numérique deux fois plus important dans nos calculs que celui de la méthode DFT-D2.

Quant à la polarisation de spin, les calculs SP montrent des ajustements dans les énergies d'adsorption, en particulier pour le  $C_{24}H_{11} + Cl$ , ainsi que l'obtention d'une structure C2 de type  $\pi$  pour le  $C_{24}H_{12} + Cl$ . Ces modifications ne doivent pas surprendre compte tenu du fait que nous sommes dans les deux cas confrontés à des systèmes à couches ouvertes, qui nécessitent *a priori* un traitement SP pour être correctement modélisés. Cependant, il est intéressant de noter que les calculs NSP ne donnent pas de résultats aberrants. En effet, ils parviennent à reproduire relativement fidèlement la

géométrie des structures étudiées et conduisent à des valeurs correctes des énergies (ou, dit autrement, l'erreur faite sur le calcul des énergies avec la méthode NSP est relativement faible). L'intérêt d'utiliser un schéma NSP provient de son coût numérique par rapport au schéma SP, qui lui est deux à trois fois supérieur. Cette problématique du coût en ressources de calcul sera, rappelons-le, très importante pour les simulations AIMD que nous aborderons par la suite.

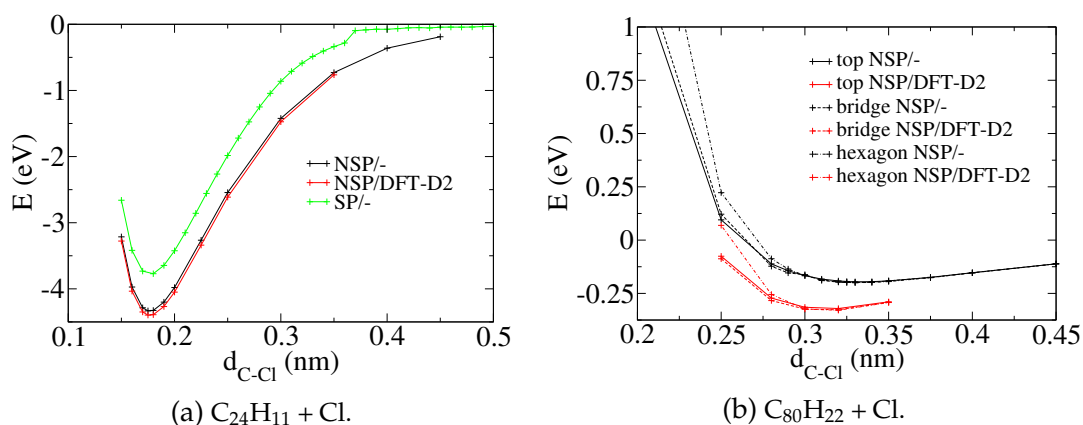
### 5.2.2 Approche statique : caractérisation des puits d'adsorption

En plus des calculs d'optimisation, qui permettent de trouver les structures stables d'un système moléculaire, des calculs purement statiques peuvent être conduits afin de faire émerger en particulier l'existence de puits d'adsorption et, le cas échéant, de barrières. Ces dernières sont d'une importance capitale dans les processus dynamiques, car elles peuvent limiter voire empêcher la formation de certaines structures. De plus, ce type de calculs permet d'étudier l'influence de la prise en compte de la dispersion et des calculs SP sur l'ensemble de la « trajectoire » d'approche. Des méthodes plus avancées, comme le *nudged elastic band* (NEB), peuvent ensuite être utilisées pour obtenir une caractérisation plus fine des états de transition du système ; cette approche ne sera cependant pas abordée dans cette section.

Ici, les calculs sont réalisés en approchant progressivement l'atome de chlore d'un site d'adsorption prédéfini, et en réalisant un simple calcul d'optimisation de l'état électronique sans bouger les noyaux atomiques. Ceci permet de calculer l'énergie potentielle  $E$  du système pour différentes positions de Cl. Les résultats pour les systèmes  $C_{24}H_{11} + Cl$  et  $C_{80}H_{22} + Cl$  sont présentés sur la figure 5.4.

Pour ces deux systèmes, aucune barrière n'est visible et l'adsorption peut donc être obtenue avec des molécules incidentes de faible énergie cinétique. C'est aussi le cas sur les courbes des deux autres HAP, qui ne sont pas montrées car présentant un comportement très similaire. Dans le cas du  $C_{24}H_{11}$ , il apparaît clairement que la dispersion n'a pas d'impact particulier, même lors de la phase d'approche sur le HAP. Par contre, lorsque l'on considère l'approche du chlore sur le  $C_{80}H_{22}$  le puits d'adsorption est creusé lors de l'ajout d'une correction de dispersion. Ces résultats vont dans le sens de ceux précédemment obtenus au moyen de calculs de relaxation de la structure d'équilibre, à savoir que la prise en compte de la dispersion n'est utile que dans le cas d'une physisorption, et donc des HAP sans défaut.

En ce qui concerne la polarisation de spin, celle-ci joue un rôle important dans le cas du  $C_{24}H_{11} + Cl$ . En effet, si la forme du puits d'adsorption ne semble pas dépendre de la prise



**Figure 5.4** – Puits d’adsorption du chlore atomique sur le  $C_{24}H_{11}$  (a) et le  $C_{80}H_{22}$  (b), en fonction de la méthode utilisée et, dans le cas du  $C_{80}H_{22}$  (b), du site de physisorption : *top* (C), *bridge* (C–C) ou *hexagon* (cycle benzénique).

en compte ou non de la polarisation de spin, sa profondeur est quant à elle modifiée. Il s’avère que si les résultats NSP et SP donnent des énergies équivalentes à courte distance, c’est l’énergie de référence  $E_0$  (tableau 5.1) qui est à l’origine de cette différence. En d’autres termes, si le schéma NSP donne globalement des résultats corrects, il échoue à grande distance car ces deux composés séparés possèdent chacun un nombre total de spin  $S$  impair. Ce comportement est moins marqué pour les autres systèmes, où seul le chlore isolé possède un nombre impair d’électrons, et ces derniers peuvent donc être représentés de manière relativement fiable par le schéma NSP. Cette profondeur artificiellement trop élevée du puits d’adsorption en NSP conduit à un décalage des énergies d’adsorption d’une espèce incidente. En AIMD, il est alors possible d’envisager, après quelques tests, un traitement NSP moins gourmand en ressources de calcul associé à une correction de l’énergie incidente équivalente à la différence NSP–SP.

### 5.3 Réactivité du chlorure d’hydrogène sur des HAP avec défaut

Après cette première étude concernant l’adsorption de l’atome de chlore sur divers HAP, intéressons-nous maintenant à la molécule de HCl. La source principale de cette molécule dans l’atmosphère provient de processus chimiques de déchloration des aérosols de sels marins, auxquels s’ajoutent l’incinération de déchets, dont le PVC déjà mentionné, ainsi que la combustion de biomasse et de charbon.<sup>[209]</sup> Il est donc possible de retrouver HCl en quantités importantes dans l’air en milieu marin ainsi que, dans le cas qui nous intéresse plus directement ici, en situation d’incendie en milieu industriel.

Dans la suite de ce chapitre, seuls les HAP avec défaut seront considérés, le problème

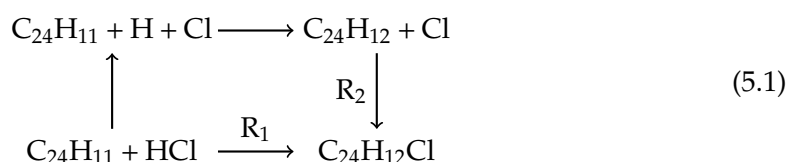
de la physisorption du HCl sur des HAP sans défaut ayant été traité par C. García Fernández (pour les résultats correspondants, le lecteur est renvoyé à la publication incluse en fin de chapitre). De plus, les mécanismes de chimisorption qui ont lieu d'après les calculs précédents sur les défauts des HAP, donnent en général naissance à des structures très stables, et donc d'autant plus efficaces pour le transport de chlore ainsi que dans l'adsorption ultérieure de composés divers tels que des molécules d'eau.

### 5.3.1 Optimisation des structures

#### Cas du $C_{24}H_{11} + HCl$

Des calculs d'adsorption du HCl sur le  $C_{24}H_{11}$  ont été réalisés conjointement par C. García Fernández, avec le code commercial GAUSSIAN, et par moi-même principalement avec VASP. Les résultats GAUSSIAN sont discutés en détails dans l'article inclus en fin de chapitre et ne seront pas repris ici.

Indépendamment du logiciel utilisé, les résultats sont très largement comparables à ceux obtenus dans la section précédente concernant le système  $C_{24}H_{12} + Cl$ , dans le cas où le chlore se fixe sur un atome de carbone périphérique formant alors une structure de type C2 (voir figure 5.3d). Les deux réactions ayant les mêmes produits, il est possible d'écrire le cycle de Hess suivant :



où l'on voit que la différence entre les deux réactions, notées  $R_1$  et  $R_2$ , provient de la brisure d'une liaison H-Cl et de la formation d'une liaison C-H. Expérimentalement, au premier processus correspond une énergie de 4,435 eV. Malheureusement, l'énergie de formation de la liaison C-H dans un HAP dépend de la taille de ce dernier, et la valeur expérimentale pour le coronène n'est pas connue, bien qu'elle semble globalement diminuer avec l'augmentation de la taille du HAP. Les valeurs expérimentales connues sont d'environ -4,900 eV pour le benzène, et d'environ -4,813 eV pour le naphthalène. La différence d'énergie  $\Delta E$  entre les réactions  $R_1$  et  $R_2$  est donc expérimentalement d'environ 0,378-0,465 eV. Or, les calculs de C. García Fernández ont montré que cette valeur est sur-estimée en utilisant la fonctionnelle BH&HLYP (voir publication), où elle atteint 0,715 eV. Les calculs VASP, avec la fonctionnelle PBE, montrent le comportement inverse puisque dans ce cas on obtient  $\Delta E = 0,207$  eV.

Afin de tester d'autres méthodes de chimie quantique, et ainsi étudier comment les fonctionnelles sus-citées se comparent aux autres techniques, j'ai donc lancé des calculs, utilisant cette fois le code GAUSSIAN, avec M06-2X/6-311++G(d,p) ainsi que HF/6-311++G(d,p). On trouve alors respectivement  $\Delta E = 0,628$  eV et  $\Delta E = 0,801$  eV, et donc une surestimation de la différence énergétique du même ordre de grandeur que pour la fonctionnelle BH&HLYP.

À noter qu'un calcul effectué avec VASP et la fonctionnelle PBE donne une énergie de formation de la liaison C-H de  $-4,929$  eV, soit légèrement inférieure à la valeur expérimentale obtenue pour le benzène. Comme nous ne disposons pas de valeur expérimentale pour le coronène, intéressons-nous plutôt à la valeur de l'énergie de dissociation de H-Cl qui, dans nos calculs avec la fonctionnelle PBE et le code VASP, vaut  $4,722$  eV, contre une valeur expérimentale de  $4,435$  eV. De plus, la distance H-Cl est évaluée à  $0,128$  nm dans nos calculs contre  $0,127$  nm par l'expérience. Ainsi, la plus grande part de l'erreur effectuée en DFT/HF sur la différence d'énergie  $\Delta E$  par rapport à la valeur expérimentale semble provenir de la difficulté à reproduire correctement la liaison H-Cl.

### Cas du $C_{79}H_{22} + HCl$

Après avoir étudié l'adsorption du chlorure d'hydrogène sur les bords d'un HAP, intéressons-nous à l'adsorption de cette même espèce sur une lacune carbonée au centre d'un HAP de grande taille, ici le  $C_{79}H_{22}$ . Des calculs préliminaires réalisés par C. García Fernández en utilisant GAUSSIAN et les fonctionnelles B3LYP et BH&HLYP ont permis de faire émerger une structure stable notée D. Dans ce cas, la molécule HCl se dissocie et chacun de ses atomes se fixe sur un atome de carbone différent, rompant le cycle pentagonal du  $C_{79}H_{22}$  illustré sur la figure 5.2. Les calculs que j'ai réalisés en utilisant VASP et la fonctionnelle PBE ont quant à eux convergé vers une autre structure notée G. Dans ce cas, les deux atomes de HCl se séparent et s'adsorbent sur l'atome de carbone à la liaison pendante, préservant ainsi le cycle pentadiénique du HAP avec défaut. Ces deux structures sont illustrées sur la figure 5.5. Avec VASP, il est possible de retrouver la structure D avec une énergie d'adsorption de  $-1,158$  eV, à comparer aux  $-1,781$  eV de la structure G. La différence de  $0,624$  eV entre les deux valeurs indique donc que la structure G est nettement plus stable que la structure D trouvée initialement avec GAUSSIAN et pose clairement la question de l'influence des méthodes utilisées sur les résultats.

En collaboration avec J.-C. Rayez et M.-T. Rayez de l'Université de Bordeaux, des calculs semi-empiriques AM1 ont été effectués à l'aide du code commercial AMPAC.<sup>[230]</sup> Cette technique permet de réaliser des calculs rapides, sur un seul processeur, afin d'explorer les différentes structures que l'on peut obtenir à partir du système  $C_{79}H_{22} + HCl$ . Les

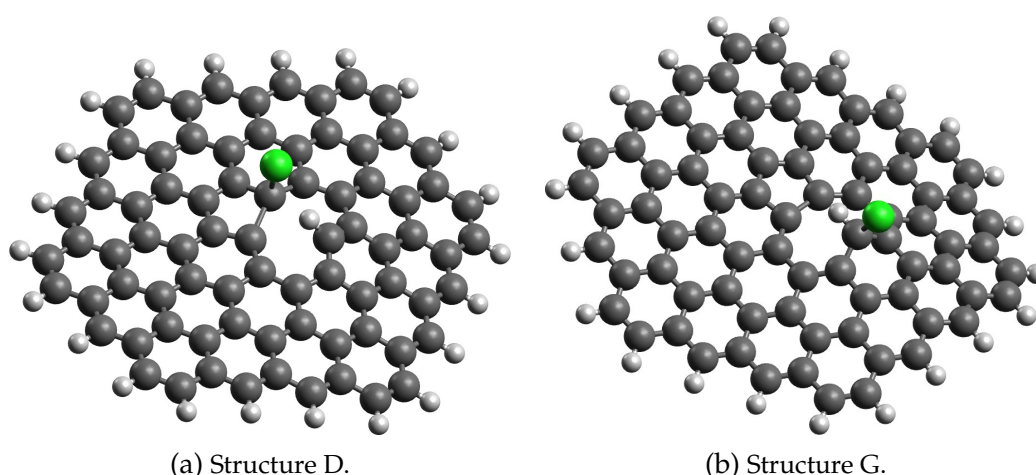


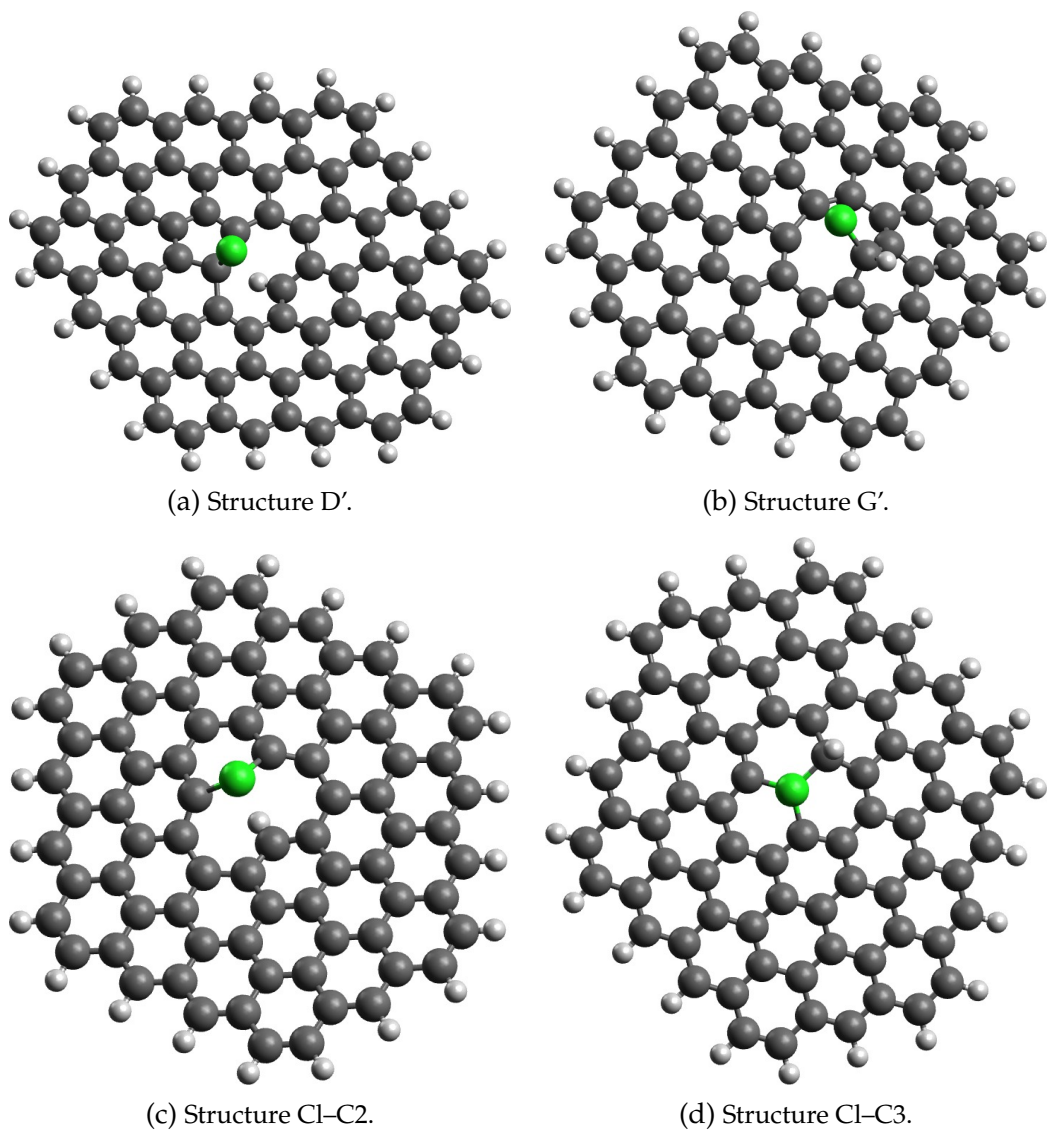
Figure 5.5 – Structures D (a) et G (b) du  $C_{79}H_{22} + HCl$ .

**Tableau 5.3** – Enthalpies de formation obtenues en AM1 et énergies d'adsorption obtenues en DFT/HF pour les structures singulets du système  $C_{79}H_{22} + HCl$ . La base de fonctions d'onde utilisée pour les calculs DFT est la 6-31G(d,p), sauf pour les résultats notés entre parenthèses, obtenus avec la 6-311G(d,p), et pour les calculs PBE, réalisés avec une base d'ondes planes.

Structure	$\Delta_f H^0$ (eV)	$E_{B3LYP}$ (eV)	$E_{BH\&HLYP}$ (eV)	$E_{HF}$ (eV)	$E_{PBE}$ (eV)
G	20,132	-1,996 (-1,934)	-2,346	-2,271	-1,753
D	20,727	-1,380 (-1,321)	-1,627	-1,435	-1,192
G'	20,680	-1,218 (-1,168)	-1,561	-1,450	-1,080
D'	20,186	-1,555 (-1,497)	-1,831	-0,857	-1,335
Cl-C2	19,673	-0,832 (-0,801)	-1,030	-	-1,084
Cl-C3	19,582	-	-	-	-

structures D et G préalablement obtenues ont donc été rééquilibrées en AM1, en utilisant le schéma *restricted open-shell*. Leurs enthalpies de formation, calculées directement par AMPAC, sont de respectivement 20,727 eV et 20,132 eV, d'où une structure G plus stable de 0,595 eV, ce qui se compare bien aux résultats DFT (VASP/PBE). Une étude approfondie, toujours en AM1, permet de faire émerger deux nouvelles structures, que l'on note G' et D'. La première est proche de G, où les positions du chlore et de l'hydrogène adsorbés sont permutées ; la seconde quant à elle est une structure D où l'hydrogène adsorbé passe de l'autre côté du plan du HAP (voir figure 5.6). Leurs enthalpies de formation, listées dans le tableau 5.3, indiquent qu'elles sont plus basses en énergie que D mais plus hautes que G.

On notera qu'à ce stade, les enthalpies de formation de ces quatre structures du  $C_{79}H_{22}$  permettent de déterminer si l'une d'entre elle est privilégiée car plus basse en



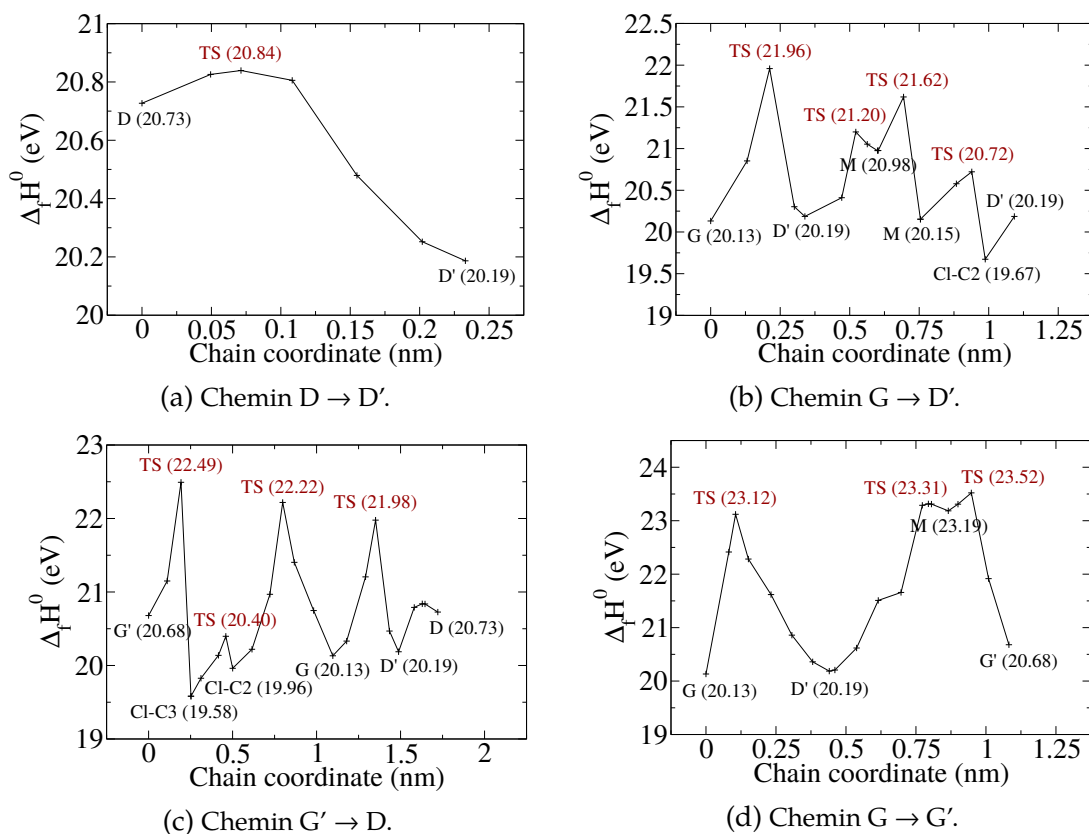
**Figure 5.6** – Structures supplémentaires du  $C_{79}H_{22} + HCl$  obtenues par des calculs semi-empiriques AM1.

énergie que les autres. Toutefois, il est possible que des barrières d'énergie entre ces différentes structures permettent l'existence d'états métastables ; ceux-ci correspondent à la stabilisation d'états de haute énergie par une barrière qui empêche la relaxation vers un état de plus basse énergie (en d'autres termes, le système se retrouve alors coincé dans un minimum local). Il est possible d'étudier ces barrières en réalisant avec AMPAC des calculs dits de « chaîne »<sup>[231]</sup> qui, partant d'un état initial et d'un état final donnés, reconstruisent le chemin réactionnel en identifiant les points de passage entre ces deux structures, qu'ils soient états de transition ou minimums locaux. On réalise cette étude sur les chemins  $D \rightarrow D'$ ,  $G \rightarrow D'$ ,  $G' \rightarrow D$  et  $G \rightarrow G'$  que l'on peut voir en détails sur la figure 5.7. Si le passage de D vers D' est relativement aisé, avec une unique barrière d'une hauteur de 0,112 eV, les autres structures sont séparées les unes des autres par des cols d'une hauteur de plus de 1,8 eV. On remarque aussi parmi les minimums locaux rencontrés l'apparition de deux nouvelles structures intéressantes, de très basse énergie, que l'on note Cl-C2 et Cl-C3 selon le nombre d'atomes de carbone qui se lient au chlore adsorbé. Ces états particuliers sont représentés sur la figure 5.6 et leurs enthalpies de formation sont renseignées dans le tableau 5.3.

Il est à noter que tous ces minimums énergétiques correspondent à des structures à couches fermées, donc de multiplicité de spin nulle. Il n'en est sûrement pas de même pour les barrières obtenues car leurs traversées correspondent à des processus de rupture et de formation de liaison. Si la multiplicité reste nulle, ces barrières doivent correspondre à des systèmes singulets à couches ouvertes. D'où l'intérêt d'utiliser le schéma *restricted open-shell*, qui décrit plus fidèlement ces ruptures tout en conservant des minimums énergétiques états propres de  $\hat{S}^2$  pour la valeur propre 0.

La méthode AM1 étant une technique semi-empirique, il est nécessaire à ce stade de reprendre toutes les structures obtenues avec un traitement de plus haut niveau de théorie. Ceci est effectué tout d'abord en DFT avec des calculs B3LYP/6-31G(d,p), B3LYP/6-311G(d,p) et BH&HLYP/6-31G(d,p), afin de tester l'impact du changement de fonctionnelle et de base d'orbitales atomiques. Enfin, on effectue des calculs *ab initio* au niveau HF/6-311G(d,p) afin de les confronter aux résultats DFT. Enfin, les calculs sont répétés en utilisant VASP, la fonctionnelle PBE et une base d'ondes planes afin de comparer les deux méthodes. Les valeurs des énergies d'adsorption obtenues, déterminées à partir d'énergies de référence  $E_0$  obtenues par des calculs  $C_{79}H_{22}$  et HCl séparés, sont listées avec les enthalpies de formation AM1 dans le tableau 5.3. Si les résultats concernant G, G', D et D' ne sont pas fondamentalement différents de ceux obtenus en AM1, la structure Cl-C2 se présente beaucoup plus haute en énergie, et la structure Cl-C3 disparaît purement et simplement, les calculs convergeant vers la structure Cl-C2. Ceci met en lumière le caractère uniquement indicatif des calculs semi-empiriques, qui doivent nécessairement





**Figure 5.7** – Chemins détaillés entre les structures G, G', D et D', obtenus par des calculs de chaîne en AM1. On notera que l'on obtient sur ces graphes deux valeurs différentes pour l'enthalpie de formation de Cl-C2. En effet, la convergence de cette structure n'est pas complète dans le calcul de chaîne G' → D, d'où une énergie plus haute que celle répertoriée dans le tableau 5.3 et affichée sur le chemin G → D'.

être confirmés par des calculs DFT ou *ab initio*. Là encore, les calculs sont effectués avec le schéma *restricted open-shell* et les systèmes obtenus sont des états singulets, de multiplicité de spin nulle.

Le changement de base de fonctions d'onde et de fonctionnelle ne conduit pas, quant à lui, à des différences fondamentales dans les résultats. Les énergies d'adsorption sont néanmoins plus basses avec la fonctionnelle BH&HLYP, et dans une moindre mesure en utilisant une base de plus petite taille, et généralement plus hautes avec la fonctionnelle PBE. Les différences d'énergie entre les différentes structures ne sont toutefois que très peu modifiées, il s'agit donc majoritairement d'un décalage de la référence. Il en est de même pour les calculs Hartree-Fock, qui ne permettent pas de stabiliser les états Cl-C2 et Cl-C3 obtenus avec la méthode AM1.

Les calculs de chaîne, permettant de déterminer les cols séparant les différents minimums énergétiques, sont eux aussi répétés en DFT avec GAUSSIAN. On utilise pour cela le schéma *restricted*, cette technique ne disposant pas de son équivalent *restricted open-shell* avec ce logiciel. Intéressons-nous par exemple aux transitions  $G \rightarrow D'$  et  $D \rightarrow D'$  (voir figure 5.7). Les résultats de ces calculs montrent que le col séparant G de  $D'$  se situe à une énergie de 2,231 eV au-dessus de celle de G, ce qui constitue une barrière très importante dont le franchissement est improbable à température ambiante. Le col séparant D de  $D'$  possède quant à lui une hauteur de 0,379 eV par rapport à D. Ceci confirme dans les grandes lignes les résultats obtenus par la méthode semi-empirique AM1 discutés précédemment. Les barrières sont néanmoins légèrement plus élevées, mais l'on peut alors questionner la légitimité de l'utilisation de calculs *restricted* là où l'existence d'états de transition à couches ouvertes est fortement probable.

Comme mentionné précédemment, les minimums énergétiques obtenus pour le système  $C_{79}H_{22} + HCl$  correspondent à des états singulets, de multiplicité de spin nulle. Afin de vérifier si ces structures correspondent bien aux états de plus faible énergie du système, il est utile de réaliser des calculs sur des états triplets et de comparer les valeurs de l'énergie obtenue avec celles des états singulets. Pour cela, on réalise des calculs B3LYP/6-31G(d,p) avec GAUSSIAN. Le schéma *restricted open-shell*, plus complexe, ayant quelques difficultés à converger pour certaines structures, des calculs *unrestricted* ont été effectués. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 5.4. Pour les calculs *unrestricted*, il convient de vérifier si les structures obtenues correspondent bien à des états propres de  $\hat{S}^2$  avec la valeur propre  $\langle \hat{S}^2 \rangle = 2\hbar^2$ . L'erreur sur cette valeur ne dépassant pas 8 %, ceci semble raisonnablement le cas. Si les résultats montrent que la structure triplet la plus basse en énergie est la  $D'$ , celle-ci se situe néanmoins à une énergie 0,567 eV plus élevée que la configuration G singulet. On peut donc raisonnablement faire l'hypothèse que les structures triplets ne jouent aucun rôle dans le système étudié ici.

**Tableau 5.4** – Énergies d'adsorption pour les structures triplets du système  $C_{79}H_{22} + HCl$ . Les énergies des structures singulets correspondantes sont rappelées dans la dernière colonne, pour comparaison.

Structure	$E_{ROB3LYP}$ (eV)	$E_{UB3LYP}$ (eV) — $\langle \hat{S}^2 \rangle$	$E_{B3LYP}$ (eV) ; $S = 0$
G	–	–1,263 — 2,07	–1,996
D	–0,869	–0,869 — 2,05	–1,380
G'	–0,415	–0,415 — 2,08	–1,218
D'	–	–1,429 — 2,16	–1,555

### 5.3.2 Étude dynamique

L'étude précédente a permis de caractériser les différents états que peut prendre le système  $C_{79}H_{22} + HCl$ , qui s'est avéré relativement complexe. En effet, quatre structures différentes ont été mises en évidence, séparées par des cols relativement hauts. Cependant, cette approche « statique », c'est-à-dire de relaxation structurelle, ne permet pas de déterminer si HCl a la possibilité de s'adsorber facilement sur le HAP et, le cas échéant, quelle structure va se former préférentiellement en l'absence d'une caractérisation complète des chemins réactionnels et des éventuelles barrières le long de ces chemins. L'approche dynamique permet de s'affranchir de la recherche explicite des chemins réactionnels, et donne également la possibilité d'étudier l'influence de la température sur le système. Dans cette section, les calculs sont réalisés avec VASP et la fonctionnelle PBE, en parallèle sur 64 cœurs du Mésocentre de calcul de Franche-Comté.

#### Préliminaires : approche statique et détermination d'un chemin réactionnel

Avant de lancer une étude extensive de l'adsorption de HCl sur le  $C_{79}H_{22}$ , il est nécessaire d'avoir une idée au préalable des processus réactifs auxquels on peut s'attendre. En effet, les calculs AIMD sont très gourmands en ressources de calcul, et nécessitent des calculs massivement parallèles sur des temps longs. Il convient donc de pouvoir guider ce genre d'études sur la base d'une pré-connaissance du système. La section précédente remplit en partie ce rôle, en ayant déterminé des structures finales possibles. Cependant, celle-ci n'a porté que sur les produits et non le chemin réactionnel permettant au HCl initialement dans la phase gaz de se fixer sur le HAP.

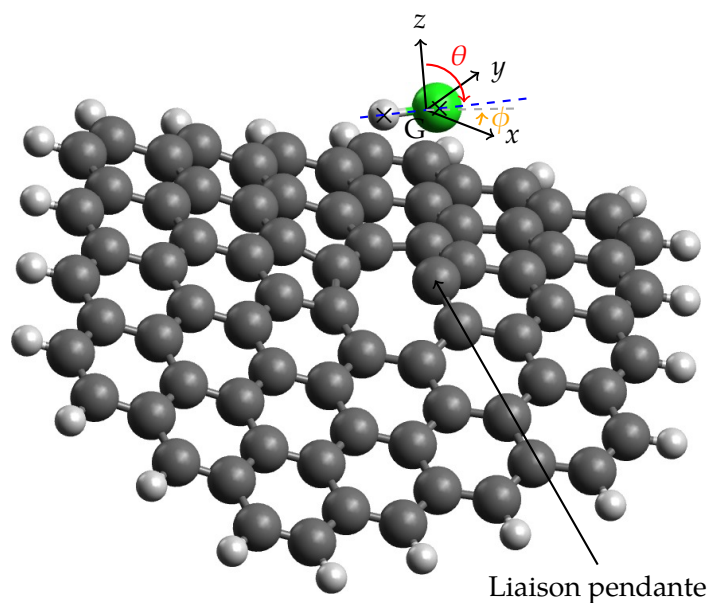
Ce dernier peut-être étudié au moyen de deux procédés. Le premier, simple à mettre en œuvre, consiste à sonder la surface d'énergie potentielle (SEP) que ressent le HCl à l'approche du HAP. Malheureusement, cette approche ne conduit pas à des résultats concluants dans notre cas, le nombre de degrés de liberté à prendre en compte pour

représenter les déformations de la surface étant tout à fait rédhibitoire. Le second est un calcul de type chaîne, utilisant la technique *nudged elastic band* (NEB),<sup>[232–238]</sup> qui détermine rappelons-le un chemin réactionnel à partir d'un état initial et d'un état final. Ceci permet de mettre en évidence une réactivité du HCl sur le C<sub>79</sub>H<sub>22</sub> qui se produit sans barrière lorsque le premier approche le carbone à la liaison pendante du second en présentant son atome d'hydrogène en premier. La structure obtenue est alors un état G. La chimisorption du HCl sur le C<sub>79</sub>H<sub>22</sub> semble donc relativement facile à atteindre, puisqu'il existe un chemin réactionnel sans barrière. Reste à savoir si ce dernier peut être facilement emprunté, si d'autres structures peuvent être obtenues et quel est l'effet de la température sur la réactivité. C'est l'objet de l'étude dynamique qui suit.

### Calculs AIMD

La molécule HCl est initialement placée à l'aplomb de l'atome de carbone du C<sub>79</sub>H<sub>22</sub> disposant d'une valence libre, son centre de masse à une distance de 0,5 nm de celui-ci. Sa vitesse initiale est dirigée vers le carbone à la liaison pendante, et son module est calculé à partir de son énergie cinétique initiale  $E_{\text{init}}$ . L'orientation de HCl est caractérisée par les angles  $\theta$  (colatitude) et  $\phi$  (longitude), comme indiqué sur la figure 5.8. Plusieurs valeurs de la température de surface  $T$ , c'est-à-dire appliquée au HAP seul, sont considérées, allant de 0 K à 300 K. Cette température est appliquée au moyen de calculs préliminaires où le HAP est équilibré dans un ensemble canonique  $(N, V, T)$ , sauf pour le HAP à 0 K qui ne nécessite évidemment pas un tel traitement. L'étude de l'adsorption du HCl proprement dite est ensuite effectuée dans l'ensemble micro-canonique  $(N, V, E)$ , afin d'éviter que la vitesse du HCl incident ne soit influencée par le thermostat. Devant le coût en ressources de calcul très élevé des simulations AIMD, il nous est impossible de réaliser une étude statistique de grande ampleur, qui nécessiterait plusieurs milliers de trajectoires initiées de manière aléatoire. On se contentera ici de quelques dizaines de calculs, dont les paramètres d'entrée sont choisis avec soin afin d'avoir un aperçu général du comportement dynamique du système. Les paramètres en question sont les angles  $\theta$  et  $\phi$ , ainsi que l'énergie incidente  $E_{\text{init}}$  et la température de surface  $T$ . Les calculs sont majoritairement réalisés avec le schéma NSP, compte-tenu des études précédentes qui n'ont pas permis de mettre en évidence un impact significatif de la polarisation de spin, et dans l'optique d'économiser le temps de calcul. Des simulations SP sont tout de même effectuées *a posteriori* afin de vérifier ce point. De même, des calculs avec dispersion DFT-D2 sont effectués afin d'être comparés aux calculs PBE standard.

Les résultats obtenus pour les températures de surface  $T = 0$  K,  $T = 100$  K et  $T = 200$  K sont regroupés respectivement dans les tableaux 5.5, 5.6 et 5.7. Dans ces tableaux,



**Figure 5.8** – Schéma de la position initiale du HCl par rapport au  $C_{79}H_{22}$ . L'origine du repère est placée sur le barycentre G du HCl, l'axe z se plaçant sur la droite reliant G au carbone à la liaison pendante du  $C_{79}H_{22}$ . L'angle entre l'axe H-Cl (pointillés bleus) et l'axe z est noté  $\theta$ . L'angle entre la projection de l'axe H-Cl sur le plan  $(x, y)$  (pointillés gris) et l'axe x est noté  $\phi$ . La vitesse initiale du HCl est dirigée selon l'axe z dans le sens négatif.

les notations utilisées dans l'étude statique sont conservées pour définir les structures stables auxquelles conduisent certaines trajectoires. Ont été ajoutées, en outre, les notations suivantes :

- P ( $x$ ) : physisorption du HCl au-dessus du défaut du  $C_{79}H_{22}$ , l'hydrogène pointant dans la direction opposée à celle de l'atome de carbone à la liaison pendante. La variable  $x$  est la distance C–Cl d'équilibre en nm.
- P\* : physisorption du HCl à l'aplomb d'un cycle hexagonal situé entre le bord du  $C_{79}H_{22}$  et la lacune centrale, la molécule n'ayant pas de direction privilégiée.
- R : rebond du HCl après une courte phase d'approche, la distance C–Cl augmentant ensuite sans oscillation.

De plus, une valeur  $t_r$  du temps mis par le système pour atteindre sa structure finale est donnée. On notera que dans le cas d'un rebond, ce temps est défini à partir d'une valeur seuil de la distance C–Cl de 0,425 nm, au-delà de laquelle le HCl est considéré comme étant reparti dans la phase gaz.

Avec une température de surface fixée initialement à  $T = 0$  K (tableau 5.5), on remarque que la réactivité est facile et rapide à obtenir en AIMD. Il est possible, suivant l'orientation initiale du HCl, de former des structures G et D. La première, la plus basse en énergie rappelons-le, est aussi privilégiée par les processus dynamiques : elle est obtenue dans 9 des 22 simulations NSP/–, alors que seulement 6 simulations conduisent à la structure D. À noter que l'angle  $\phi$  n'a pratiquement aucune incidence sur les résultats, contrairement à l'angle  $\theta$ . Concrètement, le HCl réagit avec le  $C_{79}H_{22}$  lorsque son atome d'hydrogène est dirigé vers le HAP. Lorsque l'inverse se produit, on obtient invariablement un rebond. L'énergie incidente quant à elle ne joue qu'un rôle limité, ce qui laisse à penser qu'il s'agit ici de processus de réactivité sans barrière. Cependant, dans certains cas, une énergie  $E_{init}$  trop élevée, en l'occurrence 0,5 eV, cause un rebond. En ce qui concerne la méthode de calcul utilisée, on constate sans surprise que la dispersion permet dans certains cas la physisorption du HCl, tandis qu'elle n'influe quasiment pas les processus de chimisorption. En ce qui concerne les calculs SP, ils n'ont là encore montré aucun impact sur les résultats. Enfin, avec l'augmentation de la température la réactivité est de plus en plus délicate à obtenir, jusqu'à la température de 300 K dont les résultats (non montrés) ne donnent que des rebonds. En effet, le HAP est alors très agité, et le chemin réactionnel relativement étroit est alors très difficile à trouver en une poignée de trajectoires AIMD.

Ce dernier point nécessite que l'on s'y attarde. En effet, si une température de 300 K est suffisante pour empêcher la réactivité du système  $C_{79}H_{22} + HCl$ , on pourrait en déduire que dans le cas d'un incendie en milieu confiné où les températures dépassent très largement les 300 K, l'adsorption de composés chlorés à la surface de suies est peu probable (sauf à considérer l'adsorption des composés chlorés sur les suies refroidies après dépôt

**Tableau 5.5** – Résultats de l'étude dynamique de l'adsorption de HCl sur  $C_{79}H_{22}$  à une température de surface de  $T = 0$  K, où  $t_r$  est le temps mis par le système pour atteindre sa structure finale. Les temps  $t_f$ , la durée totale de la simulation, et  $t_{sim}$ , le temps de calcul consommé, sont donnés pour indication.

$\theta$ (°)	$\phi$ (°)	$E_{init}$ (eV)	Méthode	Résultat	$t_r$ (fs)	$t_f$ (fs)	$t_{sim}$ (h)
0	0	0,005	NSP/-	G	1000	3500	52
0	0	0,04	NSP/-	G	600	1250	17
0	0	0,5	NSP/-	G	300	750	18
0	0	1	NSP/-	G	250	1500	31
45	0	0,04	NSP/-	G	600	1500	21
45	0	0,5	NSP/-	G	300	1000	22
45	90	0,04	NSP/-	G	600	1500	30
45	180	0,04	NSP/-	G	700	1500	23
45	270	0,04	NSP/-	G	600	1500	31
90	0	0,04	NSP/-	D	1300	1750	33
90	0	0,5	NSP/-	R	350	1000	17
90	90	0,04	NSP/-	D	1300	1500	19
90	180	0,04	NSP/-	D	900	1500	31
90	180	0,5	NSP/-	D	500	1500	36
90	270	0,04	NSP/-	D	900	1500	22
135	0	0,04	NSP/-	D	2000	2500	34
135	0	0,5	NSP/-	R	300	1000	17
135	90	0,04	NSP/-	R	600	1500	14
135	180	0,04	NSP/-	R	600	1500	14
135	270	0,04	NSP/-	R	600	1500	18
180	0	0,04	NSP/-	R	600	1500	18
180	0	0,5	NSP/-	R	300	1000	14
0	0	0,04	NSP/DFT-D2	G	600	1000	19
45	0	0,04	NSP/DFT-D2	G	600	1500	34
90	0	0,04	NSP/DFT-D2	G	500	1500	33
90	90	0,04	NSP/DFT-D2	D	1000	1500	30
90	180	0,04	NSP/DFT-D2	D	1000	1500	24
90	270	0,04	NSP/DFT-D2	D	1000	1500	25
135	0	0,04	NSP/DFT-D2	D	2000	2000	29
135	180	0,04	NSP/DFT-D2	G	4600	5000	65
180	0	0,04	NSP/DFT-D2	P (3,09)	1500	1500	14
180	0	0,04	NSP/DFT-D2	P (3,55)	3000	3000	29
180	0	0,04	NSP/DFT-D2	P (3,28)	4500	4500	50
180	0	0,5	NSP/DFT-D2	R	300	1000	14
0	0	0,04	SP/-	G	600	1000	38
90	0	0,04	SP/-	D	1400	1500	55
0	0	0,04	SP/DFT-D2	G	600	1000	55
90	0	0,04	SP/DFT-D2	G	500	1500	84
180	0	0,04	SP/DFT-D2	P (3,04)	1500	1500	62

**Tableau 5.6** – Résultats de l'étude dynamique de l'adsorption de HCl sur C<sub>79</sub>H<sub>22</sub> à une température de surface de  $T = 100$  K.

$\theta$ (°)	$\phi$ (°)	$E_{\text{init}}$ (eV)	Méthode	Résultat	$t_r$ (fs)	$t_f$ (fs)	$t_{\text{sim}}$ (h)
0	0	0,005	NSP/-	G	1000	1500	29
0	0	0,04	NSP/-	G	600	1500	40
0	0	0,5	NSP/-	G	300	1500	43
45	0	0,04	NSP/-	G	600	1500	30
45	180	0,04	NSP/-	G	600	1500	42
90	0	0,04	NSP/-	D	1700	2000	49
90	180	0,04	NSP/-	D	1100	1500	42
135	0	0,04	NSP/-	D	2300	2500	59
135	180	0,04	NSP/-	R	700	1500	28
180	0	0,04	NSP/-	R	600	1500	28
90	0	0,04	NSP/DFT-D2	G	1000	1500	41
180	0	0,04	NSP/DFT-D2	P*	4500	4500	83

**Tableau 5.7** – Résultats de l'étude dynamique de l'adsorption de HCl sur C<sub>79</sub>H<sub>22</sub> à une température de surface de  $T = 200$  K.

$\theta$ (°)	$\phi$ (°)	$E_{\text{init}}$ (eV)	Méthode	Résultat	$t_r$ (fs)	$t_f$ (fs)	$t_{\text{sim}}$ (h)
0	0	0,04	NSP/-	G	600	1500	35
45	0	0,04	NSP/-	R	600	1500	35
90	0	0,04	NSP/-	R	600	1500	47
135	0	0,04	NSP/-	R	600	1500	35
135	180	0,04	NSP/-	R	700	1500	48
180	0	0,04	NSP/-	R	700	1500	48



par exemple). Il convient cependant de séparer la suie réelle, que l'on peut observer dans les conditions d'incendie, de la surface de suie modèle que nous avons choisie ici. En effet, comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, une suie est un agglomérat de sphérules composées de surfaces graphitiques organisées en couches concentriques. L'effet de la température sur un tel système est certainement différent de celui sur un petit HAP pris isolément. En particulier, une suie peut plus facilement dissiper l'agitation thermique de sa surface grâce à son volume important. Ainsi, la notion de « température de surface » est ici difficile à caractériser, et ne peut pas être comparée à une valeur de température réelle pour une suie.

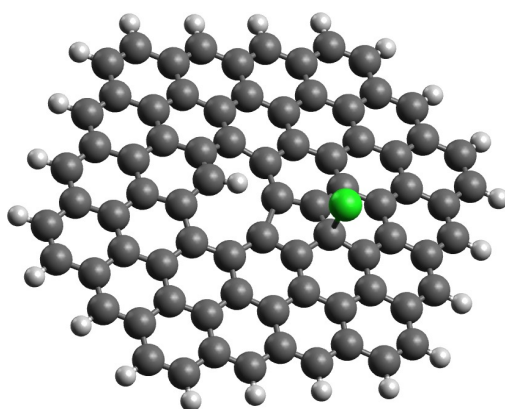
Il reste cependant à caractériser l'influence de l'angle d'incidence du HCl ainsi que son point cible. En effet, tous les calculs précédents ont été réalisés en envoyant le HCl perpendiculairement au HAP et dirigé vers le carbone à la liaison pendante, en accord avec le résultat du calcul NEB qui montrait un chemin réactionnel de ce type. On choisit donc de diversifier l'approche en adoptant tout d'abord un deuxième point d'incidence que l'on situe au centre de la lacune carbonée du  $C_{79}H_{22}$ . On définit ensuite deux angles,  $\chi$  et  $\psi$ , respectivement colatitude et longitude définissant la position initiale du centre de masse G de HCl par rapport au point d'incidence. Les calculs sont réalisés à  $T = 0\text{ K}$ , et sont présentés dans le tableau 5.8. Deux notations sont ajoutées afin de représenter les nouvelles structures obtenues :

- N : nouvelle structure de chimisorption dans laquelle le chlore se fixe au carbone situé en pointe du cycle pentagonal, c'est-à-dire assez loin du coeur de la lacune atomique située au centre du HAP, ce dernier adoptant alors une configuration  $sp^3$  et sortant légèrement du plan du HAP ; un cliché de ce nouvel état est visible sur la figure 5.9.
- P\*\* : physisorption du HCl à l'aplomb du cycle pentagonal, la molécule n'ayant pas de direction privilégiée.

La nouvelle structure de chimisorption N est en particulier intéressante. En effet, elle n'a pas été trouvée au préalable par l'étude statique, et il convient donc de réaliser des calculs de relaxation sur ce nouvel état de chimisorption, afin de pouvoir le situer énergétiquement par rapport aux autres états stables du  $C_{79}H_{22} + \text{HCl}$ . Ces calculs sont réalisés avec VASP mais également avec GAUSSIAN en utilisant la fonctionnelle B3LYP, afin de pouvoir comparer les résultats avec ceux de la section 5.3.1. Les résultats montrent que cette structure est effectivement stable, avec une énergie d'adsorption de  $-0,774\text{ eV}$  en PBE, de  $-0,934\text{ eV}$  en B3LYP/6-31G(d,p) et de  $-0,898\text{ eV}$  en B3LYP/6-311G(d,p) ; la distance C-Cl s'équilibrant à une valeur de  $0,204\text{ nm}$  en B3LYP et de  $0,199\text{ nm}$  en PBE. Comparé aux autres structures, l'état N est donc nettement plus haut en énergie, à peine plus bas que l'état Cl-C2 (voir tableau 5.3).

**Tableau 5.8** – Résultats complémentaires de l'étude dynamique de l'adsorption de HCl sur  $C_{79}H_{22}$  à une température de surface de  $T = 0$  K, en faisant varier également les angles et le point d'incidence ; ce dernier étant dénoté P1 pour le carbone à la liaison pendante et P2 pour le centre de la lacune. Tous les calculs sont réalisés avec le schéma NSP sans prise en compte de la dispersion (NSP/-).

Point d'incidence	$\theta$ (°)	$\phi$ (°)	$\chi$ (°)	$\psi$ (°)	$E_{\text{init}}$ (eV)	Résultat	$t_r$ (fs)
P1	0	0	30	180	0,04	D	600
P1	90	0	30	0	0,04	D	1100
P1	90	0	30	180	0,04	G	700
P1	90	180	30	180	0,04	G	900
P2	0	0	0	0	0,04	N	800
P2	0	0	0	0	0,5	D'	300
P2	45	0	0	0	0,04	D	900
P2	90	180	0	0	0,04	D	900
P2	135	0	0	0	0,04	P**	1300
P2	180	0	0	0	0,5	R	300



**Figure 5.9** – Cliché de la structure N du système  $C_{79}H_{22} + HCl$ , nouvellement obtenue par des calculs AIMD.

Ainsi, la modification des angles d'incidence  $\chi$  et  $\psi$  ne change pas fondamentalement les conclusions des calculs précédents puisque l'on retrouve là encore les structures G et D. Au contraire, le point d'incidence semble être un paramètre influent, puisque dans les quelques trajectoires qui ont été testées la structure G n'apparaît pas, remplacée par les structures N et D'. Cette dernière, déjà observée précédemment par des calculs de relaxation mais pas encore en dynamique, a rappelons-le la particularité par rapport à la structure D de placer son hydrogène issu du HCl de l'autre côté du plan du HAP. Ceci explique la difficulté d'obtenir une telle configuration dans des calculs dynamiques et la prépondérance de la structure D, pourtant plus haute en énergie. Cependant, il est tout de même possible d'obtenir cette structure D' comme on le voit sur le tableau 5.8, avec le HCl dirigé vers le centre de la lacune (P2), en présentant son atome d'hydrogène en premier ( $\theta = 0^\circ$ ) et avec une vitesse suffisante ( $E_{\text{init}} = 0,5 \text{ eV}$ ).

### 5.3.3 Étude de la répartition des charges partielles

Dans l'optique de réaliser une étude de l'adsorption d'eau sur les suies en Monte-Carlo grand-canonique, en collaboration avec B. Fábíán, il est nécessaire de construire un champ de force pour les différentes structures que l'on a fait émerger. En particulier, les structures G et D, qui sont très majoritaires dans les produits de l'étude dynamique, semblent être une bonne base pour la modélisation de la couche externe de sphérules de suies exposées à un milieu riche en espèces chlorées. L'étude Monte-Carlo proprement dite en est encore au stade préliminaire, et se situe plus dans le cadre de la thèse de B. Fábíán ; nous n'en parlerons donc pas ici. En revanche, la construction du champ de force fait intervenir une fois de plus les calculs de chimie quantique, afin de déterminer la répartition des charges au sein de la molécule  $\text{C}_{79}\text{H}_{23}\text{Cl}$  et ainsi attribuer à chaque atome  $i$  de celle-ci une charge partielle  $q_i$ .

Cette étude de la répartition des charges partielles correspond en fait à l'analyse de la densité électronique au sein de la molécule, partagée entre les différents atomes à l'aide de diverses techniques, dont la plus connue est l'analyse de Mulliken.<sup>[239–242]</sup> Cette dernière, bien que toujours très utilisée, tend à être supplantée par des méthodes plus modernes telle que la *natural bond orbital* (NBO).<sup>[243–246]</sup> Ici, nous utilisons les deux méthodes afin de les comparer. De plus, les calculs sont réalisés en utilisant diverses bases et fonctionnelles afin de quantifier l'influence de ces dernières sur le résultat final. Tous les calculs sont réalisés avec le schéma *unrestricted*.

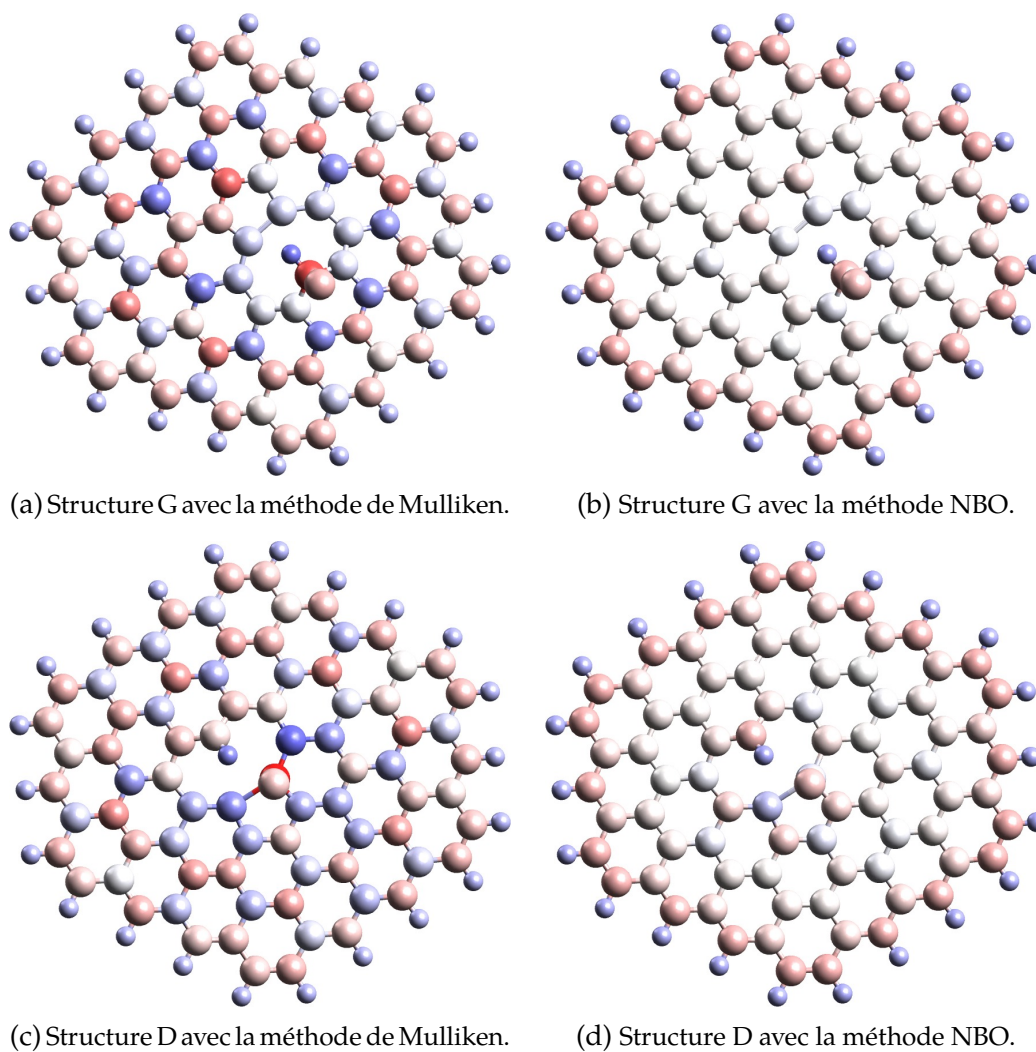
Les résultats des analyses Mulliken et NBO pour les deux structures G et D, obtenus avec B3LYP/6-311G(d,p), sont illustrés sur la figure 5.10. On remarque que les deux méthodes donnent des résultats très similaires pour les atomes périphériques, et très

différents dès que l'on s'approche du site réactionnel. En effet, alors que les atomes de carbone sont quasiment neutres dans le cas de la méthode NBO, hormis dans la périphérie, ils présentent plutôt une mosaïque de charges négatives et positives avec l'analyse Mulliken. De plus, en faisant varier la fonctionnelle (BH&HLYP, M06-2X,  $\omega$ B97X-D) et la base d'orbitales atomiques (6-31G(d,p)), une autre différence entre les deux méthodes est mise en lumière. En effet, les résultats de l'analyse Mulliken dépendent très fortement des paramètres de simulation, et en particulier de la taille de base, en témoignant les schémas de la figure 5.11 que l'on peut comparer à la figure 5.10c. Ainsi, contrairement à l'analyse NBO, la méthode de Mulliken produit des distributions de charges partielles erratiques, difficiles à interpréter puisque des atomes équivalents par symétrie peuvent posséder des charges diamétralement opposées, et qui plus est dépendantes de la base et de la fonctionnelle utilisées. La méthode NBO semble donc être nettement plus fiable que la technique Mulliken pour le système étudié ici.

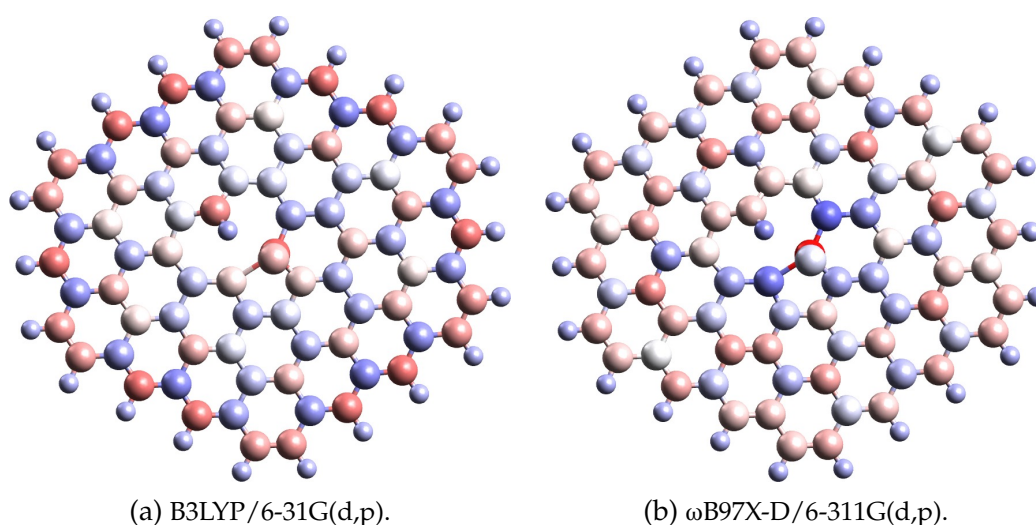
Ce point technique mis à part, cette étude montre que les charges partielles dans un HAP se répartissent surtout aux bords de celui-ci, avec des atomes d'hydrogène positifs et des atomes de carbone périphériques négatifs, le reste de la structure carbonée étant globalement neutre. En revanche, la présence d'une lacune permet la fixation du chlorure d'hydrogène, ce qui modifie la densité électronique locale. Dans le cas de la géométrie notée G (figure 5.10b), la structure carbonée reste neutre suite à la formation du cycle pentagonal. Le site d'adsorption du HCl est quant à lui globalement négatif, les charges positives se retrouvant sur l'atome d'hydrogène ainsi que sur les deux atomes de carbone adjacents. Dans le cas de la géométrie notée D (figure 5.10d), la répartition des charges est un peu plus complexe. Notamment, un atome de carbone directement lié au site C-Cl acquiert une charge positive. Néanmoins, dans ce cas comme dans l'autre, le chlore qui sort du plan du HAP présente une charge négative susceptible d'attirer les atomes d'hydrogène de molécules d'eau. Il semble donc que ces deux structures qui, comme nous l'avons vu, ont une probabilité assez forte de se former à la surface de suies, peuvent aussi éventuellement constituer de bons pièges pour les molécules d'eau. Ce point sera étudié plus en détail dans la section 5.5.

## 5.4 Adsorption de dichlore sur un HAP avec défaut

En plus du chlorure d'hydrogène que nous avons étudié dans la section précédente, le dichlore ( $\text{Cl}_2$ ) est une autre forme du chlore que l'on peut rencontrer dans l'atmosphère. Il présente l'intérêt de comporter deux atomes de chlore qui, s'ils se fixent tous les deux sur la lacune d'un HAP, peuvent mener à une forte augmentation de l'affinité de ce dernier avec les molécules d'eau environnantes.



**Figure 5.10** – Schémas de la répartition des charges partielles pour les structures G et D avec les méthodes de Mulliken et NBO, les calculs étant réalisés avec B3LYP/6-311G(d,p). Les atomes neutres sont en blanc, tandis que les nuances de rouge représentent les charges négatives et les nuances de bleu les charges positives.



**Figure 5.11** – Schémas de la répartition des charges partielles calculées par l’analyse Mulliken pour la structure D en faisant varier la base d’orbitales atomiques (a) et la fonctionnelle (b), à comparer avec la figure 5.10c.

**Tableau 5.9** – Énergies d’adsorption pour les structures du système  $C_{79}H_{22} + Cl_2$ .

Structure	$E_{B3LYP/6-31G(d,p)}$ (eV)	$E_{B3LYP/6-311G(d,p)}$ (eV)	$E_{PBE}$ (eV)
I	-0,019	-0,013	-0,020
II	-1,386	-1,430	-1,202
III	-1,124	-1,259	-1,083
IV	-2,013	-2,117	-1,847

Une molécule  $Cl_2$  est donc approchée de la lacune centrale de  $C_{79}H_{22}$  et la structure relaxée en utilisant la fonctionnelle B3LYP avec GAUSSIAN et la fonctionnelle PBE avec VASP, dont l’usage a été validé dans la section précédente. De même, les calculs sont effectués en utilisant les bases 6-31G(d,p) et 6-311G(d,p) pour les calculs GAUSSIAN. Quatre structures sont obtenues : un état de physisorption sans dissociation du  $Cl_2$  (I) ; un état de chimisorption d’un seul atome de chlore et physisorption du deuxième (II) ; et deux états de chimisorption double sur deux atomes de carbone différents, dans une géométrie analogue à la structure D du  $C_{79}H_{22} + HCl$  (III) ou D’ (IV). Les résultats, issus de calculs utilisant le schéma *restricted open-shell*, sont présentés dans le tableau 5.9. Les structures correspondantes sont quant à elles illustrées sur la figure 5.12.

Les résultats montrent trois structures faisant intervenir un processus de dissociation du  $Cl_2$  et de chimisorption, les états notés II, III et IV. Le III en particulier est très intéressant. En effet, il s’agit d’une structure stable dans laquelle deux atomes de chlore sont solidement fixés, par liaisons covalentes, de part et d’autre de la lacune carbonée du HAP. Une

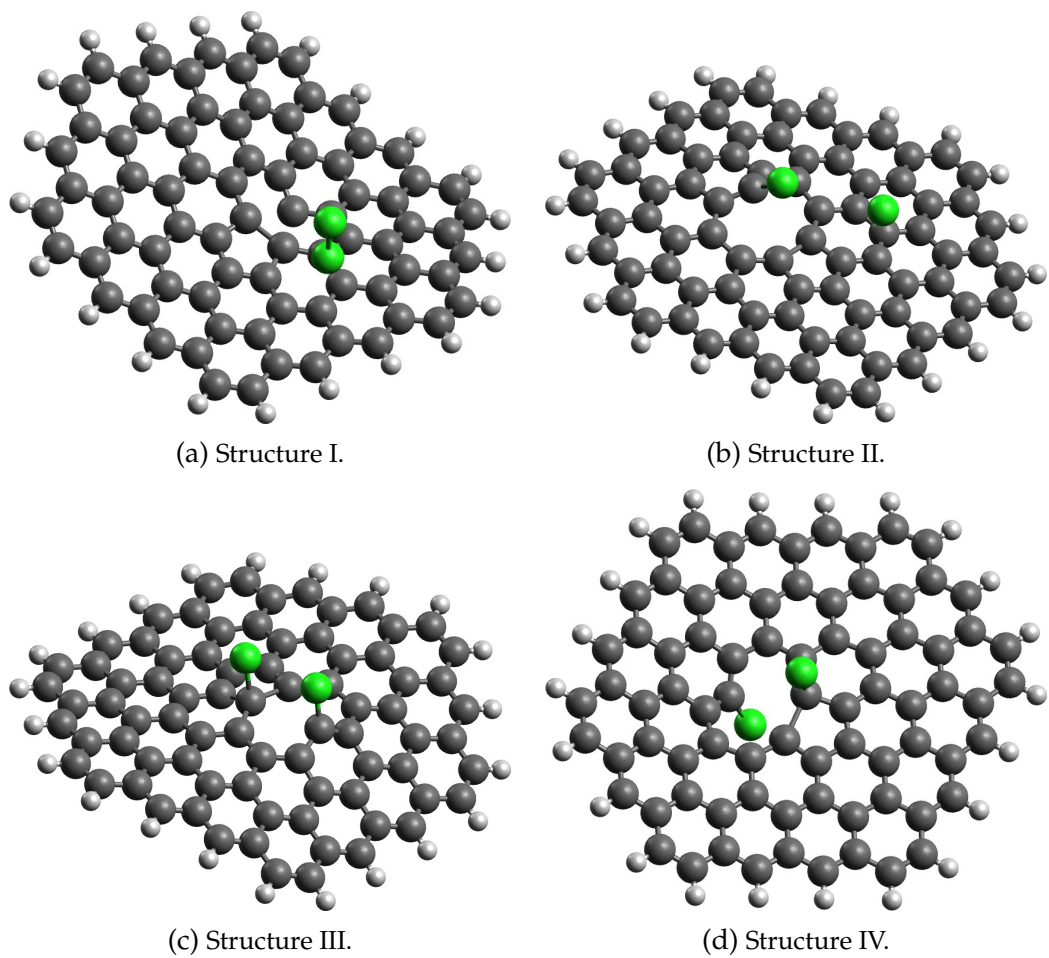


Figure 5.12 – Clichés des différentes structures obtenues pour le système  $C_{79}H_{22} + Cl_2$ .

telle structure doublement chlorée pourrait ainsi attirer plus fortement l'eau que celles préalablement obtenues par adsorption de HCl. En revanche, la structure IV, bien que plus basse en énergie que les trois autres, paraît moins intéressante. En effet, la disposition des deux atomes de chlore de part et d'autre du plan du HAP limite la possibilité d'obtenir cette structure en dynamique et, de plus, ne semble pas permettre d'attirer plus fortement les molécules d'eau que les structures monochlorées précédemment étudiées.

À ce stade, il n'est cependant pas possible de conclure sur ce point. Il serait en effet nécessaire d'étudier l'aspect dynamique de ce processus, à l'aide de méthodes AIMD, afin d'identifier si la structure III, certes intéressante mais plus haute en énergie que l'état II, peut être obtenue avec une probabilité suffisante. De plus, il est possible que la dissociation du  $\text{Cl}_2$  induise la présence d'une barrière limitant la réactivité. À noter enfin que des calculs effectués sur des états de multiplicité de spin triplet, dont les résultats ne sont pas montrés ici, donnent des énergies d'adsorption supérieures aux états singulets équivalents.

## 5.5 Adsorption d'eau sur la lacune chlorée d'un HAP

L'objectif final de l'étude présentée dans ce chapitre réside dans la comparaison de l'hydrophilicité de surfaces de suies chlorées par rapport à des surfaces de suies attaquées par d'autres oxydants, comme des composés oxygénés. Cette comparaison se fait en deux temps, d'une part en comparant l'accessibilité dynamique de ces structures afin de caractériser, certes grossièrement, leur abondance potentielle relative à la surface des suies, et d'autre part en comparant directement les énergies d'adsorption de molécules d'eau afin de déterminer les structures les plus attractives. Le premier point a été analysé dans la section précédente, en utilisant les méthodes dites AIMD. Intéressons-nous maintenant au second point, qui nécessite une étude de relaxation que nous effectuons avec le logiciel GAUSSIAN, en DFT avec B3LYP/6-31G(d,p).

La structure D a fait l'objet d'une telle étude dans la dernière partie de la thèse de C. García Fernández. Je m'intéresse donc ici à la structure G du  $\text{C}_{79}\text{H}_{23}\text{Cl}$ , que j'ai pu obtenir grâce aux calculs détaillés dans les sections précédentes. L'étude de l'adsorption d'eau consiste à placer un nombre donné de molécules d'eau près de la lacune chlorée du HAP, qui est susceptible de constituer un piège hydrophile, et de réaliser un calcul de relaxation. Celle-ci est d'autant plus longue et complexe que le nombre de molécules d'eau augmente, jusqu'à 6 dans notre étude. À noter qu'il n'est pas forcément très utile d'aller au-delà, car les molécules d'eau supplémentaires tendent alors à s'adsorber sur une nano-gouttelette d'eau sans qu'il n'y ait d'interaction avec le substrat, réduisant ainsi le



**Tableau 5.10** – Énergies d'adsorption de molécules d'eau sur la structure G du C<sub>79</sub>H<sub>23</sub>Cl.

$n$	$E_{\text{ads}}$ (eV)	$E_{\text{inc}}$ (eV)
1	-0,210	-0,210
2	-0,600	-0,390
3	-1,313	-0,713
4	-1,710	-0,397
5	-2,324	-0,614
6	-2,770	-0,446

problème à l'adsorption d'eau sur une surface aqueuse. Les énergies d'adsorption  $E_{\text{ads}}(n)$  sont définies par la formule :

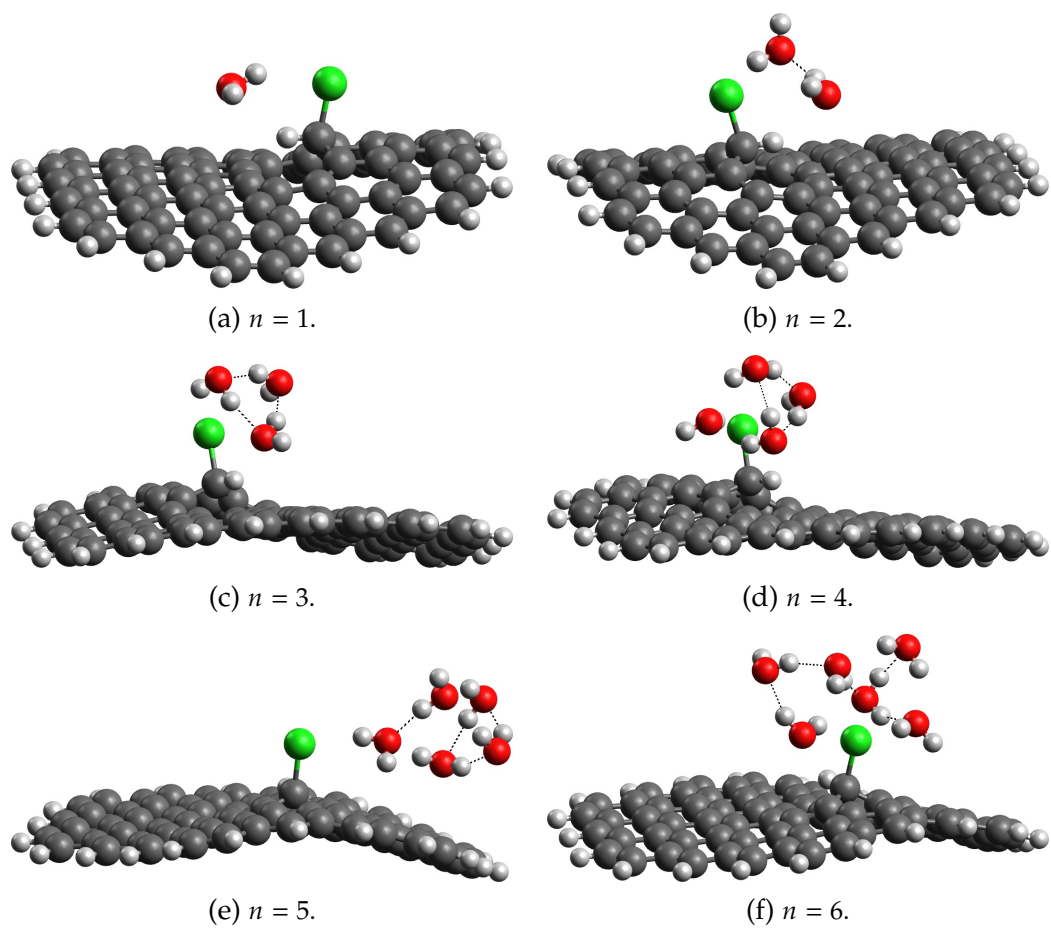
$$E_{\text{ads}}(n) = E[\text{C}_{79}\text{H}_{23}\text{Cl} + n\text{H}_2\text{O}] - E[\text{C}_{79}\text{H}_{23}\text{Cl}] - nE[\text{H}_2\text{O}] \quad (5.2)$$

où  $n$  est le nombre de molécules d'eau. On définit de plus une énergie  $E_{\text{inc}}(n)$  qui correspond à l'énergie d'adsorption de la  $n^{\text{e}}$  molécule d'eau sur le complexe formé par le HAP chloré et les  $n - 1$  autres molécules d'eau. Elle se calcule avec la formule suivante :

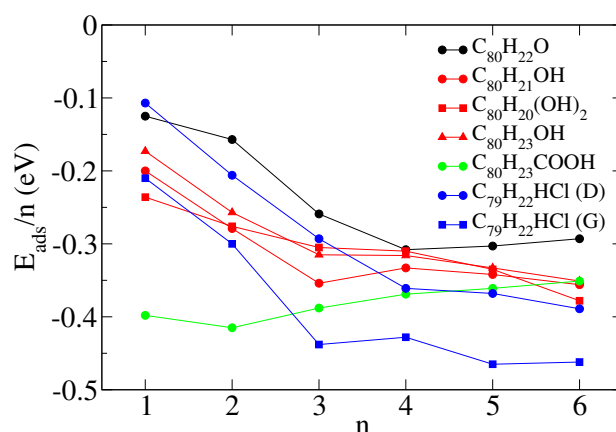
$$E_{\text{inc}}(n) = E[\text{C}_{79}\text{H}_{23}\text{Cl} + n\text{H}_2\text{O}] - E[\text{C}_{79}\text{H}_{23}\text{Cl} + (n - 1)\text{H}_2\text{O}] - E[\text{H}_2\text{O}] \quad (5.3)$$

Les résultats sont présentés dans le tableau 5.10. Les clichés des complexes correspondants sont quant à eux rassemblés sur la figure 5.13.

Il apparaît que la première molécule d'eau s'adsorbe sur le HAP chloré en présentant ses atomes d'hydrogène en direction du chlore (ce qui est cohérent avec l'étude de la distribution des charges réalisée dans la section 5.3.3), le plan formé par ses trois atomes étant parallèle au plan du HAP. L'énergie d'adsorption correspondante est de -0,210 eV, soit légèrement inférieure à une liaison hydrogène qui s'établit entre deux molécules d'eau, qui est de -0,241 eV dans l'eau liquide.<sup>[247]</sup> L'adsorption d'une deuxième molécule d'eau conduit à une énergie plus basse, les deux molécules étant à la fois liées au chlore et formant une liaison hydrogène. Lorsque  $n > 2$ , des liaisons hydrogène supplémentaires se forment entre les molécules d'eau et stabilisent progressivement le complexe, les énergies d'adsorption de la  $n^{\text{e}}$  molécule descendant en-dessous de -0,5 eV, ce qui correspond donc plus ou moins à la formation de deux nouvelles liaisons hydrogène. À noter que la recherche du minimum global est de plus en plus délicate avec l'augmentation du nombre de degrés de liberté, et donc ici du nombre  $n$  de molécules d'eau. Il est donc probable que certaines des structures présentées ici ne correspondent pas aux états de plus basse énergie. Toutefois, les structures  $n = 3$  et  $n = 4$  montrent bien les configurations attendues, respectivement, d'un trimère et d'un tétramère d'eau.



**Figure 5.13** – Clichés du  $C_{79}H_{23}Cl$  de type G mis en présence de molécules d'eau, dont le nombre  $n$  varie de 1 à 6.



**Figure 5.14** – Comparaison des énergies d’adsorption par molécule d’eau des structures chlorées G et D de type  $C_{79}H_{23}Cl$  avec celles de systèmes analogues oxygénés.

Les énergies d’adsorption  $E_{ads}(n)$  ayant été calculées pour la structure G du  $C_{79}H_{23}Cl$ , il est intéressant de les comparer à celles obtenues dans des travaux précédents sur d’autres systèmes, et en particulier la structure D du  $C_{79}H_{23}Cl$  ainsi que diverses structures oxygénées, à savoir la structure époxy  $C_{80}H_{22}O$ ,<sup>[120]</sup> les structures hydroxyles  $C_{80}H_{21}OH$ ,<sup>[119]</sup>  $C_{80}H_{22}(OH)_2$ <sup>[120]</sup> et  $C_{80}H_{23}OH$ <sup>[119]</sup> ainsi que la structure carboxyle  $C_{80}H_{23}COOH$ .<sup>[119]</sup> Les résultats sont regroupés sous la forme d’un graphe de l’énergie d’adsorption par molécule d’eau  $E_{ads}/n$  sur la figure 5.14. Il convient cependant de mentionner que ces résultats, bien que rassemblés ici dans un seul et même graphe, n’ont pas été obtenus exactement avec les mêmes méthodes. Ainsi, la comparaison que nous allons faire doit être prise comme une indication, et non comme une étude comparative rigoureuse. À ce stade et avec les limitations qui viennent d’être mentionnées, les structures chlorées ne semblent pas plus hydrophiles que les structures oxygénées. Tout au plus pouvons nous observer des énergies d’adsorption par molécule d’eau plus fortes pour la structure G du  $C_{79}H_{23}Cl$  dans le cas  $n > 2$ .

## 5.6 Conclusion

Ainsi, l’utilisation des méthodes quantiques de la simulation moléculaire permettent d’améliorer notre compréhension à la fois de la réactivité des surfaces de suie avec des composés chlorés ainsi que de l’attractivité de telles suies chlorées pour les molécules d’eau environnantes. En effet, nous avons montré dans ce chapitre qu’une surface carbonée présentant un défaut dans sa structure pouvait aisément provoquer la chimisorption de composés chlorés atomiques ou moléculaires. Il est même possible de former une structure où deux atomes de chlore sont adsorbés sur une lacune carbonée centrale, ce qui

peut potentiellement constituer un site hydrophile très attractif et ainsi expliquer la forte hygroscopicité de suies chlorées observée expérimentalement. Une étude de l'adsorption d'eau sur ce système est donc nécessaire, ainsi qu'une étude dynamique permettant de déterminer si cette structure est facilement accessible. Nos calculs ont également montré une grande diversité des structures de HAP chlorés qu'il est possible d'obtenir, à la fois par des méthodes de relaxation énergétique mais aussi par une approche dynamique de type AIMD. Cette dernière a notamment mis en évidence la rapidité de la réaction de HCl sur une lacune, un processus qui s'effectue sans barrière. Des informations plus complètes pourraient être retirées de cette étude en la comparant avec l'adsorption de composés oxygénés. En effet, la forte hygroscopicité des suies chlorées pourrait très bien être induite par une plus grande facilité de formation des sites chlorés, influençant ainsi leur nombre, plutôt que par une différence d'attractivité de l'eau entre les sites chlorés et les sites oxygénés. Des calculs dynamiques reposant sur la méthodologie AIMD développée dans ce chapitre sont donc en cours concernant l'adsorption de  $O_2$  sur le  $C_{79}H_{22}$ .



## Chapitre 6

# Conclusion

DANS la première partie de ce mémoire de thèse, j'ai présenté mes travaux de modélisation, à l'échelle moléculaire, du comportement thermodynamique de nanoparticules d'acides carboxyliques considérées comme des proxy des aérosols organiques dans la troposphère. Ce comportement a été étudié par dynamique moléculaire en fonction du type de molécules d'acide, de la température et du taux d'humidité relative. J'ai également considéré le cas d'un mélange de deux espèces différentes d'acides. Dans la seconde partie, je me suis intéressé à la caractérisation, par des méthodes de chimie quantique, de l'adsorption d'espèces chlorées sur des HAP représentatifs de la surface des nanoparticules de suie. Le rôle potentiel des HAP chlorés comme noyaux attracteurs pour les molécules d'eau a été étudié, dans le cadre de travaux plus spécifiquement reliés à la thématique « suies issues d'incendies industriels », en collaboration avec F.-X. Ouf de l'IRSN.

Notre objectif était double : d'une part, d'un point de vue fondamental, avoir une vision à l'échelle moléculaire des mécanismes régissant le comportement thermodynamique des aérosols organiques en fonction des conditions environnantes, et l'interaction des surfaces carbonées avec les espèces chlorées ; et d'autre part, de manière plus appliquée, apporter aux communautés concernées des éléments supplémentaires de compréhension des processus impliqués dans la formation des nuages ou dans les problèmes de colmatage des filtres industriels.

### 6.1 Résumé des résultats obtenus

Concernant la modélisation par dynamique moléculaire d'aérosols organiques formés d'acides monocarboxyliques, les résultats ont montré une influence déterminante de

l'humidité relative et de la température sur la répartition des différentes espèces formant l'agrégat. Ainsi, alors qu'à très basse température les agrégats sont formés d'un cœur de molécules d'acide recouvert de molécules d'eau, la situation s'inverse progressivement lorsque le taux d'humidité et la température augmentent jusqu'à la formation d'une gouttelette d'eau recouverte d'une couche d'acide. Ce comportement est plus ou moins tranché en fonction du type d'acide considéré. Dans le cas des acides monocarboxyliques étudiés ici, le paramètre déterminant est la taille de la chaîne alkyle. Lorsque la taille de cette dernière augmente, les molécules d'acide sont clairement rejetées en surface, leur groupement carboxyle étant dirigé vers les molécules d'eau. Cette orientation spécifique des acides en surface pourrait diminuer leur capacité à jouer un rôle de CCN, en empêchant les agrégats de croître par adsorption supplémentaire d'eau. Il a également été montré, dans un second temps, que dans un mélange de deux types d'acide monocarboxylique ayant un comportement individuel différent, ces acides exhibent ce même comportement lorsqu'ils sont mélangés. Ainsi, il semblerait que les interactions soluté-soluté ne jouent que très peu dans de pareils cas, ce qui corrobore les hypothèses actuelles utilisées dans la description de l'hygroscopicité des aérosols mixtes dans les modèles climatiques.

Concernant l'étude de la réactivité des surfaces de suie avec le chlore, les résultats issus d'études de chimie quantique statiques ont montré quant à eux une grande diversité des structures de chimisorption possibles pour un HAP possédant une lacune atomique mis en présence de diverses espèces chlorées telles que Cl, HCl et Cl<sub>2</sub>. Plusieurs fonctionnelles et bases ont été testées, sans que l'on observe de différences fondamentales, sauf dans le cas des calculs AM1 qui ont montré des énergies d'adsorption bien plus basses que les calculs DFT pour certaines structures particulières. Cette complexité du système étudié a pu être contournée par des calculs de dynamique moléculaire *ab initio* qui ont montré que seules quelques structures spécifiques sont en réalité facilement accessibles. Enfin, des calculs de relaxation ont à nouveau été utilisés afin de calculer les énergies d'adsorption et déterminer les géométries de molécules d'eau adsorbées sur le site chloré des HAP chlorés. Si ces derniers semblent bel et bien hydrophiles, ce qui va dans le sens des résultats expérimentaux obtenus jusqu'à présent par F.-X. Ouf et al., d'autres études sont nécessaires sur ce point afin de pouvoir comparer plus en détail l'effet sur l'hygroscopie des suies de l'adsorption d'espèces chlorées par rapport à l'adsorption de molécules oxygénées.

## 6.2 Perspectives

Les perspectives de ce travail s'organisent autour de deux grands axes, ayant pour trait commun une modélisation de plus en plus représentative de la complexité des objets

étudiés jusqu'à présent.

Le premier axe de recherche concerne la poursuite de la modélisation, à l'échelle moléculaire, des aérosols organiques avec comme objectif de mieux comprendre le rôle qu'ils jouent comme noyaux de condensation des nuages. En se basant sur les travaux préliminaires menés ces dernières années à Besançon, différents types d'aérosols organiques pourront être modélisés par des agrégats de quelques centaines de molécules dont la structure et le comportement dynamique sera étudiée par dynamique moléculaire en fonction de la température et du taux d'humidité. Les molécules envisagées dans ces études seront toutefois plus complexes que celles considérées jusqu'à présent, en considérant des molécules jusqu'à au moins 10 atomes de carbone. Il faudra de plus prendre en compte des mélanges d'espèces différentes (acides mono et dicarboxyliques, molécules linéaires et ramifiées, etc.) de façon à mieux rendre compte de la complexité des aérosols organiques dans l'atmosphère. Nous envisagerons également le cas de la présence d'ions dans ces aérosols tels que les ions sulfates. Puis, nous caractériserons le piégeage de molécules d'eau par ces agrégats, en fonction du taux d'humidité par simulation Monte-Carlo dans l'ensemble grand-canonique. L'objectif principal de ces études sera de déterminer les capacités de piégeage des molécules d'eau en fonction de paramètres chimiques pertinents au sein de l'aérosol, tels que le rapport O:C, la composition chimique du mélange et la présence ou non d'ions. Un autre axe développé en parallèle concernera le vieillissement par oxydation de cet aérosol, en fonction de l'accessibilité des molécules organiques au sein de l'aérosol. En effet, nos simulations par dynamique moléculaire ont clairement montré que la température et le degré d'humidité jouent fortement sur la composition de l'interface gaz-particule et donc sur le contact possible entre les molécules organiques de l'aérosol et les oxydants environnants. Les résultats obtenus dans ces études à l'échelle moléculaire permettront de mieux comprendre l'influence de la phase de l'aérosol sur le processus de formation des nuages qui constitue actuellement une des inconnues majeures dans les modèles standards utilisés pour prévoir les évolutions climatiques à moyen et long terme. Ces travaux se développeront dans le cadre des collaborations existantes avec les collègues hongrois P. Jedlovszky (Budapest, Eger) et M. Szöri (Miskolc), ainsi qu'avec le groupe de C. Toubin au PhLAM (Lille). Des collaborations nouvelles sont par ailleurs en cours de développement, en particulier avec les groupes de J. Delhommelle (University of North Dakota) pour la modélisation des processus de nucléation et de S. Takahama (EPFL, Suisse) pour la modélisation des aérosols mixtes.

Le deuxième axe de recherche concerne la poursuite de la modélisation des particules carbonées issues des phénomènes de combustion. Dans ce cadre, il faudra s'intéresser plus spécifiquement aux processus de vieillissement des suies par oxydation en utilisant des méthodes issues de la chimie quantique. Celles-ci permettront de caractériser les



étapes clés des processus réactionnels, tels que les états de transition et les minimums d'énergie le long de chemins réactionnels, ainsi que les produits des réactions entre réactifs atmosphériques (OH, O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, Cl, etc.) et surfaces carbonées en fonction du type de site d'interaction (site de surface, site de bord, défaut de type lacune atomique). Le piégeage des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sur ces surfaces de suie sera également caractérisé dans la mesure où ceux-ci participent également aux processus de vieillissement des suies après leur émission. En parallèle, des calculs similaires seront menés avec des potentiels réactifs (AIREBO, ReaxFF) afin de tester la fiabilité de ces potentiels classiques pour les systèmes étudiés et ainsi pouvoir, à terme, considérer des systèmes de grande taille dans les simulations. Ces potentiels réactifs pourraient également être utilisés pour reproduire l'aspect fractal des agglomérats de suies dans la mesure où ils permettraient de « souder » de manière réaliste les particules de suie les unes aux autres en prenant en compte les phénomènes d'interpénétration des particules.

Puis l'adsorption de molécules d'eau sur ces surfaces oxydées sera étudiée en fonction de la température, d'abord par dynamique moléculaire *ab initio* afin de prendre en compte d'éventuels processus de dissociation des premières molécules adsorbées, puis par dynamique moléculaire classique et Monte-Carlo grand-canonique afin de simuler les processus d'adsorption à plus grande échelle pouvant donner naissance à une particule de glace ou une gouttelette d'eau. Dans le même temps, des études similaires sur des surfaces de suie non oxydées seront menées à des fins de comparaison. Par ailleurs, il pourrait être intéressant de calculer des isothermes d'adsorption de l'eau sur des agrégats de quelques nanoparticules afin de comparer les influences respectives des pores internes aux particules et des pores formés à la jonction entre ces particules. Une partie de ces travaux seront menés en étroite collaboration avec le groupe de F.-X. Ouf de l'IRSN qui réalise des mesures de sorption d'eau sur des particules de suie représentatives des situations d'incendie.

Enfin, un couplage devra être effectué entre cette partie du travail qui concerne la modélisation de la structure et du vieillissement des particules de suie et un autre axe développé à Besançon qui concerne la modélisation des propriétés électromagnétiques des suies, à partir de leur description atomique, dans le cadre d'une collaboration avec M. Devel (FEMTO-ST, Besançon). Il faut noter que dans cet objectif d'étudier la réponse électromagnétique d'une particule de suie vieillie, il sera nécessaire de disposer de polarisabilités atomiques dynamiques fiables pour des atomes autres que C et H (en particulier O). Une méthode intéressante pour ce genre de calcul est la TD-DFT (*time dependent density functional theory*) qui semble capable de donner accès à ces polarisabilités dynamiques. Une autre approche, basée sur des calculs *ab initio* menés avec le programme Crystal

(*frequency-dependent CPHF method*) semble également en mesure d'apporter ces polarisabilités dynamiques. Indépendamment de cet aspect polarisabilité, il y a également des modifications à apporter au code PDI développé par M. Devel et utilisé pour le calcul des propriétés électromagnétiques des suies, avec en particulier la nécessité d'en améliorer l'efficacité numérique afin de pouvoir étendre les calculs à des systèmes de plus grande taille et ainsi accéder à des grandeurs mesurées expérimentalement, telles que les sections efficaces de diffusion ou les degrés de polarisation. L'objectif final sera ainsi d'obtenir, par une approche de type *bottom-up*, des renseignements permettant d'établir un lien entre la morphologie des suies modélisées et leur réponse optique. Ceci pourrait permettre, en sens inverse, de remonter aux caractéristiques morphologiques d'une suie à partir des mesures optiques réalisées *in situ*. Ces travaux se développeront dans le cadre de collaborations avec M. Rérat (Pau) et J.-C. Rayez (Bordeaux) pour la partie théorique, et les groupes de J.-B. Renard (Orléans), J. Yon (Rouen) et S. E. Sotiris (ETH, Zürich) pour la partie expérimentale.



# Bibliographie

- [1] B. J. Finlayson-Pitts, J. N. Pitts Jr., *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments and Applications*, Academic Press, **2000**, 969 p.
- [2] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, M. J. Rossi, J. Troe, *Atmos. Chem. Phys.* **2004**, *4*, 1461.
- [3] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, M. J. Rossi, J. Troe, *Atmos. Chem. Phys.* **2006**, *6*, 3625.
- [4] J. N. Crowley, M. Ammann, R. A. Cox, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, A. Mellouki, M. J. Rossi, J. Troe, T. J. Wallington, *Atmos. Chem. Phys.* **2010**, *10*, 9059.
- [5] J. Haywood, O. Boucher, *Rev. Geophys.* **2000**, *38*, 513.
- [6] S. Fuzzi, M. O. Andreae, B. J. Huebert, M. Kulmala, T. C. Bonds, M. Boy, S. J. Doherty, A. Guenther, M. Kanakidou, K. Kawamura, V. M. Kerminen, U. Lohmann, L. M. Russel, U. Pöschl, *Atmos. Chem. Phys.* **2006**, *6*, 2017.
- [7] C. I. Davidson, R. F. Phalen, P. A. Solomon, *Aerosol Science and Technology* **2005**, *39*, 737.
- [8] U. Pöschl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7520.
- [9] C. S. Maksymiuk, C. Gayahtri, R. R. Gil, N. M. Donahue, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 7810.
- [10] H. Satsumabayashi, H. Kurita, Y. Yokouchi, H. Ueda, *Atmos. Environ.* **1990**, *24A*, 1443.
- [11] L. M. Russell, R. Bahadur, P. J. Ziemann, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2011**, *108*, 3516.
- [12] H. Bockhorn, A. D'Anna, A. F. Sarofim, H. Wang, *Combustion Generated Fine Carbonaceous Particles*, Proceedings of the International Workshop held in Villa Orlandi, KIT Scientific Publishing, **2007**.
- [13] Z. Krivácsy, A. Hoffer, Z. Sívári, D. Temesi, U. Baltensperger, S. Nyeki, E. Weingartner, S. Kleefeld, S. G. Jennings, *Atmos. Environ.* **2001**, *35*, 6231.
- [14] B. Collignon, Thèse de doctorat, Université de Franche-Comté, **2006**.
- [15] M. Oubal, Thèse de doctorat, Université de Franche-Comté, **2011**.
- [16] F. Moulin, Thèse de doctorat, Université de Franche-Comté, **2007**.
- [17] G. Hantal, Thèse de doctorat, Université de Franche-Comté/ELTE University of Budapest, **2010**.

- [18] C. García Fernández, Thèse de doctorat, Université de Franche-Comté/InSTEC La Habana, **2015**.
- [19] M. Darvas, Thèse de doctorat, Université de Franche-Comté/ELTE University of Budapest, **2012**.
- [20] G. Schill, M. Tolbert, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 6817.
- [21] U. Lohmann, J. Feichter, *Atmos. Chem. Phys.* **2005**, *5*, 715.
- [22] C. Hoose, O. Möhler, *Atmos. Chem. Phys.* **2012**, *12*, 9817.
- [23] J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics: from Air Pollution to Climate Change*, 3<sup>e</sup> éd., John Wiley & Sons, **2016**, 1120 p.
- [24] O. Boucher, *Aérosols atmosphériques : propriétés et impacts climatiques*, Springer Verlag, **2012**, 248 p.
- [25] U. Baltensperger, C. Clement, I. Colbeck, M. Furger, I. Grgić, A. Laaksonen, M. Lazardis, K. Lehtinen, R. MacKenzie, D. Topping, J. Turner, *Environmental Chemistry of Aerosols*, (éd. : I. Colbeck), Blackwell Publishing, **1989**, 255 p.
- [26] X. Tie, S. Madronich, S. Walters, D. P. Edwards, P. Ginoux, N. Mahowald, R. Y. Zhang, C. Lou, G. Brasseur, *J. Geophys. Res.* **2005**, *110*, D03204.
- [27] S. D. Adar, P. A. Filigrana, N. Clements, J. L. Peel, *Curr. Environ. Health Rep.* **2014**, *1* (3), 258.
- [28] IPCC, *Historical Overview of Climate Change*, Climate Change 2007: The Physical Science Basis, Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, (éds. : S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. B. Averyt, M. Tignor, H. L. Miller), **2007**.
- [29] IPCC, *Summary for Policymakers*, Climate Change 2013: The Physical Science Basis, Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, (éds. : T. F. Stocker, D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S. K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex, P. M. Midgley), **2013**.
- [30] M. O. Andreae, D. Rosenfeld, *Earth Sci. Rev.* **2008**, *89*, 13.
- [31] K. Tsigaridis, M. Krol, F. J. Dentener, Y. Balkanski, J. Lathière, S. Metzger, D. A. Hauglustaine, M. Kanakidou, *Atmos. Chem. Phys.* **2006**, *6*, 5143.
- [32] IPCC, *Couplings Between Changes in the Climate System and Biogeochemistry*, Climate Change 2007: The Physical Science Basis, Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, (éds. : S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. B. Averyt, M. Tignor, H. L. Miller), **2007**.
- [33] IPCC, *Changes in Atmospheric Constituents and Radiative Forcing*, Climate Change 2007: The Physical Science Basis, Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, (éds. : S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. B. Averyt, M. Tignor, H. L. Miller), **2007**.
- [34] S. Twomey, *Atmos. Environ.* **1974**, *8*, 1251.

- [35] B. A. Albrecht, *Science* **1989**, *245*, 1227.
- [36] K. S. Carslaw, O. Boucher, D. V. Spracklen, G. W. Mann, J. G. L. Rae, S. Woodward, M. Kulmala, *Atmos. Chem. Phys.* **2010**, *10*, 1701.
- [37] R. Koppmann et al., *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*, (éd. : R. Koppmann), Blackwell Publishing, **2007**, 500 p.
- [38] M. Kanakidou, J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, I. Barnes, F. J. Dentener, M. C. Facchini, R. Van Dingenen, B. Ervens, A. Nenes, C. J. Nielsen, E. Swietlicki, J. P. Putaud, Y. Balkanski, S. Fuzzi, J. Horth, G. K. Moortgat, R. Winterhalter, C. E. L. Myhre, K. Tsigaridis, E. Vignati, E. G. Stephanou, J. Wilson, *Atmos. Chem. Phys.* **2005**, *5*, 1053.
- [39] J. L. Jimenez, M. R. Canagaratna, N. M. Donahue, A. S. H. Prévôt, Q. Zhang, J. H. Kroll, P. F. DeCarlo, J. D. Allan, H. Coe, N. L. Ng, A. C. Aiken, K. S. Docherty, I. M. Ulbrich, A. P. Grieshop, A. L. Robinson, J. Duplissy, J. D. Smith, K. R. Wilson, V. A. Lanz, C. Hueglin, Y. L. Sun, J. Tian, A. Laaksonen, T. Raatikainen, J. Rautiainen, P. Vaattovaara, M. Ehn, M. Kulmala, J. M. Tomlinson, D. R. Collins, M. J. Cubison, E. J. Dunlea, J. A. Huffman, T. B. Onasch, M. R. Alfarra, P. I. Williams, K. Bower, Y. Kondo, J. Schneider, F. Drewnick, S. Borrmann, S. Weimer, K. Demerjian, D. Salcedo, L. Cottrell, R. Griffin, A. Takami, T. Miyoshi, S. Hatakeyama, A. Shimono, J. Y. Sun, Y. M. Zhang, K. Dzepina, J. R. Kimmel, D. Sueper, J. T. Jayne, S. C. Herndon, A. M. Trimborn, L. R. Williams, E. C. Wood, A. M. Middlebrook, C. E. Kolb, U. Baltensperger, D. R. Worsnop, *Science* **2009**, *326*, 1525.
- [40] C. Tomasi, S. Fuzzi, A. Kokhanovsky et al., *Atmospheric Aerosols: Life Cycles and Effects on Air Quality and Climate*, (éds. : C. Tomasi, S. Fuzzi, A. Kokhanovsky), Wiley-VCH, **2017**, 680 p.
- [41] M. Kulmala, H. Vehkamäki, T. Petäjä, M. Dal Maso, A. Lauri, V. M. Kerminen, W. Birmili, P. H. McMurry, *J. Aerosol Sci.* **2004**, *35*, 143.
- [42] I. K. Ortega, N. M. Donahue, T. Kurtén, M. Kulmala, C. Focsa, H. Vehkamäki, *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120* (9), 1452.
- [43] J. H. Kroll, J. H. Seinfeld, *Atmos. Environ.* **2008**, *42*, 3593.
- [44] M. Hallquist, J. C. Wenger, U. Baltensperger, Y. Rudich, D. Simpson, M. Claeys, J. Dommen, N. M. Donahue, C. George, A. H. Goldstein, J. F. Hamilton, H. Herrmann, T. Hoffmann, Y. Iinuma, M. Jang, M. E. Jenkin, J. L. Jimenez, A. Kiendler-Scharr, W. Maenhaut, G. McFiggans, T. F. Mentel, A. Monod, A. S. H. Prévôt, J. H. Seinfeld, J. D. Surratt, R. Szmigielski, J. Wildt, *Atmos. Chem. Phys.* **2009**, *9*, 5155.
- [45] B. J. Finlayson-Pitts, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 7760.
- [46] Y. Liu, A. Monod, T. Tritscher, A. P. Praplan, P. F. DeCarlo, B. Temime-Roussel, E. Quivet, N. Marchand, J. Dommen, U. Baltensperger, *Atmos. Chem. Phys.* **2012**, *12*, 5879.
- [47] K. E. Daumit, A. J. Carrasquillo, J. F. Hunter, J. H. Kroll, *Atmos. Chem. Phys.* **2014**, *14*, 10773.

- [48] L. Brégonzio-Rozier, C. Giorio, F. Siekmann, E. Pangui, S. B. Morales, B. Temime-Roussel, A. Gratien, V. Michoud, M. Cazaunau, H. L. DeWitt, A. Tapparo, A. Monod, J.-F. Doussin, *Atmos. Chem. Phys.* **2016**, *16*, 1747.
- [49] M. O. Andreae, A. Gelencsér, *Atmos. Chem. Phys.* **2006**, *6*, 3131.
- [50] J. Sun, P. A. Ariya, *Atmos. Environ.* **2006**, *40*, 795.
- [51] J. Wang, Y.-N. Lee, P. H. Daum, J. Jayne, M. L. Alexander, *Atmos. Chem. Phys.* **2008**, *8*, 6325.
- [52] X. Liu, J. Wang, *Environ. Res. Lett.* **2010**, *5*, 044010.
- [53] M. D. Petters, S. M. Kreidenweis, P. J. Ziemann, *Geosci. Model Dev.* **2016**, *9*, 111.
- [54] A. Marsh, R. E. H. Miles, G. Rovelli, A. G. Cowling, L. Nandy, C. S. Dutcher, J. P. Reid, *Atmos. Chem. Phys.* **2017**, *17*, 5583.
- [55] M. D. Petters, S. M. Kreidenweis, *Atmos. Chem. Phys.* **2007**, *7*, 1961.
- [56] M. Song, C. Marcolli, U. K. Krieger, D. M. Lienhard, T. Peter, *Faraday Discuss.* **2013**, *165*, 289.
- [57] A. Pajunoja, A. T. Lambe, J. Hakala, N. Rastak, M. J. Cummings, J. F. Brogan, L. Hao, M. Paramonov, J. Hong, N. L. Prisle, J. Malila, S. Romakkaniemi, K. E. J. Lehtinen, A. Laaksonen, M. Kulmala, P. Massoli, T. B. Onasch, N. M. Donahue, I. Riipinen, P. Davidovits, D. R. Worsnop, T. Petäjä, A. Virtanen, *Geophys. Res. Lett.* **2015**, *42*, 3063.
- [58] X. Ma, P. Chakraborty, B. J. Henz, M. R. Zachariah, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 9374.
- [59] L. Sun, T. Hede, Y. Tu, C. Leck, H. Ågren, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 10746.
- [60] X. Li, T. Hede, Y. Tu, C. Leck, H. Ågren, *Tellus B* **2013**, *65*, 20476.
- [61] J. Lovrić, D. Duflot, M. Monnerville, C. Toubin, S. Briquez, *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120* (51), 10141.
- [62] K. S. Karadima, V. G. Mavrantzas, S. N. Pandis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 16681.
- [63] J. Julin, P. M. Winkler, N. M. Donahue, P. E. Wagner, I. Riipinen, *Environ. Sci. Technol.* **2014**, *48*, 12083.
- [64] T. Hede, X. Li, C. Leck, Y. Tu, H. Ågren, *Atmos. Chem. Phys.* **2011**, *11*, 6549.
- [65] M. Darvas, S. Picaud, P. Jedlovszky, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 19830.
- [66] M. Darvas, S. Picaud, P. Jedlovszky, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 10942.
- [67] D. Vardanega, S. Picaud, *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 104701.
- [68] A. Virtanen, J. Joutsensaari, T. Koop, J. Kannosto, P. Yli-Pirilä, J. Leskinen, J. M. M. and J. K. Holopainen, U. Pöschl, M. Kulmala, D. R. Worsnop, A. Laaksonen, *Nature* **2010**, *467*, 824.
- [69] B. J. Murray, T. W. Wilson, S. Dobbie, Z. Cui, S. M. Al-Jumur, O. Möhler, M. Schnaiter, R. Wagner, S. Benz, M. Nieamand, H. Saathoff, V. Ebert, S. Wagner, B. Kärcher, *Nat. Geosci.* **2010**, *3*, 233.

- [70] A. P. Bateman, A. K. Bertram, S. T. Martin, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *119*, 4386.
- [71] N. E. Rothfuss, M. D. Petters, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 6532.
- [72] T. C. Bond, S. J. Doherty, D. W. Fahey, P. M. Forster, T. Berntsen, B. J. DeAngelo, M. G. Flanner, S. Ghan, B. Kärcher, D. Koch, S. Kinne, Y. Kondo, P. K. Quinn, M. C. Sarofim, M. G. Schultz, M. Schulz, C. Venkataraman, H. Zhang, S. Zhang, N. Bellouin, S. K. Guttikunda, P. K. Hopke, M. Z. Jacobson, J. W. Kaiser, Z. Klimont, U. Lohmann, J. P. Schwarz, D. Shindell, T. Storelvmo, S. G. Warren, C. S. Zender, *J. Geophys. Res. Atmos.* **2013**, *118*, 5380.
- [73] O. B. Popovitcheva, N. M. Persiantseva, M. E. Trukhin, G. B. Rulev, N. K. Shonija, Y. Y. Buriko, A. M. Starik, B. Demirdjian, D. Ferry, J. Suzanne, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 4421.
- [74] S. R. Forrest, T. A. Witten Jr., *J. Phys. A: Math. Gen.* **1979**, *12* (5), L109.
- [75] B. Demirdjian, D. Ferry, J. Suzanne, O. B. Popovitcheva, N. M. Persiantseva, N. K. Shonija, *J. Atmos. Chem.* **2007**, *56*, 83.
- [76] R. L. Vander Wal, A. J. Tomasek, *Combust. Flame* **2003**, *134*, 1.
- [77] C. Han, Y. Liu, J. Ma, H. Hea, *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 084507.
- [78] O. B. Popovitcheva, E. D. Kireeva, S. Steiner, B. Rothen-Rutishauser, N. M. Persiantseva, M. A. Timofeev, N. K. Shonija, P. Comte, J. Czerwinski, *Aerosol Air Qual. Res.* **2014**, *14*, 1392.
- [79] R. L. Vander Wal, A. Strzelec, T. J. Toops, C. S. Daw, C. L. Genzale, *Fuel* **2013**, *113*, 522.
- [80] P. Parent, C. Laffon, I. Marhaba, D. Ferry, T. Z. Regier, I. K. Ortega, B. Chazallon, Y. Carpentier, C. Focsa, *Carbon* **2016**, *101*, 86.
- [81] H. Xue, A. F. Khalizov, L. Wang, J. Zheng, R. Zhang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 7869.
- [82] C. Qiu, F. Khalizov, R. Zhang, *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 9464.
- [83] R. L. Vander Wal, V. M. Bryg, C.-H. Huang, *Combust. Flame* **2014**, *161*, 602.
- [84] M. W. Christensen, G. L. Stephens, *J. Geophys. Res.* **2011**, *116*, 2156.
- [85] Y. C. Chen, M. W. Christensen, L. Xue, A. Sorooshian, G. L. Stephens, R. M. Rasmussen, J. H. Seinfeld, *Atmos. Chem. Phys.* **2012**, *12*, 8223.
- [86] F.-X. Ouf, Habilitation à diriger des recherches, Université de Rouen, **2016**.
- [87] K. M. Butler, G. W. Mulholland, *Fire Technol.* **2004**, *40*, 149.
- [88] D. J. Lary, D. E. Shallcross, R. Toumi, *J. Geophys. Res.* **1999**, *104* (D13), 15, 929.
- [89] A. Giordana, A. Maranzana, G. Ghigo, M. Causà, G. Tonachini, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 470.
- [90] D. E. Edwards, D. Y. Zubarev, W. A. Lester Jr., M. Frenklach, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 8606.
- [91] N. P. Levitt, R. Zhang, H. Xue, J. Chen, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 4804.
- [92] W. Esteve, H. Budzinski, E. Villenave, *Atmos. Environ.* **2006**, *40* (2), 201.



- [93] S. Gross, A. K. Bertram, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112* (14), 3104.
- [94] O. B. Popovicheva, N. M. Persiantseva, E. E. Lukhovitskaya, N. K. Shonija, N. A. Zubareva, B. Demirdjian, D. Ferry, J. Suzanne, *Geophys. Res. Lett.* **2004**, *31*, L11104.
- [95] K. A. Koehler, P. J. DeMott, S. M. Kreidenweis, O. B. Popovicheva, M. D. Petters, C. M. Carrico, E. D. Kireeva, T. D. Khokhlova, N. K. Shonija, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 7906.
- [96] L. F. Velasco, D. Snoeck, A. Mignon, L. Misseeuw, C. O. Ania, S. van Vlierberghe, P. Dubruel, N. de Belie, P. Lodewyckx, *Carbon* **2016**, *106*, 284.
- [97] J.-L. Li, K. N. Kudin, M. J. McAllister, R. K. Prud'homme, I. A. Aksay, R. Car, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 176101.
- [98] H. C. Schniepp, J.-L. Li, M. J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D. H. Adamson, R. K. Prud'homme, R. Car, D. A. Saville, I. A. Aksay, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (17), 8535.
- [99] G. Gigho, A. Maranzana, G. Tonachini, C. M. Zicovich-Wilson, M. Causà, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 3215.
- [100] A. Allouche, Y. Ferro, *Carbon* **2006**, *44* (15), 3320.
- [101] A. Rodríguez Fortea, M. Iannuzzi, M. Parrinello, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 3477.
- [102] A. Rodríguez Fortea, M. Iannuzzi, M. Parrinello, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 2251.
- [103] A. Rodríguez Fortea, M. Iannuzzi, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 19642.
- [104] B. Sanyal, O. Eriksson, U. Jansson, H. Grennberg, *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 113409.
- [105] P. Cabrera Sanfelix, G. R. Darling, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (49), 18258.
- [106] Y. I. Tarasevich, E. V. Aksenenko, S. V. Bondarenko, A. I. Zhukova, *Theoretical and Experimental Chemistry* **2007**, *43* (3), 191.
- [107] Y. I. Tarasevich, E. V. Aksenenko, A. I. Zhukova, S. V. Bondarenko, *Colloid Journal* **2008**, *70* (4), 478.
- [108] M. Rubeš, P. Nachtigall, J. Vondrášek, O. Bludský, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (19), 8412.
- [109] G. R. Jenness, K. D. Jordan, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (23), 10242.
- [110] L. Lupi, N. Kastelowitz, V. Molinero, *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 18C508.
- [111] C. L. McCallum, T. J. Bandosz, S. C. McGrother, E. A. Müller, K. E. Gubbins, *Langmuir* **1999**, *15*, 533.
- [112] G. R. Birkett, D. D. Do, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 5735.
- [113] N. Komklian, R. Kaewmanee, S. Saimoey, S. Intarayothya, D. D. Do, D. Nicholson, *Carbon* **2016**, *99*, 361.
- [114] V. T. Nguyen, D. D. Do, D. Nicholson, *Carbon* **2014**, *66*, 629.
- [115] M. Jorge, C. Schumacher, N. A. Seaton, *Langmuir* **2002**, *18* (24), 9296.
- [116] A. Wongkoblaph, D. D. Do, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 13949.

- [117] S. Hamad, J. A. Mejias, S. Lago, S. Picaud, P. N. M. Hoang, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 5405.
- [118] B. Collignon, P. N. M. Hoang, S. Picaud, J.-C. Rayez, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *406*, 431.
- [119] B. Collignon, P. Hoang, S. Picaud, J. Rayez, *Comp. Lett.* **2005**, *1*, 277.
- [120] M. Oubal, S. Picaud, M.-T. Rayez, J.-C. Rayez, *Carbon* **2010**, *48*, 1570.
- [121] M. Oubal, S. Picaud, M.-T. Rayez, J.-C. Rayez, *Surface Science* **2010**, *604*, 1666.
- [122] M. Oubal, S. Picaud, M.-T. Rayez, J.-C. Rayez, *Chem. Phys. Chem.* **2010**, *11*, 4088.
- [123] M. Oubal, S. Picaud, M.-T. Rayez, J.-C. Rayez, *Comput. Theor. Chem.* **2012**, *990*, 159.
- [124] M. Oubal, S. Picaud, M.-T. Rayez, J.-C. Rayez, *Comput. Theor. Chem.* **2013**, *1016*, 22.
- [125] C. García Fernández, S. Picaud, M.-T. Rayez, J.-C. Rayez, J. Rubayo Soneira, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 1443.
- [126] F. Moulin, S. Picaud, P. N. M. Hoang, L. B. Pártay, P. Jedlovszky, *Molecular Simulation* **2006**, *32*, 487.
- [127] F. Moulin, S. Picaud, P. N. M. Hoang, P. Jedlovszky, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 164719.
- [128] F. Moulin, S. Picaud, P. N. M. Hoang, L. B. Pártay, P. Jedlovszky, *Comp. Lett.* **2008**, *4*, 105.
- [129] S. Picaud, P. N. M. Hoang, S. Hamad, J. A. Mejias, S. Lago, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 5410.
- [130] S. Picaud, B. Collignon, P. N. M. Hoang, J.-C. Rayez, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 8398.
- [131] S. Picaud, B. Collignon, P. N. M. Hoang, J.-C. Rayez, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6998.
- [132] M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press, **1987**, 385 p.
- [133] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, 2<sup>e</sup> éd., John Wiley & Sons, **2004**, 596 p.
- [134] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 2<sup>e</sup> éd., John Wiley & Sons, **2007**, 599 p.
- [135] T. Darden, D. York, L. Pedersen, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 10089.
- [136] R. W. Hockney, S. P. Goel, J. Eastwood, *J. Comp. Phys.* **1974**, *14*, 148.
- [137] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, J. R. Haak, *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 3684.
- [138] S. Nosé, *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 511.
- [139] W. G. Hoover, *Phys. Rev. A* **1985**, *31*, 1695.
- [140] G. Bussi, D. Donadio, M. Parrinello, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 14101.
- [141] N. A. Metropolis, A. W. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 1087.

- [142] G. E. Norman, V. S. Filinov, *High Temp. (USSR)* **1969**, 7, 216.
- [143] M. Mezei, *Molec. Phys.* **1980**, 40, 901.
- [144] S. J. Stuart, *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 6472.
- [145] A. C. T. van Duin, d. F. L. S. Dasgupta a, W. A. Goddard, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 9396.
- [146] K. Chenoweth, A. C. T. van Duin, W. A. Goddard, *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 1040.
- [147] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, M. L. Klein, *J. Chem. Phys.* **1983**, 79, 926.
- [148] M. W. Mahoney, W. L. Jorgensen, *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 8910.
- [149] C. Vega, J. L. F. Abascal, *J. Chem. Phys.* **2005**, 123, 144504.
- [150] R. G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, **1989**, 333 p.
- [151] D. Marx, J. Hutter, *Ab Initio Molecular Dynamics: Basic Theory and Advanced Methods*, Cambridge University Press, **2009**, 333 p.
- [152] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **1951**, 23, 69.
- [153] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4899.
- [154] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3902.
- [155] J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.* **1989**, 10, 209 and 221.
- [156] C. D. Sherrill, H. F. Schaefer, *Adv. Quant. Chem.* **1999**, 34, 143.
- [157] R. J. Bartlett, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 1697.
- [158] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, 46, 618.
- [159] G. Berthier, *Comptes-rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences* **1954**, 238, 91.
- [160] J. A. Pople, R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.* **1954**, 22 (3), 571.
- [161] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **1960**, 32 (2), 179.
- [162] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **2014**, 140, 18A301.
- [163] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, 136, 864.
- [164] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, 140, 1133.
- [165] C. R. Jacob, M. Reiher, *Int. J. Quant. Chem.* **2012**, 112, 3661.
- [166] J. P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **1981**, 23, 5048.
- [167] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865.
- [168] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 1396.
- [169] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- [170] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
- [171] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 11623.

- [172] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Account.* **2006**, *120*, 215.
- [173] J. D. Chai, M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 84106.
- [174] J. Klimeš, A. Michaelides, *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 120901.
- [175] S. Grimme, *J. Comp. Chem.* **2006**, *27*, 1787.
- [176] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 246401.
- [177] W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257.
- [178] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650.
- [179] T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
- [180] R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr., R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796.
- [181] T. H. Dunning Jr., K. A. Peterson, A. K. Wilson, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 9244.
- [182] F. B. van Duijneveldt, J. G. C. M. van Duijneveldt-van de Rijdt, J. H. van Lenthe, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1873.
- [183] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17953.
- [184] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758.
- [185] C. L. Heald, J. H. Kroll, J. L. Jimenez, K. S. Docherty, P. F. DeCarlo, A. C. Aiken, Q. Chen, S. T. Martin, D. K. Farmer, P. Artaxo, *Geophys. Res. Lett.* **2010**, *37*, L08803.
- [186] H. J. C. Berendsen, D. van der Spoel, R. van Drunen, *Comp. Phys. Comm.* **1995**, *91*, 43.
- [187] E. Lindahl, B. Hess, D. van der Spoel, *J. Mol. Mod.* **2001**, *7*, 306.
- [188] D. van der Spoel, E. Lindahl, B. Hess, G. Groenhof, A. E. Mark, H. J. C. Berendsen, *J. Comp. Chem.* **2005**, *26*, 1701.
- [189] B. Hess, C. Kutzner, D. van der Spoel, E. Lindahl, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4* (3), 435.
- [190] S. Pronk, S. Páll, R. Schulz et al., *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4* (3), 435.
- [191] B. Hess, D. van der Spoel, E. Lindahl et al., GROMACS User Manual Version 5.0.4, [www.gromacs.org](http://www.gromacs.org), **2014**.
- [192] B. Radola, S. Picaud, D. Vardanega, P. Jedlovsky, *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 15662.
- [193] A. K. Malde, L. Zuo, M. Breeze, M. Stroet, D. Poger, P. C. Nair, C. Oostenbrink, A. E. Mark, *J. Chem. Th. Comp.* **2011**, *7* (12), 4026.
- [194] W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, J. Tirado-Rives, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11225.
- [195] J. M. Briggs, T. B. Nguyen, W. L. Jorgensen, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 3315.
- [196] M. Gademann, D. Vollmar, R. Signorell, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 4535.
- [197] C. M. Johnson, E. Tyrode, S. Baldelli, M. W. Rutland, C. Leygraf, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 321.
- [198] E. Tyrode, C. M. Johnson, S. Baldelli, C. Leygraf, M. W. Rutland, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 329.

- [199] J. H. Kroll, N. M. Donahue, J. L. Jimenez, S. H. Kessler, M. R. Canagaratna, K. R. Wilson, K. E. Altieri, L. R. Mazzoleni, A. S. Wozniak, H. Bluhm, E. R. Mysak, J. D. Smith, C. E. Kolb, D. R. Worsnop, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 133.
- [200] M. Löflund, A. Kasper-Giebl, B. Schuster, H. Giebl, R. Hitzenberger, H. Puxbaum, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 7906.
- [201] B. Radola, S. Picaud, D. Vardanega, P. Jedlovszky, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 13863.
- [202] J. L. F. Abascal, C. Vega, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 234505.
- [203] C. Vega, J. L. F. Abascal, M. M. Conde, J. L. Aragones, *Faraday Discuss.* **2009**, *141*, 251.
- [204] P. Jedlovszky, L. Turi, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 2662.
- [205] P. Jedlovszky, L. Turi, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 3796.
- [206] L. B. Pártay, G. Hantal, P. Jedlovszky, A. Vincze, G. Horvai, *J. Comput. Chem.* **2007**, *29*, 945.
- [207] J. A. Harvey, S. M. Auerbach, *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 7609.
- [208] Q. Sun, J. A. Harvey, K. V. Greco, S. M. Auerbach, *J. Phys. Chem. B* **2016**, *120*, 10411.
- [209] T. A. Crisp, B. M. Lerner, E. J. Williams, P. K. Quinn, T. S. Bates, T. H. Bertram, *J. Geophys. Res. Atmos.* **2014**, *119*, 6897.
- [210] M. Riva, R. M. Healy, P. M. Flaud, E. Perraudin, J. C. Wenger, E. Villenave., *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 3535.
- [211] M. Riva, R. M. Healy, P. M. Flaud, E. Perraudin, J. C. Wenger, E. Villenave, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 11170.
- [212] J. P. Stone, R. N. Hazlett, J. E. Johnson, H. W. Carhart, *J. Fire Flammabil.* **1973**, *4*, 42.
- [213] V. M. Mocho, F.-X. Ouf, *Nucl. Eng. Des.* **2011**, *241*, 1785.
- [214] F.-X. Ouf, V. M. Mocho, S. Pontreau, Z. Wang, D. Ferry, J. Yon, *Aerosol Sci.* **2014**, *48*, 939.
- [215] F.-X. Ouf, V. M. Mocho, S. Pontreau, Z. Wang, D. Ferry, J. Yon, *J. Hazard. Mater.* **2015**, *283*, 340.
- [216] M.-L. Tsao, C. M. Hadad, M. S. Platz, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8390.
- [217] H. Şahin, S. Ciraci, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 24075.
- [218] C. García Fernández, B. Radola, L. Martin-Gondre, S. Picaud, M.-T. Rayez, J.-C. Rayez, F.-X. Ouf, J. Rubayo Soneira, *Chem. Phys.* **2017**, *483–484*, 46.
- [219] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 558.
- [220] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 14251.
- [221] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mat. Sci.* **1996**, *6*, 15.
- [222] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169.
- [223] G. Kresse, M. Marsman, J. Furthmüller, VASP the Guide, [www.vasp.at](http://www.vasp.at), **2014**.
- [224] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188.

- [225] H. Tachikawa, H. Kawabata, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 7603.
- [226] L. Banhart, J. Kotakoski, A. V. Krasheninnikov, *ACS Nano* **2011**, *5* (1), 26.
- [227] A. Santana, A. M. Popov, E. Bichoutskaia., *Chem. Phys. Lett.* **2013**, *557*, 80.
- [228] W. C. Tian, W. H. Li, W. B. Lu, X. H. Liu., *Micromachines* **2017**, *8*, 163.
- [229] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al., Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, [www.gaussian.com](http://www.gaussian.com), **2016**.
- [230] AMPAC 10, © 1992–2004 Semichem, Inc. PO Box 1649, Shawnee, KS 66222.
- [231] D. A. Liotard, *Int. J. Quant. Chem.* **1992**, *44*, 723.
- [232] G. Henkelman, B. P. Uberuaga, H. Jónsson, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9901.
- [233] G. Henkelman, H. Jónsson, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9978.
- [234] P. Maragakis, S. A. Andreev, Y. Brumer, D. R. Reichman, E. Kaxiras, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 4651.
- [235] D. R. Alfonso, K. D. Jordan, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 990.
- [236] S. A. Trygubenko, D. J. Wales, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 2082.
- [237] L. Xie, H. Liu, W. Yang, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 8039.
- [238] I. F. Galván, M. J. Field, *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 139.
- [239] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23* (10), 1833.
- [240] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23* (10), 1841.
- [241] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23* (12), 2338.
- [242] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23* (12), 2343.
- [243] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735.
- [244] A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 1736.
- [245] J. E. Carpenter, F. Weinhold, *J. Mol. Struct.* **1988**, *46*, 41.
- [246] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
- [247] S. J. Suresh, V. M. Naik, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9727.



**Titre :** Modélisation à l'échelle moléculaire des aérosols carbonés dans la troposphère

**Mots-clés :** dynamique moléculaire, DFT, AIMD, aérosol organique, suie, eau, chlore

**Résumé :** Dans ce travail de thèse, des méthodes de simulation numérique ont été utilisées afin de modéliser, à l'échelle moléculaire, l'interaction entre des aérosols carbonés et diverses molécules de l'atmosphère. L'objectif était de caractériser les propriétés physico-chimiques de ces aérosols, qui jouent un rôle majeur dans le climat, en particulier via leur capacité à former des noyaux de condensation pour les molécules d'eau. En premier lieu, les techniques de la dynamique moléculaire ont été appliquées à la détermination de l'organisation d'agrégats d'acide carboxylique sur lesquels sont adsorbées des molécules d'eau. Les résultats montrent une influence à la fois de la température, du taux d'humidité et du type d'acide considéré sur le comportement glo-

bal des agrégats. Par contre, il a été montré qu'un mélange binaire d'acides n'a que peu d'influence sur ce comportement. En second lieu, des techniques de simulation moléculaires quantiques, à la fois statiques et dynamiques, ont été appliquées à l'étude de la chloration de surfaces de suie, modélisées par de grands HAP, ainsi qu'à la caractérisation de leur affinité pour les molécules d'eau. Les résultats ont montré une forte propension de Cl, Cl<sub>2</sub> et HCl à former des HAP chlorés à la faveur de la présence de défauts structurels. Ces structures chlorées présentent une forte hydrophilicité, ce qui pourrait expliquer la nature fortement hygroscopique de suies émises lors d'incendies industriels.

**Title:** Modeling at a Molecular Scale of Carbonaceous Aerosols in the Troposphere

**Keywords:** molecular dynamics, DFT, AIMD, organic aerosol, soot, water, chlorine

**Abstract:** In this PhD work, molecular simulation methods have been used in order to model, at the molecular scale, the interaction between carbonaceous aerosols and various atmospheric species. The aim was to characterize the physico-chemical properties of these aerosols, which play a major role in climate forcing, in particular through their ability to act as cloud condensation nuclei. First, molecular dynamics techniques have been applied to determine the structure of carboxylic acid aggregates on which water molecules are adsorbed. The results of our simulations show an influence of the temperature, of the humidity and of the type of carboxylic acid considered on the

global behavior of the aggregates. By contrast, a mixture of different types of acid molecules has no influence on this behavior. Secondly, quantum molecular simulation techniques have been applied to study the chlorination of soot surfaces, modeled by large PAHs, and their behavior with respect to water molecules adsorption. The results show a strong propensity of Cl, Cl<sub>2</sub> and HCl species to form chlorinated PAHs thanks to the presence of structural defects. These chlorinated structures show a strong hydrophilicity, which may explain the strong hygroscopic nature of soots emitted by industrial fires.